



# Estructuras Disipativas en Catálisis Heterogénea: Estudios Experimentales y Simulaciones para la Oxidación de Amoníaco sobre Superficies Monocristalinas de Pt <sup>1</sup>

Director: Prof. José Luis Vicente (FCE–Universidad Nac. de La Plata)  
Co-Director: Prof. Ronald Imbihl (PCI–Universität Hannover–Alemania)

---

Lic. Matías Rafti <sup>2</sup>

24 de abril de 2007

<sup>1</sup>Trabajo de Tesis para optar por el grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (FCE–UNLP).

<sup>2</sup>[mrafti@quimica.unlp.edu.ar](mailto:mrafti@quimica.unlp.edu.ar). INIFTA, Dpto. de Química, FCE–UNLP, Diag. 113 y 64, CC 16 suc. 4, (1900) La Plata, República Argentina. Texto producido con L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X.



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>XI</b>
<b>Abstract</b>	<b>XIII</b>
<b>Prólogo</b>	<b>XV</b>
<b>1. Introducción General</b>	<b>1</b>
1.1. Estructuras disipativas . . . . .	1
1.1.1. Convección térmica . . . . .	1
1.1.2. Problemas análogos en química . . . . .	4
1.2. Autocatálisis y oscilaciones químicas . . . . .	4
1.2.1. Crecimiento autocatalítico . . . . .	5
1.2.2. Reacciones consecutivas con autocatálisis . . . . .	6
1.2.3. Origen de las oscilaciones cinéticas . . . . .	8
1.3. Sistemas extendidos en el espacio . . . . .	11
1.3.1. Medios Biestables, Oscilatorios y Excitables . . . . .	12
1.3.2. Ecuaciones de reacción–difusión . . . . .	13
1.4. Control en medios activos distribuidos . . . . .	14
1.4.1. Variables lentas y rápidas . . . . .	14
1.4.2. Control y comportamiento cooperativo . . . . .	15
1.5. Catálisis heterogénea . . . . .	16
1.5.1. Ultra Alto Vacío y oscilaciones . . . . .	16
<b>I Fundamentos</b>	<b>19</b>
<b>2. Fundamentos Experimentales</b>	<b>21</b>
2.1. Introducción . . . . .	21
2.2. Cámara de Vacío . . . . .	24
2.3. Principios sobre técnicas y equipos utilizados . . . . .	25
2.3.1. Bombas . . . . .	25
2.3.2. Manómetros . . . . .	29
2.3.3. Medidas con QMS: TPR y TPD . . . . .	29
2.3.4. Medida de la función trabajo . . . . .	32
2.3.5. LEED y AES . . . . .	38
2.4. Sobre la muestra de Pt(100) . . . . .	39

<b>3. Fundamentos teóricos sobre técnicas de simulación</b>	<b>43</b>
3.1. Introducción	43
3.2. Integración numérica	44
3.2.1. Sistemas y ecuaciones	44
3.2.2. Resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias	45
3.2.3. Problema de valores iniciales	46
3.2.4. Esquemas lineales de pasos múltiples (ELPM)	47
3.2.5. Consistencia y Precisión	48
3.2.6. Estabilidad	50
3.2.7. Convergencia	50
3.2.8. Dureza ("stiffness")	51
3.3. Métodos Monte Carlo	51
3.3.1. Modelo de Gas Reticular	52
3.3.2. Método MC Cinético	52
3.3.3. Tiempo MC	54
<b>II Simulaciones para NO + NH<sub>3</sub> / Pt(100)</b>	<b>55</b>
<b>4. Reducción adiabática de variables rápidas</b>	<b>57</b>
4.1. Generalidades	57
4.1.1. La superficie de Pt(100)	58
4.1.2. Observaciones en NO + NH <sub>3</sub> sobre Pt(100)	58
4.2. Mecanismo LFI	61
4.2.1. Pasos elementales	62
4.2.2. Ecuaciones cinéticas y parámetros	63
4.3. Eliminación Adiabática	66
4.3.1. Integración numérica y análisis de sistema restringido (ASR)	66
4.3.2. Reducción Adiabática Implícita y Explícita	68
4.3.3. Histéresis y Dependencia con la temperatura	73
4.4. Conclusiones	74
<b>5. Simulaciones 1D: formación de islas</b>	<b>77</b>
5.1. Introducción	77
5.2. Generalidades	78
5.2.1. Experimentos PEEM	78
5.2.2. Formación de Islas	80
5.3. Modelado del sistema	80
5.3.1. Ecuaciones y resultados previos	80
5.3.2. Presentación de las simulaciones 1-D	81
5.4. Simulaciones 1-D	82
5.4.1. Modificaciones al sistema de R-D	82
5.4.2. Constantes y parámetros utilizados	84
5.4.3. Integración Numérica	86
5.5. Resultados	86
5.5.1. Introducción de los defectos superficiales	86

5.5.2. Perturbaciones Temporales . . . . .	87
5.5.3. Orbitas Periódicas . . . . .	88
5.5.4. Perturbaciones permanentes . . . . .	89
5.6. Conclusiones . . . . .	91
<b>6. Simulaciones Monte Carlo</b>	<b>93</b>
6.1. Introducción . . . . .	93
6.2. Descripción del modelo Monte Carlo . . . . .	94
6.2.1. Aproximaciones generales . . . . .	94
6.2.2. Reglas para los pasos elementales . . . . .	95
6.3. Parámetros utilizados . . . . .	96
6.4. Algoritmo utilizado . . . . .	97
6.5. Resultados y discusión . . . . .	98
6.5.1. Simulaciones incluyendo $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ . . . . .	98
6.5.2. Simulaciones sin $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ . . . . .	100
6.6. Conclusiones . . . . .	103
<b>7. Resumen y Conclusiones de la Parte II</b>	<b>105</b>
<b>III Experimentos</b>	<b>107</b>
<b>8. Experimentos para <math>\text{NH}_3 + \text{O}_2</math> sobre Pt(100)</b>	<b>109</b>
8.1. Introducción . . . . .	109
8.1.1. Sistema de reacción . . . . .	109
8.1.2. Mecanismos para $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ sobre Pt(100) . . . . .	110
8.2. Superficie de Pt(100) + $\text{O}_2$ . . . . .	111
8.2.1. Estudios preliminares . . . . .	111
8.2.2. Medidas de función trabajo y TPD . . . . .	111
8.3. Experimentos TPR y Kelvin para $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ . . . . .	113
8.3.1. Productos de reacción . . . . .	113
8.3.2. Experimentos Kelvin y TPR: régimen no-estacionario . . . . .	116
8.4. Experimentos PEEM para $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ . . . . .	117
8.4.1. Frentes y Transiciones Homogéneas . . . . .	117
8.4.2. Diagrama de fases . . . . .	119
8.5. Discusión . . . . .	121
8.6. Conclusiones . . . . .	123
<b>IV Parte Final</b>	<b>125</b>
<b>9. Conclusiones Generales</b>	<b>127</b>
<b>A. Apéndice Matemático</b>	<b>131</b>
A.1. Generación de números aleatorios . . . . .	131
A.1.1. Propiedades de los Números Aleatorios . . . . .	131
A.1.2. Algunos generadores de números pseudo-aleatorios . . . . .	132

A.1.3. Monitoreos estadísticos de aleatoriedad . . . . .	139
A.2. Modificaciones al sistema de R-D . . . . .	141
A.2.1. Uso de los cubrimientos locales . . . . .	141
A.2.2. Ecuaciones de "site blocking" . . . . .	143
<b>B. Lista de Abreviaturas</b>	<b>145</b>
<b>C. Publicaciones Incluidas en la Tesis</b>	<b>147</b>

# Índice de figuras

1.1. Fenómenos de convección y conducción térmicas, Celdas de Bènard . . . . .	2
1.2. Autocatálisis cuadrática . . . . .	7
1.3. Diagrama para el análisis de estabilidad local . . . . .	11
2.1. Diagrama de orbitales para la quimisorción sobre un metal d . . . . .	22
2.2. Reconstrucción superficial para el plano (100) del Platino . . . . .	24
2.3. Cámara de Ultra Alto Vacío . . . . .	25
2.4. Conexiones para las bombas y entrada de gases de la cámara . . . . .	26
2.5. Funcionamiento de una bomba Turbomolecular . . . . .	27
2.6. Funcionamiento de una bomba de captura de iones . . . . .	28
2.7. Diagrama de una bomba de Sublimación de Ti . . . . .	29
2.8. Manómetro de ionización . . . . .	30
2.9. Manómetro de ionización de Bayard y Alpert . . . . .	30
2.10. Espectrómetro de masas diferencialmente bombeado . . . . .	31
2.11. Función trabajo de una superficie . . . . .	33
2.12. Variación de $\Delta\phi$ con distintos adsorbatos . . . . .	34
2.13. Potencial de contacto de Volta . . . . .	35
2.14. Sonda de Kelvin . . . . .	36
2.15. Microscopía de Emisión de Fotoelectrones . . . . .	37
2.16. Proceso de emisión de electrones Auger . . . . .	38
2.17. Equipo para LEED . . . . .	40
2.18. Manipulador XYZ con la muestra de Pt(100) montada . . . . .	41
4.1. Superficie de Pt(100)–hexagonal . . . . .	59
4.2. Experimentos de LEED, función trabajo y TPR . . . . .	60
4.3. Oscilaciones en NO + NH <sub>3</sub> sobre Pt(100) . . . . .	61
4.4. Orbitas periódicas para las oscilaciones en NO + NH <sub>3</sub> . . . . .	68
4.5. Series temporales para el sistema reducido implícitamente . . . . .	69
4.6. Diagramas de fase del sistema reducido implícitamente . . . . .	70
4.7. Series temporales y diagrama de fase para el sistema reducido explícitamente . . . . .	72
4.8. Orbitas periódicas para el sistema a distintas temperaturas . . . . .	73
4.9. Histéresis para el modelo LFI . . . . .	75
5.1. Distintos regímenes de comportamiento con $T$ . . . . .	78
5.2. Comportamiento de NO + NH <sub>3</sub> al variar $T$ . . . . .	79
5.3. Diagramas de densidad para las simulaciones 1-D . . . . .	83

5.4. Régimen de clustering . . . . .	87
5.5. Régimen de frentes y transición hacia clusters . . . . .	88
5.6. Orbitas Periódicas . . . . .	89
5.7. Simulaciones 1-D con perturbación permanente . . . . .	90
6.1. Diferentes regímenes para simulaciones MC . . . . .	98
6.2. Series temporales para $P1$ y $P2$ . . . . .	99
6.3. Evolución temporal en el régimen $AO$ . . . . .	100
6.4. Series temporales para el régimen $PO$ . . . . .	101
6.5. Evolución superficial durante el régimen $PO$ . . . . .	102
6.6. Evolución de la superficie sin restructuración . . . . .	103
8.1. Imagen LEED de la superficie limpia de Pt(100) . . . . .	111
8.2. Experimentos TPD y Kelvin para $O_2$ -Pt(100) . . . . .	112
8.3. Experimentos TPR con y sin $NH_3$ . . . . .	114
8.4. Espectro TPR y $\Delta\phi$ para mostrar histéresis en $r_{N_2}$ . . . . .	115
8.5. Influencia de $p_{NH_3}$ en $\Delta\phi$ . . . . .	116
8.6. Influencia del incremento de $p_{O_2}$ sobre $\Delta\phi$ y TPR . . . . .	117
8.7. Experimentos de TPR y $\Delta\phi$ para el régimen no-estacionario . . . . .	118
8.8. Imágenes PEEM para todas las transiciones . . . . .	120
8.9. Diagrama de fases para las distintas transiciones PEEM . . . . .	121
A.1. Compartimientos vecinos y cubrimientos locales . . . . .	142

# Índice de cuadros

4.1. Constantes de velocidad para el mecanismo LFI . . . . .	64
4.2. Parámetros independientes de T en el mecanismo LFI . . . . .	64
5.1. Valores estimados para energías de activación de difusión . . . . .	85
5.2. Comparación de las velocidades . . . . .	91



# Agradecimientos

A lo largo de los cuatro años que demandó la realización del presente trabajo de tesis, hubo un número muy grande de contribuciones desde el punto de vista científico y humano que quiero agradecer.

En primer lugar y principalmente a mis padres Cecilia y Eduardo, mis hermanas Alfonsina y Candelaria y a mi novia Luciana que me apoyaron y soportaron durante todo este tiempo. A mis abuelas Elsa y Leticia, y a todo el resto de mi familia. A mis amigos y compañeros (Luciano, Marianos, Nicolases, Pablos, Cutu, Fernanda, Romina, Paulas, Lauras, Cristina, Alberto, Cecilia, Juani, Andreses, Gustavo, Luises, Patos, Franco, Marcos, Julio, Horacio, Edgardos, Micaela, Carlos, Federico, Enrique, Antonieta, Chino, Coqui, Leos, Natalia), gracias por su ayuda.

Agradezco a mi director por haberme permitido trabajar en un tema de tesis tan interesante, pero además por su consejo y aliento en momentos donde no estaba del todo claro el panorama en cuanto a la finalización de este trabajo. A mis compañeros del grupo de Adsorción Físicoquímica (Edgardo, Ethel, Jorge, Beto y la Dra. Torre) y a los directivos y a todo el personal del INIFTA en general, agradezco su ayuda y apoyo.

A mi codirector, el Prof. Ronald Imbihl, y a todos los compañeros del Grupo de Catálisis Heterogénea del Instituto de Físicoquímica y Electroquímica de la Universidad de Hannover (Yingfeng, Hong Liu, Florian, Monika, Miguel y Fr. Gatzten), por su paciencia y disposición a enseñarme todos los detalles del trabajo experimental; en especial al Dr. Tobías Neubrand y a su familia por su amistad y por su ayuda. Al Dr. Hannes Uecker y su familia por su amistad y por su ayuda en todos los trabajos de simulación realizados en esta tesis.

Al Prof. David A. King y a todo el grupo de Ciencia de Superficies del Departamento de Química de la Universidad de Cambridge por su ayuda, especialmente al Dr. Jonathan Harris por su ayuda.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Universidad Nacional de La Plata y al DAAD por el apoyo económico.

A los Dres. Ezequiel Leiva, María Elisa Martins y Guillermo Benítez por aceptar ser jurados titulares de este trabajo de tesis. Especialmente al Dr. Mario Félix y a los integrantes del grupo de Fotoquímica y Fotofísica del INIFTA (Dres. María Paula Juliarena, Gustavo Ruiz y Ezequiel Wolcan) por haberme introducido a la investigación científica.

Por último, a Fedra, Sofía, Carlota y Valentina por su constante aliento.



# Abstract

Various heterogeneous catalytic reactions, when performed on a flux reactor (i.e. on open systems) under UHV conditions display complex spatiotemporal patterns.

Specifically, TPR, Work Function (WF) measurements (both global via Kelvin probe and local via Photoemission Electron Microscopy–PEEM), and low energy electron diffraction (LEED) experiments during the  $\text{NO} + \text{NH}_3$  reaction on Pt(100) surface show oscillations in reaction rates, surface structure of the catalyst and spatio temporal patterns (named "dissipative structures" after I. Prigogine), if pressures are maintained in the range of  $1 \times 10^{-6}$  mbar, and temperatures between 300 – 750 K.

In order to explain these results, the starting point should be the answer of some important questions, like the following. Which are the elementary steps in the reaction mechanism? Which one of these steps are the *relevant* ones? Which role plays the surface in the global process? Within the answers we can find lies the initial steps to build models that explain from first principles the observed dynamical behavior.

Experimental methods in surface science allow the examination of significantly different spatial scales, ranging from the macroscopic limit to nearly atomic resolution. Bearing this in mind, we should consider that there is no unique tool (both from experiments and modeling) capable of a complete description of the observed phenomena. Therefore, we will have to formulate and discuss models to simulate behavior in different spatial scales. We begin with mesoscopic lengths ( $\approx \mu\text{m}$ ), then we move to macroscopic scales ( $\approx 1 \times 10^2 \mu\text{m}$ ), and finally we go down to microscopic lengths ( $\approx 1 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ ).

We used for the mesoscopic scale a realistic mechanism of the reaction of  $\text{NO} + \text{NH}_3$  on Pt(100), the Lombardo, Fink and Imbihl (LFI) mechanism. Within the "mean-field" approximation we reproduce with our simulations the temporal evolution of intermediate species coverages, and successfully eliminate adiabatically a subset of the total variables used to describe the system (we reproduced the dynamical behaviour using only three from the seven original variables).

The following step was to move to the macroscopic range, and investigate the spatial distribution of adsorbates on the surface. We used for this end the information gathered from the "mean-field" simulations and coupled the cells defined in the microscopic approximation via diffusion, both Fickian and non Fickian (i.e. we considered lateral interactions between adsorbates). We successfully reproduced some features observed in PEEM experiments concerning the spatiotemporal evolution of the surface as temperature was varied (e.g., reaction fronts and homogeneous phase transitions).

Finally, to cover also the microscopic scale, we used discrete models where every adsorbate is explicitly identified on a surface adsorption site, and we perform Monte Carlo simulations of the spatiotemporal evolution of the system through Markovian processes.

We test the hypothesis considered in our Monte Carlo reduced model by using realistic values for the energies of surface processes involved. Main results obtained were the finding of kinetic oscillations in some parameter window, and transitions from coupled (homogeneous oscillations) to non-coupled (non-homogeneous oscillations) regimes as temperature was increased in a constant reactants pressure atmosphere. In addition, we have also found poisoned regimes and characterized surface evolution in the parameter space.

Regarding the experimental part of this thesis work, we analyzed a reaction system related to the one used in the simulations above detailed,  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  over Pt(100). Even though replacing NO with  $\text{O}_2$  as oxidizing agent is a significant change, there are a number of similarities maintained, e.g.,  $\text{O}_{\text{ads}}$  on the surface, intermediate  $\text{NH}_3$  dissociation species, and adsorbed NO (which we can speculate to be involved in some kind of surface restructuring process). In particular, we study the effect of different coverages of preadsorbed oxygen regarding ammonia dissociation on the surface, the activity of Pt surface (especially the possibility of surface restructuring caused by adsorbates); and spatiotemporal evolution during reaction. We characterized the behavior of this reaction system, but one of the most striking results obtained was the observation, for the first time to our knowledge, of surface phase transitions in  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  over Pt(100).

# Prólogo

Distintas reacciones catalíticas heterogéneas sobre superficies monocristalinas presentan estructuras espaciotemporales complejas cuando se realizan en reactores de flujo, i.e., en sistemas abiertos que intercambian materia y energía con su entorno.

Específicamente, experimentos de espectrometría de masas, medidas de función trabajo locales y globales, y de difracción de electrones de baja energía (LEED), durante la oxidación  $\text{NH}_3$  con  $\text{NO}$  sobre un monocristal de  $\text{Pt}(100)$  a presiones del orden de  $1 \times 10^{-6}$  mbar, temperaturas entre  $300 - 750$  K, y condiciones de flujo constante, revelan la presencia de oscilaciones en la velocidad de reacción y en la estructura de la superficie del catalizador, y la aparición de patrones espaciotemporales (llamados estructuras disipativas por I. Prigogine).

Para explicar los resultados arriba descritos, deben responderse algunas preguntas como las siguientes, ¿Cuáles son los pasos elementales de los mecanismos de reacción?, ¿Cuáles de dichos pasos elementales son los *más relevantes*?, ¿Cómo participa la superficie en el proceso global? Las respuestas que podamos encontrar, constituirán la piedra fundamental para la construcción de modelos con los que explicar la dinámica observada a partir de primeros principios y en forma detallada.

Los métodos experimentales usados en la actualidad han alcanzado resoluciones espaciales que cubren distintas escalas, desde longitudes macroscópicas hasta llegar casi al nivel atómico. Por esto, en la formulación del problema deberemos tener en cuenta que, diferentes procesos observables con distintas técnicas según la escala espacial, deberán modelarse a su vez con distintas aproximaciones. Esto es, no existe una única herramienta (ni desde el punto de vista experimental ni desde el modelado) capaz de describir todos los detalles del fenómeno fisicoquímico. Entonces, debido a que la simplicidad es un requisito que debemos exigir a nuestros modelos, aparecen nuevas preguntas, ¿Cuál es la resolución o escala espacial que pretendemos estudiar? o mejor, ¿Qué tipo de experimentos nos interesa analizar? Ante esta alternativa, se plantearán y discutirán modelos que permiten describir resultados obtenidos para distintas resoluciones espaciales, comenzando con escalas mesoscópicas ( $\approx \mu\text{m}$ ), para pasar a las macroscópicas ( $\approx 1 \times 10^2 \mu\text{m}$ ) y finalmente descender hasta el rango de las microscópicas ( $\approx 1 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ ).

La escala mesoscópica, donde aplicaremos modelos del tipo "mean-field" o de campo medio, constituye la célula básica donde deberíamos encontrar la raíz de las oscilaciones cinéticas y de los cambios que se producen en la superficie. Trabajaremos con modelos continuos donde la evolución temporal de las variables viene dada por un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas, asociadas al estado de la superficie y a la concentración de las especies químicas consideradas. Aquí, algunas de las preguntas que intentaremos responder son las siguientes, ¿Cuáles y cuántas son las variables necesarias para la cor-

recta descripción del sistema?, ¿Cuáles y cuántas son las ecuaciones que las vinculan?, ¿Cuál es el mínimo número que describe los resultados observados?

La aproximación de campo medio no es adecuada para describir fenómenos que ocurren a escalas atómicas (para los que se usan modelos discretos) ni tampoco sirve para estudiar la formación de patrones espacio-temporales observados a longitudes espaciales del orden de  $\approx 1 \times 10^2 \mu m$  (para los que debe incluirse el acoplamiento entre celdas). Para el modelado de los experimentos realizados a escalas macroscópicas (e.g., microscopía de emisión de fotoelectrones o PEEM), se debe tomar en cuenta algún tipo de sincronización entre las celdas que se describían en el modelo mesoscópico anterior. Para la sincronización, en principio, se pueden plantear tres posibles mecanismos: acoplamiento a través de transferencia de calor, variaciones de la presión parcial en la fase gaseosa (acoplamientos globales o "*gas global coupling*") y difusión de los adsorbatos móviles (acoplamientos locales). En experimentos sobre monocristales en condiciones de ultra alto vacío, sólo los dos últimos son importantes (i.e., las presiones son tan bajas que el calor liberado en los procesos de adsorción o de reacción no es suficiente para alterar la temperatura de modo considerable). Dentro del acoplamiento difusional se plantea el alcance de utilizar modelos según Fick y modelos modificados para considerar efectos de interacciones laterales en la superficie.

Finalmente para cubrir la escala microscópica deberemos pasar de los modelos continuos a los discretos, que identifican cada una de las especies sobre un sitio del sustrato, así como su evolución, dada a través de procesos Markovianos que simulamos por métodos Monte Carlo. Los interrogantes que se nos plantean en este caso son, ¿Se observan las oscilaciones aún en la escala atómica?, si es así ¿Cuál es el rango de temperaturas donde aparecen?, ¿La superficie se "envenena"?, ¿Cuál es la causa?

En la parte experimental del presente trabajo de tesis analizaremos un sistema de reacción similar al considerado en las simulaciones arriba descritas, la oxidación de  $\text{NH}_3$  con oxígeno sobre la superficie de Pt(100). Aunque reemplazar NO por  $\text{O}_2$  como agente oxidante supone un cambio importante en el sistema, se observan un número importante de similitudes (e.g., presencia de  $\text{O}_{\text{ads}}$ , especies intermediarias de la disociación de  $\text{NH}_3$ , intermediarios tipo NO adsorbidos). En particular, las preguntas que intentamos responder al estudiar la reacción  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  fueron las siguientes, ¿Cómo se comporta la superficie de Pt(100) en cuanto a la disociación del amoníaco?, ¿Qué efecto tiene la presencia de oxígeno preadsorbido para el comportamiento general?, específicamente, ¿Se facilita la disociación de  $\text{NH}_3$  con la presencia de  $\text{O}_{\text{ads}}$ ?, ¿Existen estructuras espaciotemporales en el sistema de reacción?, en el caso afirmativo, ¿Qué papel juegan las especies intermediarias y su concentración en el comportamiento dinámico observado?

# Capítulo 1

## Introducción General

”... Lisa, en esta casa se respetan las leyes de la termodinámica!”

*H. Simpson*

### 1.1. Estructuras disipativas

Para una gran parte de la comunidad científica, la física es un maravilloso algoritmo que permite explicar los fenómenos naturales en términos de los bloques que componen al universo y de las interacciones que existen entre ellos. Diversos ejemplos de problemas donde este enfoque se ha aplicado con éxito son la estructura del material genético, la superconductividad, el movimiento planetario o la tensión superficial de un material. Dentro de esta aproximación clásica, de acuerdo a la cual los fenómenos físicos son reducibles a una cantidad limitada de interacciones fundamentales, subyace la idea de que, bajo condiciones bien definidas, un sistema gobernado por un conjunto de leyes seguirá un único curso; y que un pequeño cambio en las condiciones iniciales traerá aparejado un igualmente pequeño cambio en el estado final.

Desde fines de la década de 1960, comenzó a publicarse un número creciente de evidencia experimental desafiando este concepto [1, 2] y con esto empezó a gestarse una nueva actitud en la descripción de los fenómenos naturales. Sistemas tan ordinarios como una capa de líquido contenida entre placas a diferente temperatura o una mezcla de productos químicos con concentraciones lejos del equilibrio pueden generar, bajo condiciones apropiadas, una multitud de fenómenos de **autoorganización** observables a escala macroscópica, i.e., órdenes de magnitud por encima de la escala atómica en donde se supone actúan las interacciones que rigen los comportamientos. Un ejemplo que permite ilustrar gran cantidad de conceptos que se utilizarán en capítulos posteriores, es el fenómeno de **convección térmica** observado por Henri Bènard a principios del siglo XX.

#### 1.1.1. Convección térmica

Al problema de determinar los movimientos en el seno de un fluido bajo el efecto de un gradiente de temperatura se lo conoce normalmente como problema de convección térmica, y es de vital importancia para una multitud de fenómenos naturales como la circulación atmosférica y oceánica, o el movimiento de las placas tectónicas donde se apoyan

los continentes. En el laboratorio, un sistema mucho más simple que igualmente permite estudiar la convección térmica, es el de una lámina de líquido (e.g., agua) contenida entre dos placas mantenidas a distinta temperatura.

Si se deja el sistema en reposo y se mantiene en cero la diferencia de temperatura entre las placas ( $\Delta T$ ), finalmente se observará un estado homogéneo en el cual, cualquier elemento de volúmen que se elija será equivalente (figura 1.1(a)). Un observador ubicado en el elemento  $V_1$  dentro del líquido no podría distinguir su posición en el espacio respecto de otro ubicado en  $V_2$ , ni tampoco desarrollar una noción de tiempo dado que ninguna propiedad estará cambiando. Estas son las características de los estados estacionarios de equilibrio, en donde el flujo de energía entre el entorno y el sistema es nulo.

Si alguien apoyara momentáneamente un dedo en una de las placas que contienen al líquido (tendremos una temperatura de, digamos  $20^\circ\text{C}$  antes del contacto y de  $37^\circ\text{C}$  luego), ocurriría una modificación local en el espacio y en el tiempo de la única variable de control del sistema, esta modificación la denominaremos **perturbación local**. Si se espera suficiente tiempo como para que el sistema se relaje nuevamente hasta su estado de equilibrio, la perturbación se desvanecerá sin dejar rastros. Los estados estacionarios (en este caso el estado de equilibrio) que tienen este comportamiento respecto a perturbaciones se denominan **asintóticamente estables**.

Supongamos ahora que se genera un gradiente de temperatura entre las dos placas de modo que la inferior esté a una temperatura más alta que la superior,  $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$ . Al aplicar una restricción externa (que implica mantener un flujo constante de energía desde el entorno hacia el sistema), obligamos al sistema a permanecer en una situación estacionaria de no-equilibrio. Si inicialmente  $\Delta T$  es pequeño (la situación no está muy alejada de la del equilibrio), el único efecto observable es una transferencia de calor desde el plato inferior al superior. La diferencia con respecto a la situación definida por  $\Delta T = 0$  es la no-uniformidad de la temperatura a través de una dirección perpendicular a las

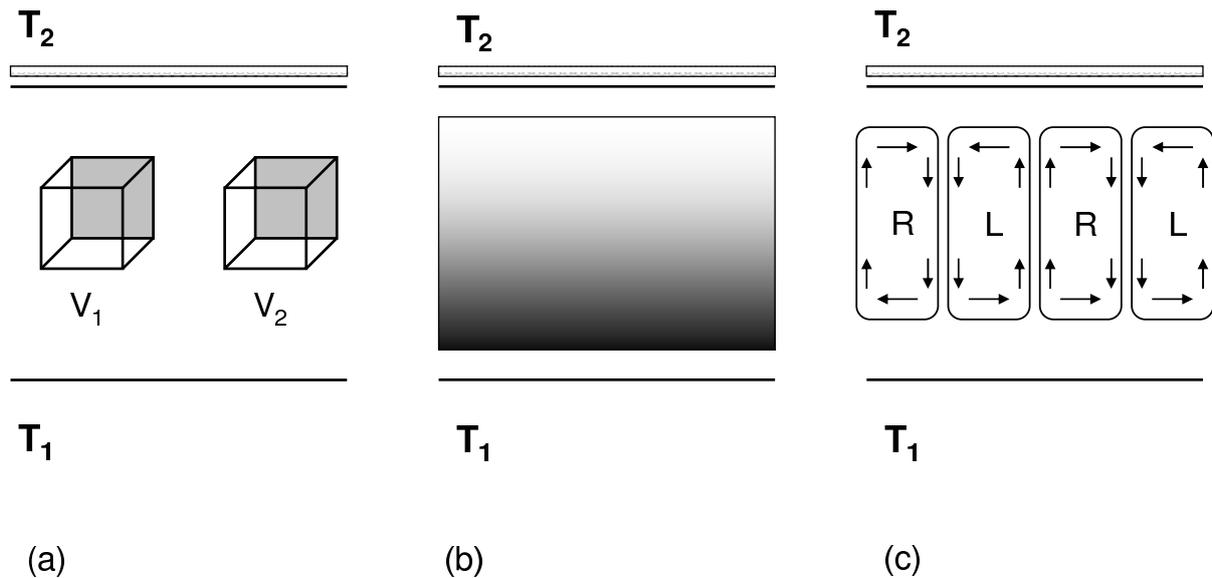


Figura 1.1: Esquema del comportamiento observado cuando se mantiene un líquido entre dos placas (a) sin diferencia de temperatura  $\Delta T$ , (b) con  $\Delta T < \Delta T_c$  y (c) con  $\Delta T_c < \Delta T < \Delta T'_c$ . Adaptado de ref. [3].

placas en el líquido. Este régimen se conoce como de **conducción térmica**, en él, el sistema ha respondido a la perturbación y la nueva situación estacionaria prevalece por lo que el comportamiento final será monótono, i.e., las variables que lo describen alcanzarán valores estacionarios en el tiempo (figura 1.1 (b)).

Si se prueba seguir aumentando  $\Delta T$ , se observará que al superar un cierto valor crítico  $\Delta T_c$  aparecerán celdas o compartimientos denominados **celdas de Bènard**. En la figura 1.1(c) se observa un diagrama de este régimen conocido como de **convección térmica**. Debido a la expansión térmica, el fluido se vuelve estratificado, i.e., aparece un gradiente de densidad en el sentido opuesto al gradiente del campo gravitatorio. Si ocurriese una perturbación infinitesimal en este estado, e.g., un elemento de volumen cercano a la placa inferior se desplaza una distancia mínima hacia arriba, esta perturbación no desaparecería como antes sino que se amplificaría. La densidad del elemento dado es menor que la del medio que encuentra al ascender debido a que su temperatura es mayor, así, este elemento experimentará una fuerza de Arquímedes ascendente no balanceada.

Si ocurriese lo contrario, esto es, si un pequeño elemento de volumen, cercano a la placa fría superior se desplazara hacia abajo, estaría en un entorno de menor densidad y la fuerza de Arquímedes hacia abajo tampoco sería contrarrestada.

La razón por la cuál las celdas no aparecen inmediatamente  $\Delta T \neq 0$  es porque existen efectos estabilizantes de la viscosidad y de la conducción térmica en el fluido que deben ser vencidos. En la fig. 1.1(c) se puede observar la estructura espacial de las celdas que tendrán orientaciones R (horaria) y L (antihoraria) sucesivamente. Un observador en la nueva situación puede ahora desarrollar la noción de espacio porque ocurre una ruptura de la simetría del sistema. Mas aun, el experimento es perfectamente determinista en el sentido de que cada vez que se realice, la temperatura a la cuál se observará la transición entre los dos regímenes será la misma; pero el sentido de la rotación de cada dominio (R ó L) es totalmente dependiente de las pequeñas fluctuaciones y de cómo unas dominen sobre otras cuando  $\Delta T = \Delta T_c$ , por lo que es completamente impredecible. De este modo un observador dentro del líquido desarrollará el sentido del tiempo, debido a que la evolución histórica dependerá de sucesos ocurridos en un momento anterior en el tiempo, i.e., de cuál fue la perturbación que se amplificó e impuso su sentido de rotación a la celda.

La más extraordinaria característica general de este ejemplo es que luego de la transición se genera, a partir de un sistema homogéneo, un comportamiento complejo con orden y coherencia. Un elemento de volumen en el régimen de convección térmica no es intercambiable con otro, aparece así la noción de correlaciones, esto es, existen relaciones estadísticas reproducibles entre partes distantes del sistema. La escala espacial de las celdas de Bènard es del rango del milímetro, excediendo por mucho (seis órdenes de magnitud) al alcance de las fuerzas intermoleculares de cohesión de un líquido (fuerzas de van der Waals). Por lo tanto, a pesar de la agitación térmica que tiende a romper cualquier correlación de largo alcance, se puede observar un comportamiento coherente.

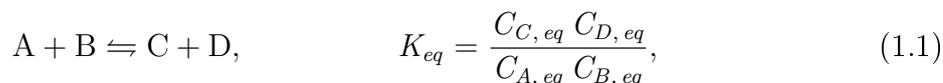
Si la diferencia de temperaturas entre las placas sigue aumentando, cuando  $\Delta T$  supera un cierto valor crítico  $\Delta T'_c$  la estructura se volverá borrosa y desaparecerán las celdas. Este fenómeno se conoce como **turbulencia**, y el régimen se caracterizará por una dependencia errática de las variables que describen al sistema con el tiempo.

Las condiciones de no equilibrio le han permitido al sistema transformar parte de la energía que provenía del entorno en una forma ordenada de comportamiento, una **estruc-**

**tura disipativa.** Se produce una ruptura de la simetría y aparece la autoorganización a través de correlaciones de largo alcance no asimilables a las interacciones fundamentales de las partículas que componen el sistema. Resulta interesante notar cómo a través de conceptos usualmente reservados a las Ciencias Biológicas como *orden*, *coherencia* y *complejidad* se puede describir un sistema físico en condiciones de no-equilibrio.

### 1.1.2. Problemas análogos en química

En analogía con el problema de Bènard se puede definir la autorganización en sistemas donde ocurren reacciones químicas. Supongamos un sistema de reacción en equilibrio,



donde  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio termodinámica y define las concentraciones de equilibrio de los productos y reactivos  $C_{i,eq}$  a  $P$  y  $T$  fijos. El estado de equilibrio es un estado dinámico donde los procesos directo e inverso tienen la misma velocidad, esta propiedad es fundamental y se denomina **balance detallado de masas**. Una vez que se llega a este estado estacionario de equilibrio, el sistema reacciona ante cualquier perturbación reestableciendo las concentraciones de modo que se cumpla la relación dada por la ec. (1.1), el *Principio de Le Chatelier* determina que este estado sea asintóticamente estable.

Si se somete al sistema a un flujo de reactivos y se extraen del recipiente los productos, entonces pueden mantenerse concentraciones estacionarias distintas a las del equilibrio, i.e., convertir al sistema en abierto. Para expresar esto se introducen las ecuaciones diferenciales de la evolución temporal de las concentraciones,

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = 0, \quad (1.2)$$

a un estado como este se lo denomina **estado estacionario de no-equilibrio**. En este sistema pueden generarse situaciones similares a las que se observaban en el problema de Bènard porque no se cumple más el balance detallado de masas. Por ejemplo, si en un instante de tiempo una fluctuación hace que el proceso directo aumente su velocidad con respecto al inverso; en el equilibrio y por la condición de balance detallado de masas, el sistema tendería a restablecer la igualdad de las velocidades, pero en esta nueva situación la fuerza estará desbalanceada y la perturbación podrá seguir creciendo. Los mecanismos que modifican la velocidad de un paso son conocidos en química, cuando un producto puede aumentar o disminuir la velocidad del proceso elemental que lo genera, el proceso se denomina **realimentación positiva (autocatálisis) o negativa (inhibición)** respectivamente.

## 1.2. Autocatálisis y oscilaciones químicas

Si lo que se pretende estudiar es un sistema aislado, la termodinámica clásica predice que el estado final de equilibrio será aquel que garantice la minimización de la función energía libre de Gibbs ( $G$ ). Ahora, si el sistema es abierto y existe un flujo de materia y/o

energía desde el entorno, o si simplemente se pretende describir lo que ocurrirá en una etapa temprana de la evolución temporal (i.e., lejos del equilibrio), entonces la termodinámica clásica dice poco acerca de lo que puede o no puede ocurrir.

Un ejemplo fundacional de este tipo de problemas en química fue descubierto por B. Belousov en la primera mitad del siglo XX (sin demasiado suceso) y luego confirmado en la década de 1960 por A. Zhabotinsky [2, 4]. Se trata de la oxidación de una especie orgánica como el ácido malónico con bromato en medio ácido, catalizada por la cupla rédox Ce(III)/Ce(IV) y conocido como la reacción de Belousov–Zhabotinsky (B–Z). El artículo donde Belousov trataba de comunicar sus observaciones fue numerosas veces rechazado por las revistas científicas a pesar de que ya en 1955 I. Prigogine había mostrado que las oscilaciones químicas eran posibles en sistemas lejos del equilibrio [1]. Ya en la década de 1970 aparecieron dos artículos que dieron gran ímpetu al estudio de los sistemas químicos oscilatorios y terminaron de afianzarlos como un campo activo de investigación; Field, Körös y Noyes publicaron un mecanismo detallado para la reacción B–Z (llamado Oregonator) [5] y A. Winfree mostró que era posible obtener experimentalmente patrones espaciotemporales complejos [6].

Si se practica la reacción B–Z en un recipiente cerrado, el resultado final será la transformación completa de los reactivos en productos a través de un proceso monótono. Sin embargo en algún rango del grado de avance de la reacción, se observan oscilaciones temporales en las concentraciones de las especies intermediarias (cualquier oscilación en los productos o en los reactivos implicaría una violación al 2do. Principio de la Termodinámica, i.e., los sistemas químicos se aproximan al equilibrio monótonamente a diferencia de los sistemas mecánicos como por ejemplo un oscilador amortiguado).

Hablando en un sentido estrictamente matemático entonces; las oscilaciones químicas son fenómenos transientes para un sistema aislado, pero en un sistema abierto pueden mantenerse indefinidamente mediante el flujo de reactivos y convertirse en una respuesta estable. El ingrediente que presenta la reacción B–Z y que posibilita la aparición de las oscilaciones es la realimentación positiva o **autocatálisis**.

### 1.2.1. Crecimiento autocatalítico

El efecto de retroalimentación puede ser químico o físico, si por ejemplo se produce un incremento local de la temperatura al ocurrir la reacción, entonces también se modificará la constante de velocidad del proceso elemental y el efecto será físico. En esta sección describiremos los efectos de origen químico por razones que se volverán evidentes en los siguientes capítulos.

Consideremos un mecanismo cinético simple donde la aplicación de la ley de acción de masas dé como resultado el siguiente proceso,



donde  $a$  y  $b$  son las concentraciones de las especies A y B a un tiempo arbitrario  $t$  y,  $a_0$  y  $b_0$  son sus valores iniciales. Este proceso se denomina de *autocatálisis cuadrática* por la

forma que adoptan las ecuaciones cinéticas,

$$\frac{da}{dt} = k_{\text{cuad}} a b, \quad (1.4)$$

$$a + b = a_0 + b_0, \quad (1.5)$$

$$\frac{da}{dt} = -k_{\text{cuad}} (a_0 + b_0 - a) a, \quad (1.6)$$

integrando la ec. (1.6) con fracciones parciales se puede obtener la dependencia temporal de la concentración de la especie A y de la velocidad de reacción en función de las concentraciones iniciales. El caso más simple es cuando no hay especie autocatalítica presente inicialmente ( $b_0 = 0$ ),

$$a(t) = \frac{k_{\text{cuad}} a_0^2 \exp(-k_{\text{cuad}} a_0 t)}{1 + \exp(-k_{\text{cuad}} a_0 t)}. \quad (1.7)$$

En la figura 1.2 se grafica la evolución temporal dada por la ecuación (1.7) para la concentración de la especie A y para la velocidad de reacción, notar que el tiempo debe ser extrapolado a  $-\infty$ . Inicialmente la velocidad de reacción es nula porque la concentración de la especie B es cero, por lo tanto la reacción toma un tiempo infinito en empezar. Este efecto no-físico se puede eliminar si se permite contar con alguna concentración inicial de B (e.g., puede invocarse la existencia de un proceso alternativo por el que B se puede generar). En este caso donde  $b_0 \neq 0$ , al integrar la ec. (1.6) se obtiene,

$$a(t) = \frac{a_0 (a_0 + b_0) \exp[-k_{\text{cuad}} (a_0 + b_0) t]}{b_0 + a_0 \exp[-k_{\text{cuad}} (a_0 + b_0) t]}, \quad (1.8)$$

que produce una evolución temporal similar a la de la fig. 1.2 pero esta vez con un tiempo finito para el inicio de la reacción. Al período característico de tiempo que tarda un proceso autocatalítico en comenzar se lo denomina **período de inducción**. A diferencia de los ejemplos de leyes cinéticas lineales, donde ocurre una disminución monótona en la velocidad de reacción a medida que los reactivos se consumen, en este caso (y en casos similares como los de autocatálisis cúbica por ejemplo, donde  $A + 2B \rightarrow 3B$ ) alcanza un máximo luego del período de inducción.

### 1.2.2. Reacciones consecutivas con autocatálisis

Si se tiene un mecanismo de reacción simple con tres pasos consecutivos de primer orden como los siguientes,



se espera que la situación inicial,  $p = p_0$ ,  $a = b = c = 0$ , evolucione hacia el equilibrio, i.e.,  $p = a = b = 0$ ,  $c = p_0$ . Para describir la evolución temporal de las concentraciones

debe integrarse el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que se pueden obtener del mecanismo dado por las ec. (1.9),

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dt} &= -k_0 p, \\ \frac{da}{dt} &= k_0 p - k_u a, \\ \frac{db}{dt} &= k_u a - k_2 b.\end{aligned}\tag{1.10}$$

En este caso es posible encontrar una solución exacta para  $p(t)$ ,  $a(t)$  y  $b(t)$  de las ec. (1.10) pero no siempre ocurre esto. Para encontrar soluciones aproximadas se puede emplear la **hipótesis de estado estacionario** (HEE) que consiste en suponer  $da/dt = db/dt = 0$ . La HEE es válida siempre y cuando las constantes de velocidad de los procesos cumplan con las condiciones  $k_u > k_0$  y  $k_2 > k_u$ . Al comparar las soluciones obtenidas aplicando la HEE con las soluciones exactas se encuentra que (salvo en etapas tempranas de reacción cuando todavía la concentración de A y de B es muy baja y no llegó a los valores  $a_{ee}$  y  $b_{ee}$ ) coinciden satisfactoriamente.

¿Qué ocurriría si se incluyera en el mecanismo (1.9) un paso de autocatálisis? Los pasos elementales y el sistema de ecuaciones correspondiente cuando se agrega un paso

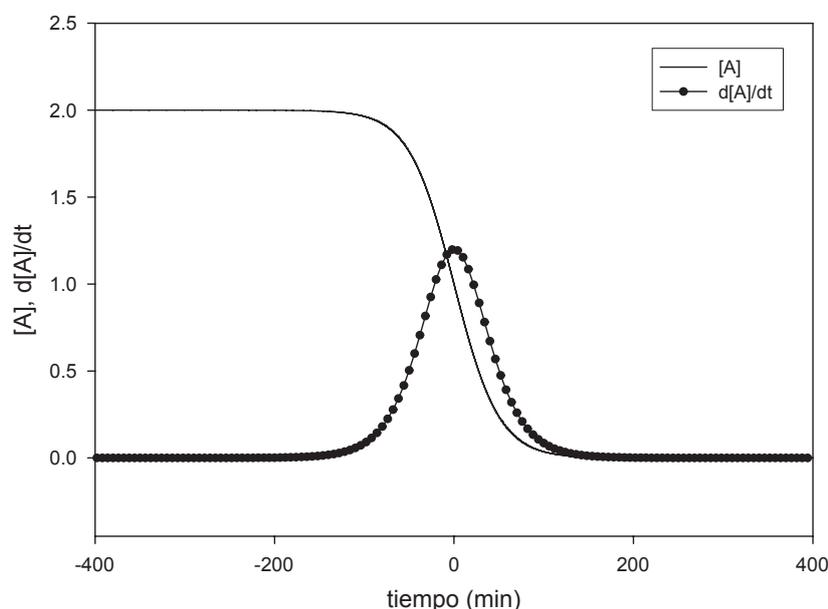
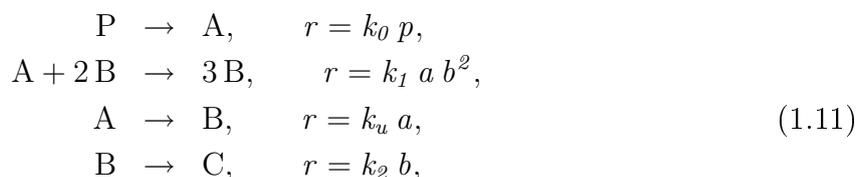


Figura 1.2: Evolución temporal de la concentración de la especie A y de la velocidad de reacción para un proceso de autocatálisis cuadrática. Los parámetros usados fueron  $a_0 = 2,0\text{ M}$ ,  $b_0 = 0\text{ M}$  y  $k_{cuad} = 1\text{ M}^{-1}\text{ min}^{-1}$ . Notar que en estas condiciones se necesita un tiempo infinito para que la reacción comience; para resolver este efecto no-físico alcanza con incluir una pequeña concentración inicial  $b_0$  de B. Adaptado de ref. [4].

de autocatálisis cúbica son los siguientes,



con las siguientes ecuaciones diferenciales derivadas de la ley de acción de masas,

$$\begin{aligned}
 \frac{dp}{dt} &= -k_0 p, \\
 \frac{da}{dt} &= k_0 p - k_u a - k_1 a b^2, \\
 \frac{db}{dt} &= k_u a - k_2 b + k_1 a b^2.
 \end{aligned}
 \tag{1.12}$$

Si se comparan la solución "exacta" (encontrada integrando numéricamente el sistema no-lineal dado por las ec. (1.12)) con la obtenida mediante la HEE,

$$\begin{aligned}
 p(t) &= p_0 \exp(-k_0 t), \\
 a_{ee}(t) &= \frac{k_2^2 k_0 p(t)}{k_0^2 k_1 p(t)^2}, \\
 b_{ee}(t) &= \frac{k_0 p(t)}{k_2},
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

se observa que para un cierto rango de tiempo (i.e., grado de avance de la reacción) no coinciden. En este rango de tiempo el estado estacionario se vuelve inestable y el sistema se aleja de él, a este fenómeno se lo denomina **bifurcación**. ¿Cómo puede determinarse si un estado estacionario es atractivo o repulsivo? La herramienta matemática que permite abordar este problema es el **análisis de estabilidad local**.

### 1.2.3. Origen de las oscilaciones cinéticas

El análisis de estabilidad local permite estudiar en que condiciones un estado estacionario será estable o no, y por consiguiente, en que rango de los parámetros debe esperarse que un sistema químico presente comportamientos dinámicos extraordinarios.

La idea es considerar el sistema de ecuaciones diferenciales deducidas del mecanismo de reacción y analizar la evolución de una variación pequeña de las concentraciones con respecto a los valores del estado estacionario (tan pequeña que permita descartar términos superiores al lineal en un desarrollo de Taylor de la solución). Si los intermediarios son A y B, como en el ejemplo de la sección anterior, entonces en general se tendrán relaciones del tipo,

$$\begin{aligned}
 \frac{da}{dt} &= f(a, b), \\
 \frac{db}{dt} &= g(a, b),
 \end{aligned}
 \tag{1.14}$$

y los valores  $(a_{ee}, b_{ee})$  serán las concentraciones del estado estacionario bajo análisis, tales que,

$$\begin{aligned} f(a_{ee}, b_{ee}) &= 0, \\ g(a_{ee}, b_{ee}) &= 0. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Para responder a la pregunta de cómo reaccionará el sistema ante un cambio en las concentraciones de la forma  $a = a_{ee} + \Delta a$  y que  $b = b_{ee} + \Delta b$ , con  $\Delta a \ll a_{ee}$  y  $\Delta b \ll b_{ee}$ ; se escriben los desarrollos en serie de Taylor de las funciones,

$$\frac{d\Delta a}{dt} = \frac{da}{dt} = f(a, b) = f(a_{ee}, b_{ee}) + \left. \frac{\partial f}{\partial a} \right|_{(ee)} \Delta a + \left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{(ee)} \Delta b + O^2(\Delta a, \Delta b), \quad (1.16)$$

$$\frac{d\Delta b}{dt} = \frac{db}{dt} = g(a, b) = g(a_{ee}, b_{ee}) + \left. \frac{\partial g}{\partial a} \right|_{(ee)} \Delta a + \left. \frac{\partial g}{\partial b} \right|_{(ee)} \Delta b + O^2(\Delta a, \Delta b), \quad (1.17)$$

que, si se consideran despreciables los términos de orden superior, pueden reducirse a las siguientes expresiones,

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta a}{dt} &= \left. \frac{\partial f}{\partial a} \right|_{(ee)} \Delta a + \left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{(ee)} \Delta b, \\ \frac{d\Delta b}{dt} &= \left. \frac{\partial g}{\partial a} \right|_{(ee)} \Delta a + \left. \frac{\partial g}{\partial b} \right|_{(ee)} \Delta b. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Las ecuaciones (1.18) constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales lineales cuya solución es de la forma,

$$\begin{aligned} \Delta a(t) &= c_1 \exp(\lambda_1 t) + c_2 \exp(\lambda_2 t), \\ \Delta b(t) &= c_3 \exp(\lambda_1 t) + c_4 \exp(\lambda_2 t). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Para determinar el comportamiento de las perturbaciones y por lo tanto del estado estacionario, deben conocerse los autovalores  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  del sistema de ecuaciones (1.19), que serán las soluciones del polinomio característico,

$$\begin{aligned} \lambda^2 - \lambda \operatorname{tr}(\mathbf{J}) + \det(\mathbf{J}) &= 0, \\ \lambda_{1,2} &= \frac{1}{2} \left( \operatorname{tr}(\mathbf{J}) \pm [\operatorname{tr}(\mathbf{J})^2 - 4 \det(\mathbf{J})]^{1/2} \right), \end{aligned} \quad (1.20)$$

donde  $\mathbf{J}$  es el Jacobiano del sistema evaluado en el estado estacionario,

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \partial f / \partial a & \partial f / \partial b \\ \partial g / \partial a & \partial g / \partial b \end{pmatrix}_{(ee)},$$

siendo  $\det(\mathbf{J})$  y  $\operatorname{tr}(\mathbf{J})$  el determinante y la traza del Jacobiano del sistema de ecuaciones.

Ahora, según el signo y la magnitud de  $\det(\mathbf{J})$  y  $\operatorname{tr}(\mathbf{J})$ , los comportamientos posibles serán como se enumera a continuación.

(i)  $\operatorname{tr}(\mathbf{J}) < 0$ ,  $\det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $\operatorname{tr}(\mathbf{J})^2 - 4 \det(\mathbf{J}) > 0$ , en este caso  $\lambda_1$  y  $\lambda_2 \in \mathbb{R} < 0$

por lo que las perturbaciones van a decrecer exponencialmente con el tiempo según las ecuaciones (1.19). El estado estacionario se comporta como un **nodo estable**.

(ii)  $tr(\mathbf{J}) < 0$ ,  $det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $tr(\mathbf{J})^2 - 4det(\mathbf{J}) < 0$ , en este caso  $\lambda_1$  y  $\lambda_2 \in \mathbb{C}$  y son tales que,  $\lambda_{1,2} = \mathbb{R}(\lambda) \pm i\mathbb{I}(\lambda)$ . La evolución temporal de las perturbaciones puede escribirse entonces,

$$\mathbb{R}(\lambda) = \frac{1}{2} tr(\mathbf{J}), \quad \mathbb{I}(\lambda) = \frac{1}{2} [4det(\mathbf{J}) - tr(\mathbf{J})^2], \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} \Delta a &= c_1 \exp[\mathbb{R}(\lambda t)] \cos[\mathbb{I}(\lambda t) + \phi_1], \\ \Delta b &= c_2 \exp[\mathbb{R}(\lambda t)] \cos[\mathbb{I}(\lambda t) + \phi_2], \end{aligned} \quad (1.22)$$

por lo que las perturbaciones van a decrecer de un modo amortiguado. El estado estacionario es estable y se comporta como un **foco estable**.

(iii)  $tr(\mathbf{J}) > 0$ ,  $det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $tr(\mathbf{J})^2 - 4det(\mathbf{J}) < 0$ , el análisis es idéntico al hecho en (ii) con la diferencia de que ahora la parte real de los autovalores será positiva, por lo que las ecuaciones (1.22) determinan estados estacionarios inestables, donde una perturbación provoca que la solución se aleje del estado estacionario de un modo oscilante. Cuando se comporta de este modo el estado estacionario se lo denomina **foco inestable**.

(iv)  $tr(\mathbf{J}) > 0$ ,  $det(\mathbf{J}) > 0$ ,  $tr(\mathbf{J})^2 - 4det(\mathbf{J}) > 0$ , ahora ambos autovalores son reales y positivos por lo que el estado estacionario es inestable, y las perturbaciones crecen exponencialmente. Este es el comportamiento de un **nodo inestable**.

(v)  $det(\mathbf{J}) < 0$ , en este caso ambos autovalores son reales y de signo opuesto, entonces se configura lo que se conoce como **punto de ensilladura**. Las soluciones son estables si las perturbaciones se producen según una determinada dirección (i.e., que sólo el coeficiente  $c_i$  en las ecuaciones (1.19) sea distinto de cero), pero en general serán inestables en cualquier otro sentido.

(vi)  $tr(\mathbf{J}) = 0$ ,  $det(\mathbf{J}) > 0$ , cuando  $tr(\mathbf{J}) = 0$  ambos autovalores se vuelven números complejos imaginarios puros, por lo que las soluciones no tienen ningún amortiguamiento y quedan oscilando indefinidamente. Cuando el valor de  $tr(\mathbf{J})$  pasa por cero, el estado estacionario cambia de un foco estable o inestable a un estado oscilante. A esta transición se la denomina **bifurcación de Hopf**,

$$\lambda_{1,2} = \pm i [det(\mathbf{J})]^{1/2} = \pm i\omega_0. \quad (1.23)$$

(vii)  $det(\mathbf{J}) = 0$ , en esta condición ocurre la transición entre un comportamiento tipo nodo estable o inestable (según sea el signo de  $tr(\mathbf{J}) = 0$ ) y un punto de ensilladura.

Resulta interesante notar que todas estas posibilidades de comportamientos diferentes de un estado estacionario ante una perturbación aparecen por cambios en los autovalores ( $\lambda$ ) de la matriz Jacobiana. Esto significa que pueden observarse cambios en la estabilidad del estado estacionario simplemente variando las concentraciones, y con ello los valores de  $tr(\mathbf{J})$  y  $det(\mathbf{J})$ . En la figura 1.3 se pueden observar todas estas regiones y diagramas de los comportamientos detallados en (i)–(vii).

### 1.3. Sistemas extendidos en el espacio

Hasta ahora, implícitamente se supuso a los sistemas fisicoquímicos capaces de generar la variada gama de comportamientos descritos en la sección 1.2, como homogéneos en el espacio. Este es el caso de reacciones en fase líquida cuando los recipientes están perfectamente agitados. Cuando las reacciones que se estudian son realizadas en medios bidimensionales, como en el caso de la catálisis heterogénea superficial o cuando simplemente se puede inmovilizar alguna o todas las especies que participan del proceso; la homogeneidad no es posible y aparecen efectos que provienen de los gradientes de concentración así generados. En estos sistemas sin agitación es posible observar frentes de reacción u ondas químicas de distinta naturaleza, como se explicará en las siguientes secciones.

Por ejemplo, consideremos un medio continuo particionado en pequeños dominios en los que se puede suponer a las concentraciones como homogéneas. Si en estos pequeños compartimientos ocurren reacciones que involucran pasos de autocatálisis como el mostrado en la figura 1.2, entonces se observaría, en el caso de sincronización total (i.e., agitación perfecta), que al transcurrir el período de inducción la velocidad de reacción alcanza el máximo en *todo* el medio al mismo tiempo.

Ahora, si en vez de estar perfectamente agitado, el medio presentara gradientes de

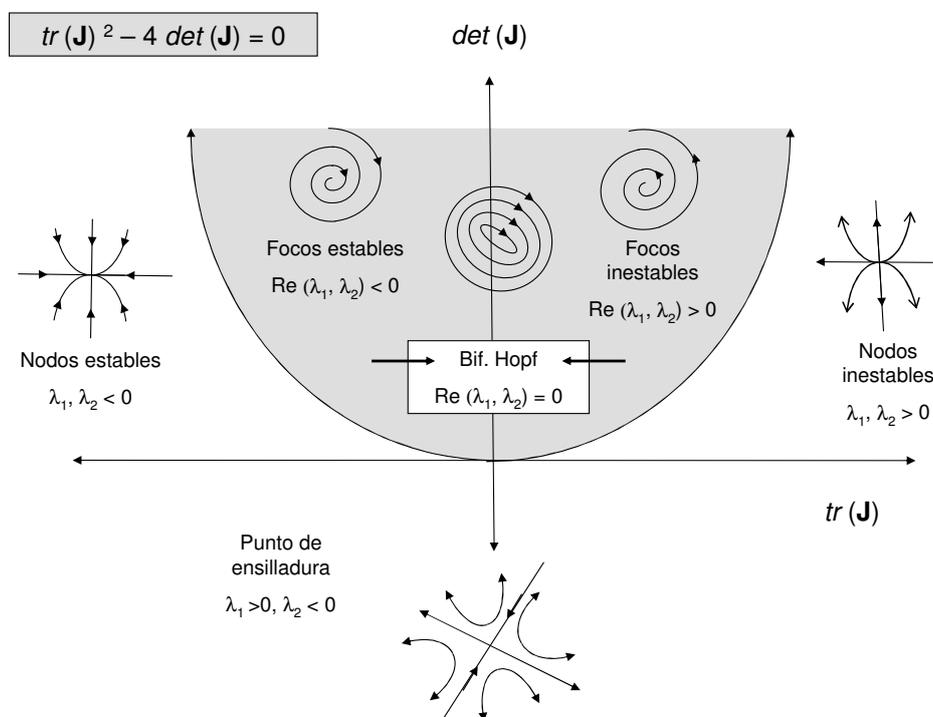


Figura 1.3: Diagrama para el análisis de los distintos comportamientos de los estados estacionarios ante una perturbación pequeña.

concentración, entonces el tiempo de inducción sería distinto para cada compartimiento. En este caso sería posible que el compartimiento  $k$ -ésimo experimentara un tiempo de inducción más corto que su vecino inmediato y que indujera allí el inicio de la reacción mediante la difusión de la especie autocatalítica por ejemplo. Este es un caso sencillo pero ilustrativo de comportamientos organizados en sistemas químicos, que desde luego dependerán fuertemente de la clase de estado estacionario en que se encuentren (cf. fig. 1.3). Así, es posible clasificar a los medios de reacción (denominados comúnmente como una clase particular de **medios activos distribuidos**) en tres grandes tipos según sea el estado de las unidades que los componen: (a) medios biestables, (b) medios oscilatorios y (c) medios excitables.

En esta sección se describirán de modo cualitativo solamente las características de los medios activos distribuidos, se refiere al lector interesado al texto de Mikhailov [7] para una discusión más detallada en términos de diagramas de fase.

### 1.3.1. Medios Biestables, Oscilatorios y Excitables

Si se imagina a un conjunto de sistemas químicos como los del ejemplo en la sección anterior, capaces de presentar autocatálisis, podría hacerse la analogía de pensarlos como un conjunto de elementos combustibles ordenados en una fila (un sistema unidimensional). Esta analogía es útil porque permite simplificar la existencia de dos estados posibles para el sistema, uno antes de la reacción (sin quemar) y otro después (quemado). Ahora, si se inicia la combustión en el primero de los elementos de la fila (en analogía a una concentración alta de la especie B en el ejemplo de la fig. 1.2), la zona de reacción se desplazará dejando por detrás un medio extinguido y avanzando hacia una zona del medio sin quemar aun (i.e., rico en la especie B y en la especie A respectivamente). Así, se puede hablar de una onda que cambia el estado del sistema y a este medio se lo denomina **biestable**.

Supongamos ahora un medio formado por unidades con un solo estado estacionario estable, y con el tipo de estabilidad descrita en la sec. 1.2.3 inciso (iii) para un foco estable (i.e., ante una perturbación lo suficientemente grande, el sistema realiza una excursión por el espacio de los parámetros antes de volver al estado inicial estable, cf. fig. 1.3). Para la misma perturbación introducida antes en el caso del medio biestable, aparecerá ahora otro comportamiento. La onda se propagará, pero la región que deja por detrás volverá al mismo estado que tenía delante, con una zona de reacción donde ocurrirá la mencionada excursión. A este tipo de medio se lo denomina **excitable** y un ejemplo de sistema donde se aplica con éxito este modelo es la propagación de un pulso eléctrico a través de las fibras nerviosas [8].

Finalmente, si el sistema esta formado por elementos en un régimen oscilatorio (cf. sec. 1.2.3 inciso (vi)), entonces las interacciones se manifiestan a través de acoplamientos entre las fases de dichos elementos. Existen diferentes posibilidades de comportamientos cooperativos, por ejemplo, si se crea una condición inicial dada por un gradiente de fase constante en alguna dirección puede fabricarse una onda plana con una determinada longitud de onda o si el medio incluye alguna inhomogeneidad o defecto (i.e., una región donde la frecuencia de la oscilación fuera mayor que en el resto del medio), esta puede constituirse en un "marcapasos" que actúa como fuente de ondas concéntricas periódicas. A este tipo de medios distribuidos se los denomina **oscilantes**.

### 1.3.2. Ecuaciones de reacción–difusión

En las secciones anteriores se habló de los medios activos distribuidos (en particular de sistemas químicos) y del acoplamiento existente entre las unidades que los componen. El mecanismo de acoplamiento más común es aquél que se produce a través de la difusión de una especie de reacción. Para modelar este fenómeno se utilizan una clase de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales denominadas **ecuaciones de reacción–difusión**.

Consideremos el caso de un medio continuo donde se usan funciones de densidad local para describir la distribución de las partículas. Para una reacción química,  $c(\vec{x}, t)$  describe la concentración de la especie dada en la coordenada  $\vec{x}$ ,  $Q(\vec{x}, t)$  es la velocidad de creación o destrucción de la especie (i.e., por reacción química) y  $\vec{J}(\vec{x}, t)$  es la densidad de flujo (para cada vector unitario  $\vec{n}$  el producto escalar  $\vec{J}\vec{n}$  es la velocidad neta de entrada de la especie a través de un plano perpendicular a  $\vec{n}$ ). Estas funciones están definidas sobre un espacio  $\Omega$ , por eso en cualquier subespacio (un elemento del medio)  $\mathbf{B}$ , con  $\mathbf{B} \subseteq \Omega$ ,

$$\int_{\mathbf{B}} c(\vec{x}, t), \quad (1.24)$$

representa la población o la masa contenida en  $\mathbf{B}$ . Ahora, la variación temporal de esta masa se debe a un balance entre la cantidad creada dentro del volumen y al flujo neto a través de las fronteras  $\partial\mathbf{B}$ . Por lo tanto las contribuciones pueden escribirse como sigue,

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbf{B}} c(\vec{x}, t) d\vec{x} = - \oint_{\partial\mathbf{B}} \vec{J}\vec{n} dA + \int_{\mathbf{B}} Q(\vec{x}, t) d\vec{x}. \quad (1.25)$$

Si se asume que los campos son suaves, entonces puede aplicarse a la ecuación (1.25) el Teorema de la Divergencia, que para un campo  $\vec{F}$  en una región  $\mathbf{B}$  con frontera  $\partial\mathbf{B}$ , establece que,

$$\int_{\mathbf{B}} \vec{\nabla}\vec{F} dV = \oint_{\partial\mathbf{B}} \vec{F}\vec{n} dS, \quad (1.26)$$

de esto resulta entonces la siguiente expresión, donde se escribe la derivada temporal de  $c(\vec{x}, t)$  como  $c_t(\vec{x}, t)$ ,

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbf{B}} c(\vec{x}, t) d\vec{x} = - \int_{\mathbf{B}} \vec{\nabla}\vec{J}(\vec{x}, t) d\vec{x} + \int_{\mathbf{B}} Q(\vec{x}, t) d\vec{x}, \quad (1.27)$$

$$\int_{\mathbf{B}} c_t(\vec{x}, t) d\vec{x} = - \int_{\mathbf{B}} \vec{\nabla}\vec{J}(\vec{x}, t) d\vec{x} + \int_{\mathbf{B}} Q(\vec{x}, t) d\vec{x}, \quad (1.28)$$

$$\int_{\mathbf{B}} \left( c_t(\vec{x}, t) + \vec{\nabla}\vec{J}(\vec{x}, t) d\vec{x} - Q(\vec{x}, t) \right) d\vec{x} = 0, \quad (1.29)$$

$$\therefore c_t(\vec{x}, t) = Q(\vec{x}, t) - \vec{\nabla}\vec{J}(\vec{x}, t). \quad (1.30)$$

Como último paso para obtener la forma usual de las ecuaciones de reacción–difusión, deberíamos agregar a la expresión anterior la ley de Fick para la difusión,

$$\vec{J} = -\mathbf{D}\nabla c, \quad (1.31)$$

$$\therefore c_t(\vec{x}, t) = Q(\vec{x}, t) - \mathbf{D}\vec{\nabla}^2 c(\vec{x}, t), \quad (1.32)$$

donde  $\mathbf{D}$  es la constante de difusión para la especie. Este planteo es estrictamente válido para sistemas de un solo componente o para sistemas multicomponentes sin interacción entre especies, de otro modo la difusión de Fick, que no considera las interacciones entre especies no es apropiada y deben introducirse términos extras [9]. Los sistemas que se pueden modelar con este tipo de ecuaciones se llaman de reacción–difusión porque el término  $Q(\vec{x}, t)$  contiene los términos de reacción química para cada elemento de volumen.

## 1.4. Control en medios activos distribuidos

Los modelos genéricos usados para estudiar el comportamiento colectivo de sistemas activos distribuidos en física, química, biología o ciencias sociales constituyen una rama relativamente nueva de la física denominada **Sinergética** [10]. La idea general es tratar a los sistemas uniformes como constituídos por unidades simples descritas por un número limitado de variables. A primera vista esto no es representativo de sistemas químicos, y menos aun de sistemas biológicos o sociales, donde una célula o un ser humano son unidades de una gran complejidad. Sin embargo, un exámen más intensivo muestra que en cuanto a las interacciones colectivas entre ellos, estos sujetos pueden pensarse como unidades simples descritas por algunas pocas variables (i.e., la gran complejidad interna no se manifiesta en sus interacciones).

Esta propiedad de los seres vivos no es casual, si el sistema como un todo pudiera reflejar toda su complejidad interna entonces no podría mostrar ningún comportamiento estable o predecible. Debido a que una existencia con propósito a menudo implica predictibilidad, los sistemas con estas características son naturalmente seleccionados en el proceso de evolución [7].

Los sistemas vivos pueden observarse como constituídos por jerarquías de subsistemas autoorganizados. Esto es, en cada nivel existen subsistemas con unidades lo suficientemente autónomas como para interactuar de un modo simple entre ellas. Estas crean un patrón coherente que a su vez juega el papel de uno de los elementos constitutivos del próximo nivel. Sólo pequeñas influencias se ejercen desde unidades superiores para controlar a las jerarquías inferiores.

Así, la impresionante variedad existente en las actividades de los seres vivos, se produce por una combinación e interacción entre muchos patrones simples correspondientes a distintos niveles estructurales. Desde este punto de vista el fenómeno de autoorganización en sistemas fisicoquímicos sólo difiere del encontrado en sistemas biológicos en el (mucho menor) grado de complejidad.

### 1.4.1. Variables lentas y rápidas

El modo más simple de describir un elemento en un medio activo es tratarlo como a un **autómata discreto** [7]. Supongamos que al observar el comportamiento de este elemento, se determinan unos pocos regímenes funcionales o estados distintos. Si las transiciones entre ellos son lo suficientemente rápidas, el transiente puede ignorarse y el autómata estará en algún estado  $a_k = 1, 2, 3, \dots, k$ . El autómata puede ser determinista (i.e., el estado actual depende de la historia) o puede ser probabilista (i.e., existe una probabilidad para cada estado accesible y esto define la chance de que pase desde uno a otro). Si la

variable  $a$  describe el estado del sistema, entonces puede escribirse  $a(t_{n-1})$ ,  $a(t_n)$  para el estado del sistema en el tiempo  $t_{n-1}$ ,  $t_n$ . Para simplificar la notación se usa la abreviación  $a^{(n)}$  para el estado al tiempo  $t_n$ , y por lo tanto,

$$a^{(n+1)} = F(a^{(n)}), \quad (1.33)$$

para el caso determinista. Para el caso genérico, el estado del sistema se deberá definir con  $N$  variables, por lo tanto  $a^{(n)}$  será un vector  $N$ -dimensional,  $\vec{a}^{(n)} = (a_1^{(n)}, a_2^{(n)}, \dots, a_N^{(n)})$ , y obviamente  $\vec{F}(\vec{a}^{(n)})$  también. Hasta aquí las ideas desarrolladas tienen una clara analogía con los sistemas químicos tratados antes, i.e., un autómata representaría una celda de un medio continuo donde se realiza la reacción y las  $N$  variables necesarias para describir el sistema serían los valores de las concentraciones por ejemplo.

Ahora se supone que  $\Delta t = t_{n+1} - t_n$  es muy chico de modo que puede escribirse una ecuación de evolución como cociente incremental,

$$a(t + \Delta t) = a(t) + f(a(t)) \Delta t, \quad (1.34)$$

$$\dot{a}(t) = f(a), \quad (1.35)$$

donde  $\dot{a}(t)$  representa la derivada temporal de  $a$ . Las ecuaciones diferenciales propuestas no equivalen a modelar el sistema totalmente porque la estructura interna es muy complicada en la mayoría de los casos y se necesita un número  $N$  muy grande de variables para reflejarla. Es necesario realizar un exámen preliminar para encontrar el subconjunto de las variables genuinas o principales dentro de las  $N$  totales, las que efectivamente caracterizarán el estado de un elemento. Las otras propiedades o bien son irrelevantes o bien se ajustan adiabáticamente a la variación más lenta de las principales. A este proceso se lo denomina **reducción adiabática**. Las variables principales que determinan el comportamiento dinámico de los sistemas constituyen los **parámetros de orden** y las otras variables que se ajustan a la evolución de los parámetros de orden son las llamadas **variables esclavas**.

### 1.4.2. Control y comportamiento cooperativo

De lo expresado anteriormente vemos que el incentivo para estudiar sistemas activos distribuidos viene no sólo del deseo de explicar las formas naturales del comportamiento cooperativo. Resulta evidente ahora, que la teoría matemática de estos sistemas puede tener prometedoras aplicaciones en los campos de la tecnología y en los procesos de información [7].

El proceso de producción manual se compone de una secuencia de operaciones con herramientas donde cada una de ellas constituye un objeto independiente de las otras, esto es análogo al modo en el que el hombre formula un programa lógico de acciones y las ejecuta en el orden requerido. La ejecución de una tarea de producción viene precedida entonces, de un análisis racional que permite descomponer la tarea en una secuencia de operaciones elementales. En este contexto, la presencia de un agente central organizador es crucial para el proceso (e.g., la mayoría de los procesos industriales modernos).

Esta clase de procesos es diferente de las formas sinérgicas de organización, naturales a los seres vivientes. La forma usual de comportamiento de los seres vivos está basada en

interacciones cooperativas entre muchas unidades que dan como resultado una compleja autoorganización. Este modo de operación no presupone la existencia de un agente central con un completo plan de acción, el comportamiento de un sistema vivo surge de las interacciones entre sus unidades. De este modo, aun unidades muy simples pueden dar lugar a comportamientos extremadamente complejos a través de interacciones cooperativas.

¿Cómo controlar entonces un sistema activo distribuido (e.g., un sistema de reacción fisicoquímico, una población de animal)? Por un largo tiempo se creyó que la forma adecuada era proporcionar una lista detallada de instrucciones a cada elemento. Estas instrucciones debían ser suministradas por el agente central de control, presumiblemente con la información completa de todos los elementos y el conocimiento de las leyes que rigen su comportamiento cooperativo. La experiencia muestra (muchas veces trágicamente), que este esquema de control central no es eficiente y que inevitablemente lleva a inestabilidades y comportamientos caóticos [7], y demuestra la importancia de profundizar los estudios tendientes a entender los mecanismos de control utilizados por los seres vivos.

## 1.5. Catálisis heterogénea

Para fines de 1975 se impuso en EE.UU. la incorporación de conversores catalíticos en el camino de los gases de escape de los motores de combustión interna [11] ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)). Con esto se inauguró una nueva etapa en el estudio de reacciones de catálisis heterogénea.

La idea de incluir una planta química en miniatura dentro de millones de objetos móviles que debían operar en un amplio rango de condiciones y a su vez asegurar altas conversiones durante largos períodos de tiempo, requirió un gran desarrollo e interacción de distintas áreas del conocimiento científico y aplicado.

En este contexto, y paralelo al estudio de la reacción de B-Z, surgió a principios de la década de 1970 otra clase de sistemas capaces de presentar estructuras disipativas, las reacciones catalíticas superficiales.

### 1.5.1. Ultra Alto Vacío y oscilaciones

La primer evidencia de oscilaciones químicas en catálisis heterogénea fue encontrada por P. Hugo [12] y E. Wicke [13] para la oxidación de CO en un reactor de flujo sobre un catalizador de Pt soportado sobre alúmina. Prácticamente por definición las reacciones catalíticas heterogéneas representan sistemas lejos del equilibrio termodinámico y por lo tanto no es sorprendente observar en algunas de ellas oscilaciones en la velocidad de reacción y patrones espaciotemporales [14, 15, 16].

Esencialmente pueden distinguirse dos tipos de estudios con reacciones catalíticas heterogéneas superficiales; aquellos realizados bajo condiciones no-isotérmicas (esto significa presiones altas,  $> 1 \text{ mbar}$  que por lo tanto involucran variaciones locales de la temperatura debido a los calores de reacción y adsorción puestos en juego) en sustratos policristalinos y los realizados en condiciones isotérmicas (bajas presiones,  $< 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ) sobre sustratos monocristalinos. La ventaja que presentan los monocristales (como se describirá más detalladamente en la sec. 2.1) es que permiten un mayor grado de certeza respecto de la estructura superficial, pero es evidente que no son representativos de un sistema similar al utilizado en aplicaciones industriales, mucho más complejo.

Aunque al principio el acento era puesto en las características fenomenológicas y en los mecanismos responsables del comportamiento observado, con el desarrollo de las técnicas que permiten resolución espacial del estado del sistema, los aspectos de la organización espaciotemporal se convirtieron en un campo muy activo de investigación [14]. Desde entonces, una variedad fascinante de patrones dinámicos fueron reportados en diversos sistemas de reacción sobre superficies monocristalinas [17]. Si se comparan con los realizados en sistemas homogéneos, esta clase de estudios ofrece dos nuevos aspectos: la posibilidad de difusión anisotrópica debida a las características del medio y la existencia de nuevos mecanismos de sincronización global (e.g., acoplamiento por fase gaseosa). Estos son dos efectos que tienden a organizar el sistema y que al no estar presentes en medios de reacción como los descritos para la reacción de B-Z ofrecen un nuevo campo para el estudio de las estructuras disipativas.

Desde el punto de vista teórico es interesante observar a la transición entre regímenes sincronizados y no sincronizados o turbulentos a medida que los parámetros de control del sistema varían. Por otro lado, el alto grado de conocimiento de algunos sistemas estudiados en catálisis heterogénea (donde se conocen relativamente bien las características físicas) brindan un adecuado campo de pruebas experimental para nuevos conceptos e ideas.



# Parte I

## Fundamentos

[FUNDAMENTOS SOBRE TÉCNICAS DE ANÁLISIS SUPERFICIAL EN  
CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y SIMULACIONES COMPUTACIONALES]



# Capítulo 2

## Fundamentos Experimentales

”...dime por el amor del cielo el método,  
si es que lo hay, por el cual has podido  
sondear mi alma en tal asunto.”

*E. A. Poe*

*(Los crímenes de la Rue Morgue)*

Se describen en este capítulo los métodos experimentales utilizados para el estudio del comportamiento de sistemas sólido–gas en el régimen de presiones correspondientes al alto vacío ( $p \approx 1 \times 10^{-6}$  mbar). Para el monitoreo del estado de la superficie del catalizador se utilizaron medidas locales y globales de la variación de la función trabajo ( $\Delta\phi$ ). El seguimiento de los productos de reacción se realizó por medio de la espectroscopía diferencial de masas.

### 2.1. Introducción

El estudio de la interacción de gases con superficies sólidas ha sido un área de investigación científica básica y aplicada (corrosión, fabricación de dispositivos electrónicos, catálisis heterogénea) muy activa en los últimos 80 años. Los adelantos tecnológicos más significativos producidos van desde la primigenia bombilla eléctrica hasta el moderno catalizador de tres vías utilizado para la disminución de emisiones en los motores de combustión interna.

El término **adsorción** se utiliza para describir el proceso por el cuál una molécula o átomo (el *adsorbato*) forma un enlace con la superficie (el *adsorbente*). Si el enlace es físico (caracterizado por una redistribución de las densidades electrónicas dentro del adsorbato y del adsorbente por separado) se denomina adsorción física o **fisisorción** y las entalpías asociadas son del mismo orden que las de los procesos de condensación (entre  $-4$  y  $-40$  kJ mol $^{-1}$ , típicas para fuerzas del tipo de van der Waals). Cuando existe transferencia de electrones entre el adsorbato y el adsorbente (el enlace puede ser discutido en términos de su carácter iónico, covalente o metálico, i.e., es un enlace químico) las entalpías involucradas son marcadamente superiores, del orden de  $-100$  a  $-800$  kJ mol $^{-1}$  y el proceso se denomina ahora adsorción química o **quimisorción**.

El grado de cubrimiento ( $\theta$ ) del adsorbato sobre una superficie viene dado por la si-

guiente expresión,

$$\theta = \frac{N_S}{N}, \quad (2.1)$$

con  $N_S$  representando el número de sitios ocupados por el adsorbato y  $N$  el número total de sitios de adsorción del adsorbente. Cuando  $\theta = 1$ , se alcanza el cubrimiento de la **monocapa**.

El estudio de reacciones químicas catalizadas por superficies cristalinas está incluido en los procesos de quimisorción porque involucra la reorganización de los enlaces químicos entre los átomos de los adsorbatos. En particular nos restringiremos al estudio de sistemas catalíticos heterogéneos donde el adsorbente es la superficie de un metal de transición. El proceso mediante el cual un adsorbato interactúa con la superficie de un sólido metálico puede interpretarse en términos de diagramas de orbitales moleculares y de las bandas electrónicas respectivamente. En la figura 2.1 se esquematiza la quimisorción de una molécula diatómica simple sobre un metal de transición.

A medida que la molécula se acerca a la superficie pueden observarse dos efectos, el ensanchamiento y el desdoblamiento de los orbitales moleculares respecto a la molécula libre. Esto se debe a la mayor superposición de las funciones de onda de los electrones del metal y de la molécula a medida que la distancia entre ambos disminuye. Ahora, los electrones en el metal ocupan un continuo de estados de energía donde el correspondiente al más alto ocupado se denomina **nivel de Fermi** ( $E_F$ ) (estrictamente se denomina nivel de Fermi al nivel ocupado más alto cuando  $T = 0 K$ ) [19]. Ocurrirá una transferencia de electrones entre la superficie y los orbitales  $\sigma^*$  del adsorbato hasta que el estado electrónico más alto ocupado de la molécula coincida con  $E_F$  del metal. Dependiendo de la altura relativa de los niveles  $E_F$  y los orbitales antienlazantes, el enlace intramolecular se debil-

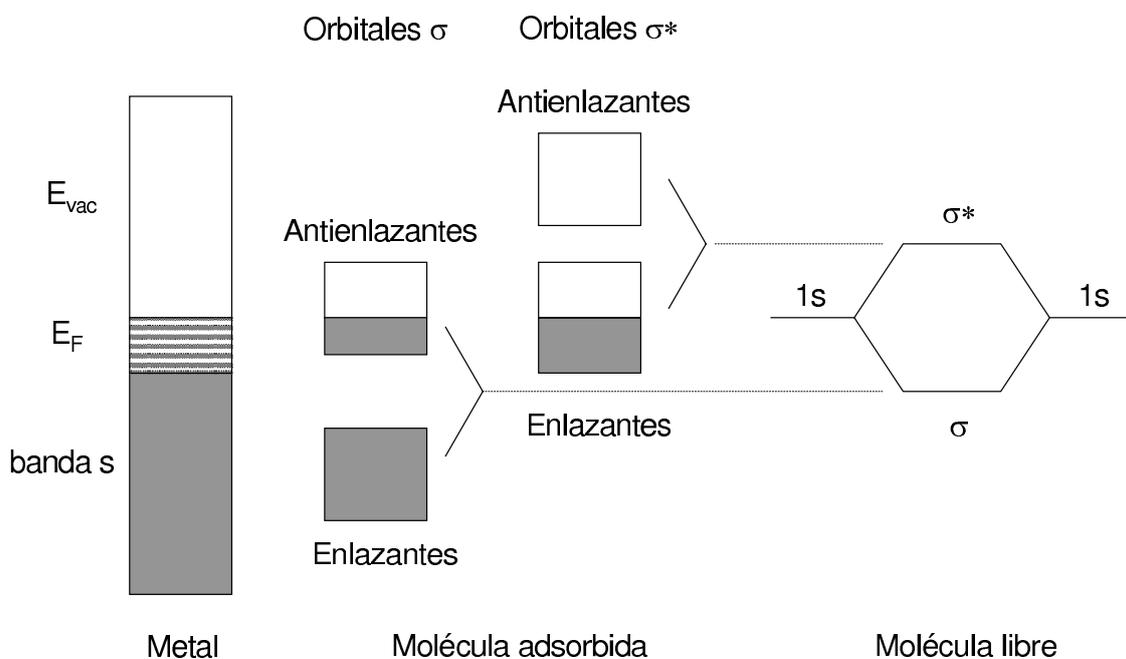


Figura 2.1: Diagrama de orbitales para la quimisorción de una molécula diatómica sobre un metal de transición. El llenado parcial de los estados antienlazantes del adsorbato debilita el enlace intramolecular. Adaptado de ref. [18].

itará y ocurrirá la disociación o no. Aquellos metales (e.g., Cu) que no pueden transferir carga a los orbitales  $\sigma^*$  de un adsorbato simple como la molécula de  $H_2$ , serán poco activos en su disociación, mientras que metales con bandas d parcialmente llenas como el Pd o el Pt, serán activos en este proceso. El término usualmente utilizado en la literatura para referirse a este llenado de orbitales  $\sigma^*$  (o más generalmente, a orbitales antienlazantes) por transferencia de carga desde el metal es **"retrodonación"** [18] (también denominado modelo de Blyholder [20, 21]).

Las propiedades fisicoquímicas de una superficie van a depender de su estructura electrónica y esta a su vez, dependerá también de la naturaleza y ubicación de los átomos que la conforman. Invariablemente, las superficies cristalinas *"rugosas"* contienen una variedad de dominios con diferentes geometrías; e.g., regiones planas (terrazas) y defectos (escalones, y otros defectos puntuales). Debido a que la distribución de átomos en cualquiera de estos defectos es diferente, también lo serán las propiedades electrónicas. Así, cualquier investigación teórica o experimental de una superficie *"rugosa"* a nivel atómico es un problema cuya solución resulta inaccesible porque cualquier información extraída contendrá una superposición de las propiedades de las diferentes fracciones que la componen. Aun cuando los catalizadores reales son generalmente del tipo descripto, se busca encarar el problema utilizando sustratos que permitan definir el estado químico y estructural de la superficie de manera unívoca. Los sustratos que ofrecen esta posibilidad son los **monocristales**.

Un monocristal se fabrica cortando el material según una cierta orientación (fijada utilizando difracción de rayos X [22]) que define un plano cristalino caracterizado según el índice de Miller correspondiente. Aunque es evidente que el simple corte de un cristal genera una periodicidad bien definida en el plano expuesto, la mayoría de las superficies reales exhiben variaciones en la periodicidad no sólo en el plano paralelo a la superficie sino también en el plano perpendicular. Los átomos de la superficie están sometidos a efectos de borde originados en la pérdida de coordinación de los átomos de la interfase sólido-vacío. Como respuesta, la superficie sufre una relajación que consiste en el desplazamiento de los átomos de sus posiciones originales en el seno del cristal. En todos los casos se observa un movimiento de los planos más cercanos a la interfase (típicamente cinco a seis capas atómicas) siendo característica una contracción de la distancia interplanar para la primera capa. Cuando la energía superficial es suficientemente grande, no sólo ocurre la relajación superficial en la dirección perpendicular al plano superficial, sino que también se observa una redistribución de los átomos del cristal en la primera capa con un cambio de la geometría. A este fenómeno se lo denomina **reconstrucción superficial**. En la figura 2.2 puede observarse una de las reconstrucciones superficiales más típicas (que será objeto de estudio en capítulos posterior), la que sufre el plano (100) del Platino.

Para explorar a nivel atómico las propiedades catalíticas de una superficie definida, es indispensable mantener las presiones de los reactivos en condiciones de trabajo de modo tal de mantenerlas limpias el tiempo suficiente para realizar alguna reacción de interés sin que otros adsorbatos no deseados la envenenen (i.e., ocupen los sitios activos). Por ejemplo, si el adsorbato es CO a temperatura ambiente y la presión es  $p_{CO} = 1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , entonces tomando como densidad superficial de sitios  $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , el tiempo necesario para formar una monocapa es 2,6 *seg.*; pero si  $p_{CO} = 1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$  el tiempo es  $\approx 7$  horas. Las presiones que se utilizan entonces para preparar superficies limpias son menores

a  $1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$  y pertenecen al régimen denominado de **Ultra Alto Vacío (UAV)**, aunque durante condiciones de reacción son del orden de  $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ .

## 2.2. Cámara de Vacío

La cámara de vacío donde se realizaron las experiencias que se presentarán en los siguientes capítulos, es una cámara estándar marca *Varian* de acero inoxidable con un volumen de  $300 \text{ L}$ , equipada con bridas donde se montan los aparatos para practicar diferentes técnicas de caracterización superficial. En nuestro caso, un Espectrómetro de Masas de Cuadrupolo (QMS) (*Leybold-Heraeus, Quadrupac Q100*) y un Microscopio de Emisión de Fotoelectrones (PEEM) (fabricado por W. Engel, Fritz-Haber-Institut Berlin [23]) ambos diferencialmente bombeados, el equipo para realizar Espectroscopía Auger (AES) y Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED) (*Omicron* de vista trasera), una Sonda de Kelvin (*Delta-Phi, Sonda Kelvin S*) y finalmente un cañón para bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  (*Leybold-Heraeus*). Durante los experimentos PEEM, se usó luz UV proveniente de una lámpara de Deuterio con máximo de emisión en  $5,2 - 6,2 \text{ eV}$ . En la figura 2.3 se muestra un esquema del recipiente principal de la cámara junto con los equipos instalados en cada posición.

La presión base obtenida de  $\approx 2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$  se debe a la acción conjunta de una Bomba Turbomolecular (*Leybold-Heraeus, Turbovac 360*) con potencia de succión de  $360 \text{ L/s}$ , una Bomba de Captura de Iones (*Varian Ion-getter pump*) con potencia de succión de  $80 \text{ L/s}$  y una Bomba de Sublimación de Titanio (*Varian Ti sublimation pump*). El prevacío necesario para el funcionamiento de las anteriores bombas de alto vacío se generó con Bombas Rotatorias conectadas en serie (*Balzars* rotatory pump). Las medida de presión en los rangos de UAV y de presiones  $> 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$  se realizaron con un Manómetro de Ionización (*Varian*) y con Manómetros de Pirani (*Leybold*) respectivamente. Los gases utilizados en las experiencias (*Linde AG*) fueron rotulados por los fabricantes con un grado de pureza superior a  $99,999\%$ , esto se confirmó mediante medidas realizadas en el laboratorio con QMS. En la figura 2.4 puede observarse un diagrama detallado de las

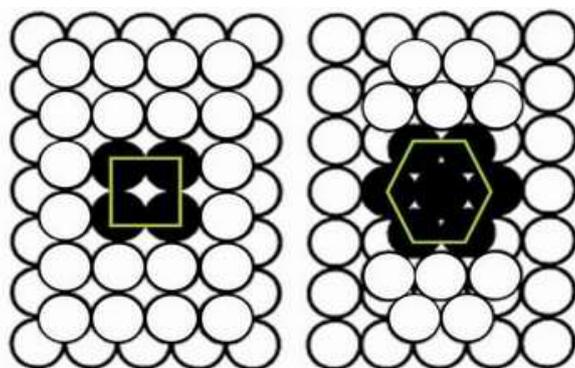


Figura 2.2: Esquema mostrando la reconstrucción superficial entre las fases cuadrada o  $1 \times 1$  (izquierda) y la fase hexagonal reconstruida o hex (derecha) de la cara cristalina (100) del Platino. Marcados en negro se distinguen un conjunto de átomos de la primera capa que permiten una clara visualización de la geometría.

conexiones de las bombas y manómetros.

Para evitar la difusión de aceite de las bombas rotatorias en el sistema, se intercalaron filtros de zeolita (*Balzers ZFO-040*) en la línea de succión. En cuanto al dispositivo para el ingreso de gas en el recipiente principal, procedimos de la siguiente manera. La presión inicial en los minitubos de los gases utilizados se redujo a  $\approx 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  con un compensador automático en la línea de prevacío (*MKS*) y luego el flujo se fijó de modo tal de obtener una presión constante en la cámara.

## 2.3. Principios sobre técnicas y equipos utilizados

En la siguiente sección se incluye una descripción introductoria a todas las técnicas utilizadas en los experimentos realizados, para una completa revisión se refiere a los textos clásicos en Ciencia de Superficies de Christmann, Ertl y Woodruff [22, 24, 25].

### 2.3.1. Bombas

Se utilizaron para generar el vacío dentro de la cámara dos tipos de bombas; de prevacío (bombas rotatorias), que permiten reducir la presión desde valores cercanos a la atmosférica hasta  $\approx 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ ; y las que operan a presiones iniciales por debajo de este valor y se describen a continuación.

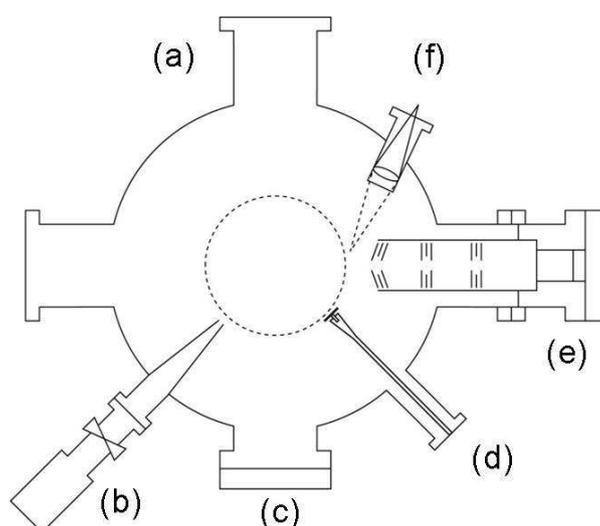


Figura 2.3: Vista superior del recipiente principal de la cámara de vacío utilizada en los experimentos. (a) Bridas para montar el equipo de LEED y AES. (b) QMS diferencialmente bombeado. (c) Ventana transparente. (d) Sonda de Kelvin y posición para el cañón de iones  $\text{Ar}^+$ . (e) PEEM diferencialmente bombeado. (f) Lámpara UV de Deuterio.

## Bombas Turbomoleculares

Si se supone como elástico el choque entre una partícula y una superficie plana, entonces ocurre una reflexión por la cual la dirección del vector velocidad cambia sin modificar su magnitud. Colocando una segunda superficie en el camino de la partícula entonces este proceso se repite y el efecto final es el de conferir una dirección determinada al movimiento inicialmente aleatorio dado por la agitación térmica. Este es el principio por el cual actúa una bomba turbomolecular y en la figura 2.5 se presenta un diagrama del mismo. Una bomba Turbomolecular comercial se compone de una serie de aspas como la que se muestra en la figura 2.5 que giran en torno a un eje concéntrico. En el rango de presiones correspondientes al flujo molecular,  $\approx 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ , se cumple la condición de que  $d \geq l$  donde  $d$  es el camino libre medio de una partícula y  $l$  es la distancia entre las cuchillas de dos etapas de bombeo sucesivas. Resulta evidente la necesidad de un prevacío, dado que si la presión es mayor que cierto valor límite, el efecto del choque entre partículas haría desaparecer la dirección preferencial impartida por la bomba. Las presiones mínimas obtenidas con las bombas turbomoleculares son del rango de  $10^{-6} \text{ mbar}$ .

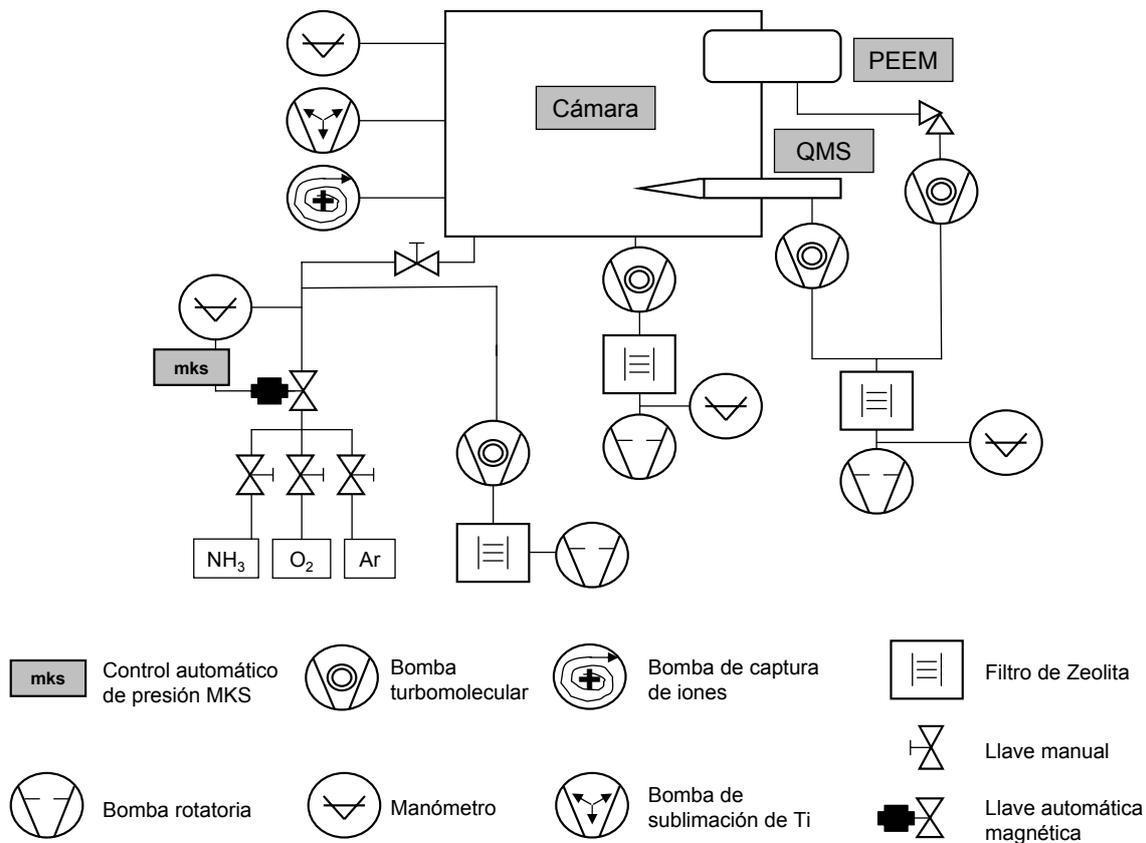


Figura 2.4: Disposición de las conexiones de las bombas y manómetros a la cámara.

### Bombas de Captura de Iones

Un diagrama de la estructura de una bomba de captura de iones se puede observar en la figura 2.6. Básicamente se compone de un ánodo compuesto por varios cilindros de acero inoxidable que son mantenidos a un alto voltaje ( $3 - 7 \text{ kV}$ ) con respecto al cátodo fabricado con Titanio. En la región entre los electrodos se genera un campo magnético orientado según se muestra en la figura 2.6. El campo eléctrico y la distancia entre cátodo y ánodo son suficientes como para generar una corriente de electrones que viajan en ese espacio. Esos electrones son acelerados y pueden chocar en su camino con moléculas y generar iones positivos que son atraídos por el campo hacia el cátodo de Ti. El campo magnético presente cumple la función de aumentar el camino medio de los electrones porque los obliga a describir trayectorias helicoidales.

De esta forma el efecto de bombeo neto ocurre por tres mecanismos: (i) la formación de compuestos estables con presiones de vapor muy bajas entre el Ti del cátodo y una variedad de moléculas del gas residual en la cámara (este es el caso de moléculas reactivas como CO, NO, O<sub>2</sub>), (ii) los iones, acelerados por el campo eléctrico, impactan sobre la superficie catódica con gran energía y desprenden átomos de Ti generando en las vecindades una capa con propiedades absorbentes, y finalmente (iii) algunas moléculas poco reactivas (e.g., gases nobles) forman iones que son acelerados pero que no se combinan química-

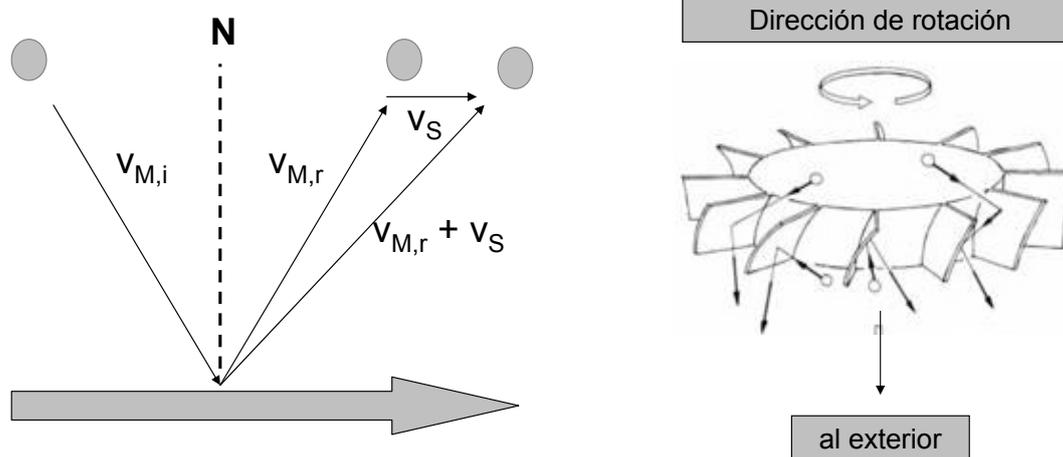


Figura 2.5: Principio de funcionamiento de una bomba turbomolecular. En el panel de la izquierda  $\mathbf{N}$  representa la normal a la superficie,  $\mathbf{v}_{M,i}$  representa la velocidad incidente,  $\mathbf{v}_{M,r}$  representa la resultante y  $\mathbf{v}_S$  la velocidad de la superficie. En el panel de la derecha se esquematiza una de las etapas de bombeo.

mente con el Ti; igualmente pueden quedar atrapados porque debido a su alta energía penetran hasta diez capas atómicas dentro del cátodo. De cualquier modo este efecto de bombeo no es del todo satisfactorio porque cada vez que se enciende la bomba, nuevas capas de Ti dispersado se generan y liberan algunas de las moléculas absorbidas. Por esto resulta característico un aumento inicial de presión en la cámara cada vez que se pone en funcionamiento una bomba de captura de iones. El límite inferior de presiones posibles de ser alcanzadas es del orden de  $10^{-11}$  mbar y se aumenta notablemente la eficiencia de bombeo cuando se usa en conjunto con una bomba de sublimación de Titanio.

### Bombas de Sublimación de Titanio

Su principio de funcionamiento se basa en la capacidad del Titanio para reaccionar químicamente con los gases reactivos que se encuentran en la cámara de vacío. El arreglo experimental se muestra en la figura 2.7. Un filamento de Ti se calienta resistivamente hasta que por evaporación, una fina película se deposita sobre la superficie de acero inoxidable de la cámara. Esta película es químicamente activa y puede adsorber gases reactivos como  $H_2$ ,  $O_2$ , NO ó  $N_2$  hasta su agotamiento. Los límites inferiores de presión que se pueden alcanzar son del orden de  $10^{-11}$  mbar.

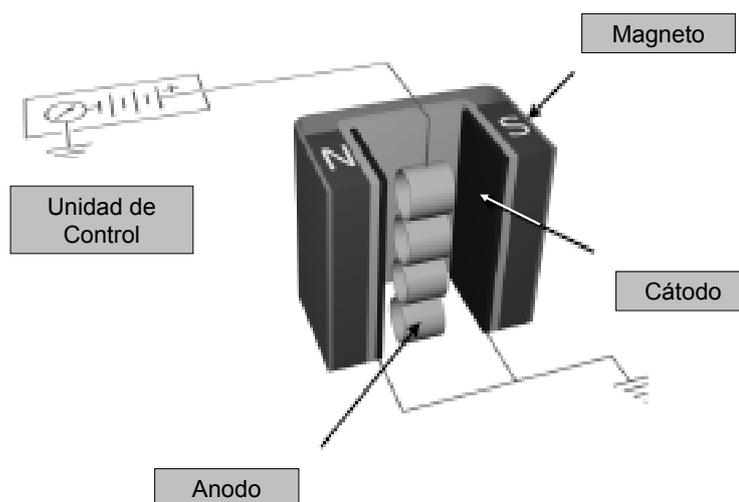


Figura 2.6: Principio de funcionamiento de una bomba de captura de iones.

### 2.3.2. Manómetros

#### Manómetro de Pirani

El rango de utilidad del manómetro de Pirani es de presiones mayores a  $\approx 10^{-4} \text{ mbar}$ . Consiste de un cable de metal que se calienta por medio del paso de corriente eléctrica. La temperatura final del cable depende del equilibrio entre el efecto de la corriente que pasa y la disipación a través del medio gaseoso que lo rodea. A medida que la presión del gas descende, también lo hacen la conductividad térmica y por lo tanto la temperatura final de equilibrio aumentará. Como la resistencia del cable es función de la temperatura, la presión se puede medir a través de ella.

#### Manómetro de Ionización

El manómetro de ionización se utiliza en rangos de presión mucho más bajos que los medidos con el de Pirani (hasta  $\approx 10^{-11} \text{ mbar}$ ) y su principio de funcionamiento se ilustra en la figura 2.8. Una fuente de partículas ionizantes (generalmente electrones) ioniza las moléculas neutras de gas que encuentra en su camino; los iones así generados son acelerados hacia el colector donde se mide la corriente de ionización y a través de ella la presión. La recolección de electrones en el ánodo a energías correspondientes a una diferencia de potencial de  $\approx 150 \text{ V}$ , resulta en la creación de un flujo de rayos-X "suaves". Los rayos-X que llegan al colector causan fotoemisión de electrones y esta corriente es indistinguible de los iones que se usan para medir la presión, por lo tanto fijan un límite inferior para los valores medidos en un manómetro de ionización. Este límite se conoce como el "límite de rayos-X" del manómetro y depende en gran parte del diseño. El diseño de Bayard–Alpert [27] que se muestra en la figura 2.9 reduce sustancialmente la emisión de rayos-X y por lo tanto aumenta el rango de valores de medida. La mejora consta básicamente en la siguiente idea; al reducir el área del colector de iones (una gran superficie favorece la eficiencia de los rayos-X para el proceso de fotoemisión) se reduce también la eficiencia de recolección de rayos-X.

### 2.3.3. Espectroscopía de Masas con detector de cuadrupolo (QMS)

La Espectroscopía de Masas (Quadrupole Mass Spectroscopy) es un método de detección que se basa en la relación masa sobre carga ( $m/q$ ) que tienen los fragmentos que se

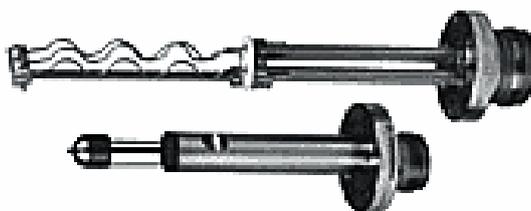


Figura 2.7: La parte plana de la derecha es para el contacto externo con la fuente de voltaje, mientras que los filamentos de Ti se disponen dentro de la cámara. Usualmente, para evitar la sublimación de Ti sobre todo el interior, se monta el filamento sobre un compartimiento separado.

forman al ionizar moléculas. En los experimentos realizados se usó un arreglo como el que se muestra en la figura 2.10. La corta distancia desde la punta del cono del QMS hasta la

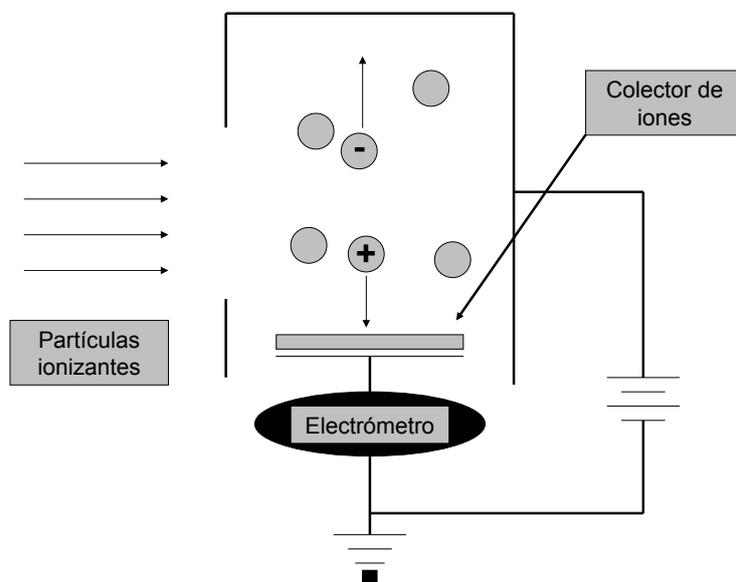


Figura 2.8: Esquema ilustrando el principio de funcionamiento del manómetro de ionización. Adaptado de [26].

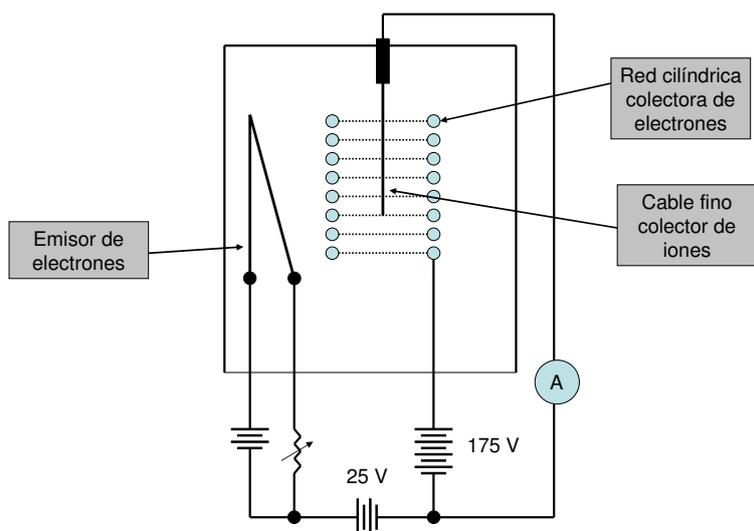


Figura 2.9: Manómetro de Bayard y Alpert donde se reduce el tamaño del colector de iones para evitar la emisión de fotoelectrones por generación de rayos-X. Adaptado de [27].

muestra ( $\approx 2\text{ mm}$ ) y la conexión con una bomba turbomolecular para lograr un gradiente de presión, permiten descartar la detección de especies no generadas sobre la superficie (e.g., reacción sobre los filamentos dentro de la cámara) cuando se opera el equipo en experimentos de reacción o de desorción. Las técnicas que se utilizaron con ayuda del equipo de QMS fueron la Desorción con Temperatura Programada (TPD) y la Reacción con Temperatura Programada (TPR). Para los espectros TPR utilizamos la cámara de vacío como un reactor de flujo, es decir, se fijó una presión interna constante al balancear la velocidad de bombeo y la de admisión de los gases en la cámara.

### Desorción con Temperatura Programada (TPD) y Reacción con Temperatura Programada (TPR)

La desorción de moléculas adsorbidas brinda detallada información sobre la magnitud de las interacciones entre la superficie y los adsorbatos. En ambas técnicas se genera una rampa lineal de temperatura mediante un dispositivo externo y se sigue mediante QMS la cantidad de adsorbato desorbido como función de la temperatura de la muestra. La diferencia entre ambas es que en TPD sólo se admite una especie química en la cámara por lo que no se espera reacción, mientras que en TPR se establecen condiciones de reacción y se mide la cantidad e identidad del producto de la reacción catalítica a distintas temperaturas.

A medida que la temperatura aumenta y la energía térmica disponible alcanza para romper enlaces de las especies quimisorbidas, es posible observar desorción. Para el caso más simple, donde la energía de activación para la desorción no depende del cubrimiento, se observa en el espectro de desorción un pico simple (Señal  $m/q$  QMS vs  $T$ ). Debido

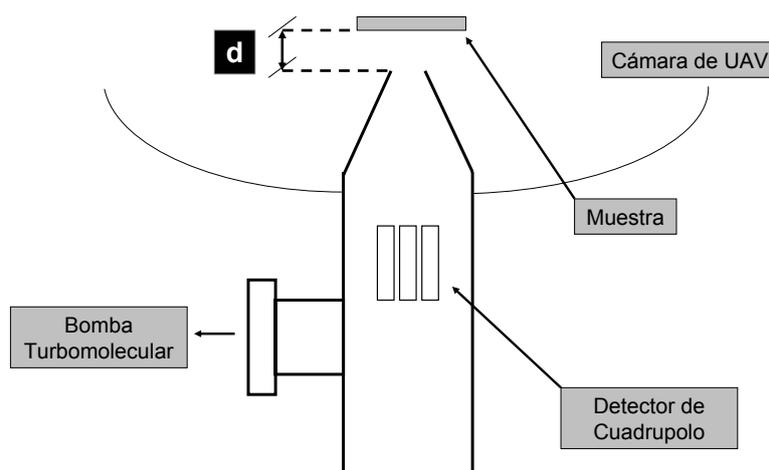


Figura 2.10: Diagrama de la disposición del espectrómetro de masas diferencialmente bombeado con detector de cuadrupolo. La muestra se ubica como en la figura y el cono con diámetro de apertura  $\approx 5\text{ mm}$  se coloca durante las medidas a una distancia  $d = 2\text{ mm}$  de la muestra.

a que el experimento se realiza en cámaras de UAV, la temperatura del centro del pico corresponde a la máxima velocidad de desorción. El análisis del espectro de desorción permite conocer la energía de activación para el proceso, la magnitud y naturaleza de las interacciones entre los adsorbatos y el cubrimiento relativo de un adsorbato (para una discusión más detallada ver el trabajo clásico de Redhead y col. [28]).

Todo este análisis es válido también para el caso del experimento de TPR, pero debe sumarse el efecto de la dependencia con la temperatura de las energías de activación para la reacción química. En particular, es posible medir la velocidad de reacción en nuestro caso por medio de la señal de QMS  $m/q = 28$ , debido a que se cumple la condición de que la magnitud de la rampa de temperatura aplicada es más lenta que la velocidad de bombeo.

### 2.3.4. Medidas globales y locales de la función trabajo ( $\Delta\phi$ ): PEEM y método de Kelvin

#### Estructuras superficiales y $\Delta\phi$

La función trabajo ( $\Delta\phi$ ) de un sólido metálico es la energía mínima necesaria para llevar un electrón desde el nivel más alto ocupado (nivel de Fermi) al vacío. Esto es, a una distancia fuera de la superficie tal que no sienta más el efecto de las atracciones coulómbicas de largo alcance con su carga imagen (cf. ver fig. 2.11(c)).

Ahora, siendo la energía de Fermi de un sólido una propiedad del seno asociada con la atracción electrostática entre los núcleos y los electrones de valencia, ¿Cómo puede  $\Delta\phi$  brindar información sobre propiedades superficiales? La respuesta consiste en tener en cuenta que una superficie sólida no actúa como una barrera de potencial infinita para los electrones dentro de un sólido. Aunque se encuentren fuertemente atraídos por los núcleos positivos, la función de onda de los electrones no tiene amplitud cero en las regiones inmediatamente fuera de la superficie (se hace cero a una distancia de  $\approx 1\text{ nm}$ ) por lo que aparece un exceso de carga superficial negativa, el llamado efecto de "electron overspill" o de derrame electrónico. Para preservar la electroneutralidad se genera un exceso de carga positiva dentro de la superficie y con esto una capa dipolar como se esquematiza en la figura 2.11(a). La función trabajo se puede considerar entonces producto de dos contribuciones, una asociada con las propiedades electrónicas en el seno del sólido y otra con el dipolo superficial generado. La expresión para  $\Delta\phi$  es la siguiente,

$$\Delta\phi = e \Delta V - \mu = e (\phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{sup}}) - \mu, \quad (2.2)$$

siendo  $\mu$  el potencial químico de los electrones en el metal (no depende del campo externo aplicado, sólo de la naturaleza del material),  $e$  la carga del electrón y  $\Delta V = \phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{sup}}$ .  $\Delta V$  representa la diferencia de potencial generada por el dipolo superficial, y  $\phi_{\text{metal}}$  y  $\phi_{\text{sup}}$  los potenciales electrostáticos inmediatamente dentro y fuera del sólido respectivamente. La expresión para el potencial electroquímico  $\tilde{\mu}$  de los electrones en el metal es,

$$\tilde{\mu} = \mu - e \phi_{\text{metal}}, \quad (2.3)$$

entonces, usando las ec. (2.2) y (2.3) (notar que  $\tilde{\mu} = E_{\text{Fermi}}$ ) se puede escribir en forma explícita la relación entre la función trabajo de la superficie y la energía del nivel de Fermi,

$$\Delta\phi = -e \phi_{\text{sup}} - E_{\text{Fermi}}. \quad (2.4)$$

Ahora, resulta evidente que la función trabajo debe depender de la estructura superficial. Cuanto mayor sea el efecto de "overspill", mayor será el dipolo generado y como esta magnitud es función de la geometría de la superficie (a mayor densidad atómica, más electrones disponibles). Aun para un mismo elemento, diferentes estructuras superficiales tendrán (en general) también diferentes funciones trabajo (e.g., cf. fig. 2.2, para el Platino la fase hex más densamente empaquetada que la  $1 \times 1$  tendrá mayor valor de  $\Delta\phi$ ).

### Efecto de los adsorbatos

La adsorción de algunas especies puede modificar las propiedades electrónicas de una superficie de modo tal de cambiar la función trabajo. No es una tarea simple inferir el signo y la magnitud del cambio en  $\Delta\phi$  para un dado adsorbato, y aunque existen numerosos ejemplos donde las reglas generales que se presentan a continuación no son aplicables (ver [29, 30] para un par de ejemplos ilustrativos), resulta útil para racionalizar los resultados que se presentarán en los siguientes capítulos.

Los casos de un adsorbato que aumenta la función trabajo y de otro que la disminuye

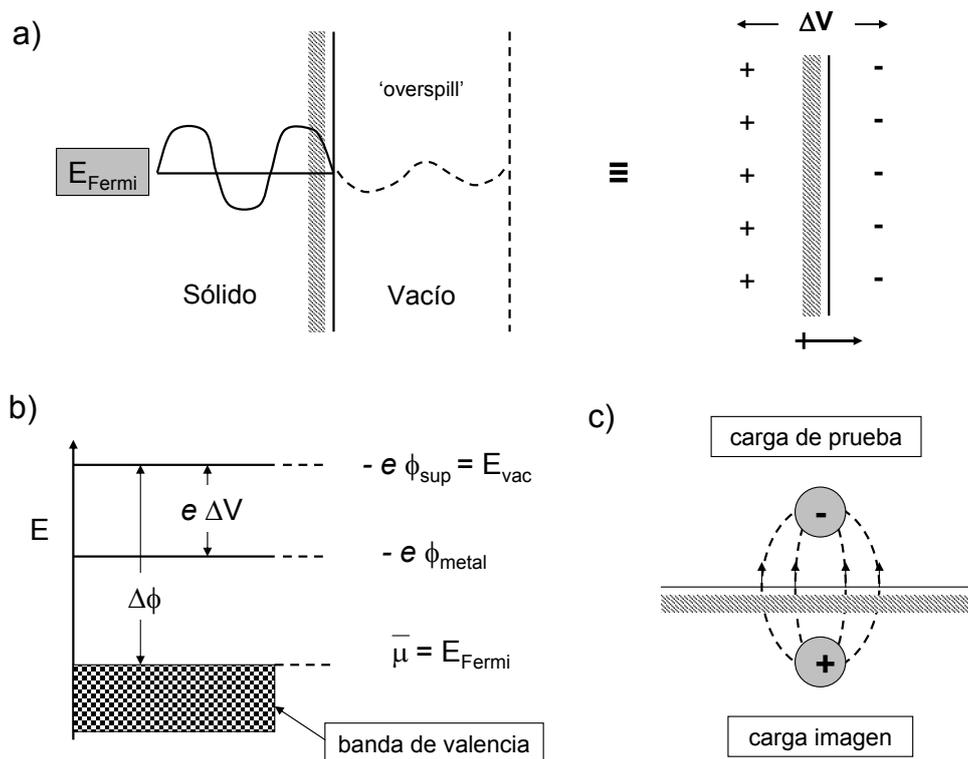


Figura 2.11: (a) Momento dipolar superficial inducido como consecuencia de la penetración de los electrones fuera del sólido ("electron overspill"  $\approx 1 \text{ nm}$ ) (b) Diagrama de niveles de energía para la función trabajo de un sólido metálico. El ancho de la banda de valencia es de  $\approx 10 \text{ eV}$ .  $E_{\text{vac}}$  y  $E_{\text{Fermi}}$  representan las energías del vacío y del nivel de Fermi respectivamente;  $e$  es la carga del electrón y  $\Delta V = \phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{sup}}$ , con  $\Delta V$  la diferencia de potencial generada por el dipolo superficial. (c) Esquema de la inducción de una carga imagen positiva en la superficie como consecuencia de la presencia de una carga de prueba negativa sobre ella.

son presentados en la figura 2.12. Cuando un adsorbato es electropositivo (e.g., metales alcalinos) tiene baja energía de ionización, en el diagrama de la figura 2.12 (a) se puede observar esto en la altura relativa del último nivel ocupado del adsorbato y el del nivel de Fermi del metal. Así, ocurre una transferencia de carga hasta que las energías se igualan y entonces la situación final de equilibrio es una concentración de carga positiva sobre la superficie metálica que produce una reducción de la función trabajo para este sistema. En el caso (b) se aplica el mismo razonamiento con resultados opuestos.

### Método del capacitor oscilante de Kelvin

El método del capacitor oscilante de Kelvin brinda datos globales del valor de la función trabajo de una superficie. Tiene la ventaja de ser robusto y poder usado a altas presiones, pero sólo permite obtener valores relativos de la función trabajo.

Cuando dos metales conductores A y B, con potenciales electroquímicos distintos  $\tilde{\mu}_A$  y  $\tilde{\mu}_B$  dados por las expresiones,

$$\tilde{\mu}_A = \mu_A - e\phi_{metal, A_0}, \quad (2.5)$$

$$\tilde{\mu}_B = \mu_B - e\phi_{metal, B_0}, \quad (2.6)$$

se ponen en contacto eléctrico ocurre una transferencia de carga hasta alcanzar el equilibrio  $\tilde{\mu}_A = \tilde{\mu}_B$ , cuando los niveles de Fermi de ambos materiales se igualan. Esto ocurre mediante una modificación de la diferencia  $(\phi_{metal, A_0} - \phi_{metal, B_0})$  en la ecs. (2.5) y (2.6), que ahora será  $(\phi_{metal, A} - \phi_{metal, B})$  y balanceará la diferencia entre potenciales químicos

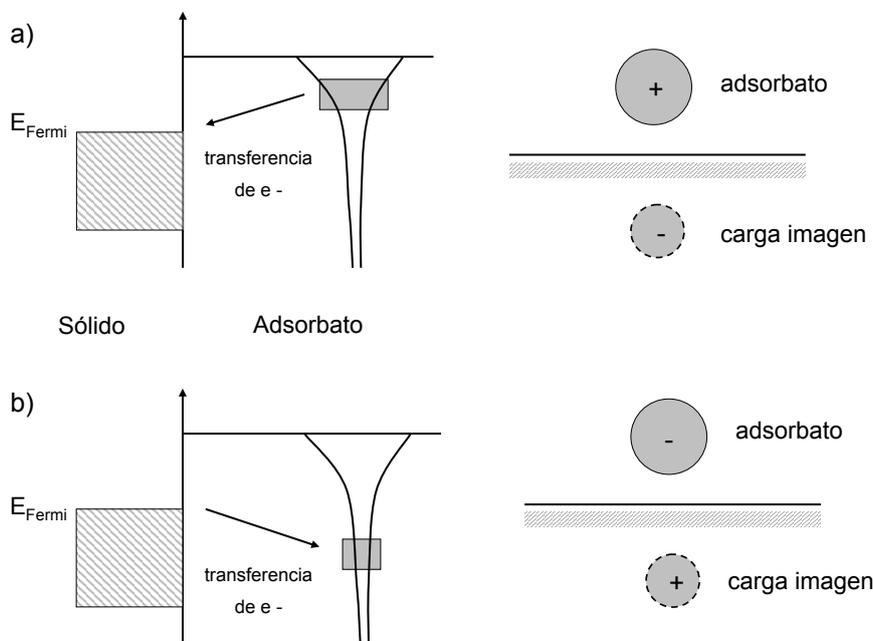


Figura 2.12: Variación de  $\Delta\phi$  con distintos adsorbatos. (a) Adsorbato que dona carga. (b) Adsorbato que toma carga.

$$\mu_A - \mu_B,$$

$$V_{\text{metal}, AB} = (\phi_{\text{metal}, A} - \phi_{\text{metal}, B}) = \frac{\mu_A - \mu_B}{e}. \quad (2.7)$$

La magnitud  $V_{\text{metal}, AB}$  definida por la ec. (2.7), se denomina *diferencia interna de potencial de contacto* y se debe a que los electrones de los metales A y B tienen diferentes potenciales químicos. La magnitud de  $V_{\text{metal}, AB}$  depende de la temperatura y condiciona los fenómenos termoeléctricos.

Utilizando la ec. (2.4) se puede definir  $V_{\text{sup}, AB}$ , que representa la diferencia de potencial entre dos puntos ubicados justo fuera de la superficie, uno sobre el metal A y otro sobre el metal B, i.e., la *diferencia externa de potencial de contacto* o diferencia de potencial contacto (CPD). Con la misma condición de igualdad de los potenciales electroquímicos usada arriba, pero aplicada a la ec. (2.4), se obtiene la siguiente expresión,

$$V_{\text{sup}, AB} = (\phi_{\text{sup}, A} - \phi_{\text{sup}, B}) = -\frac{\Delta\phi_A - \Delta\phi_B}{e}, \quad (2.8)$$

en la figura 2.13 se muestran diagramas de los cambios que ocurren cuando dos metales se ponen en contacto eléctrico.

La técnica de Kelvin para la medida de la función trabajo se basa en la siguiente idea. Si dos conductores metálicos en contacto eléctrico se disponen como un pequeño capacitor (cf. fig. 2.13), entonces la diferencia de potencial  $V_{\text{sup}, AB}$  justo fuera de las superficies

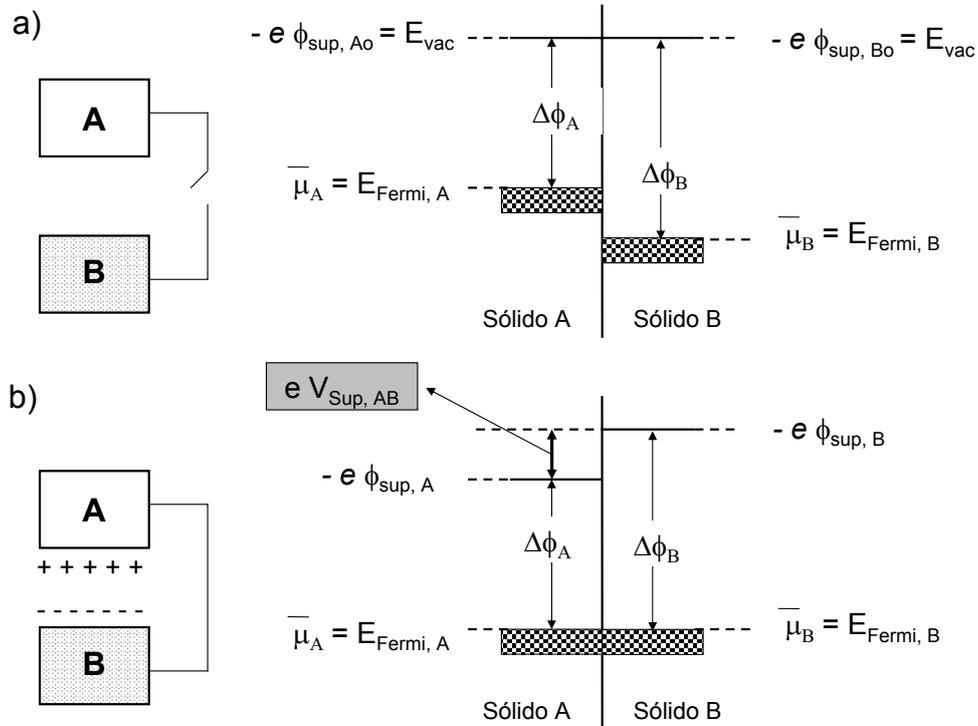


Figura 2.13: Variación de los niveles electrónicos en dos metales con diferente potencial químico. (a) Situación a circuito abierto. (b) Situación cuando están conectados.

provocará una carga  $Q$  que, según las ecuaciones de la electrostática, viene dada por,

$$Q = C V_{sup, AB}, \quad (2.9)$$

la capacidad  $C$  depende del arreglo geométrico y puede ser variada, e.g., si se mantiene una variación periódica de frecuencia  $\omega/2\pi$  de la distancia entre las placas paralelas,

$$C(t) = C_0 + \Delta C \sin(\omega t), \quad (2.10)$$

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = V_{sup, AB} \frac{dC}{dt} = V_{sup, AB} \omega \cos(\omega t). \quad (2.11)$$

Si se intercala una fuente externa de voltaje  $V_{ext}$  en el circuito que une los dos metales, cuando se cumpla la condición  $V_{ext} = V_{sup, AB}$  no habrá diferencia de potencial entre las placas del capacitor, y la corriente generada en el circuito externo por variación de  $C$  será nula. Así, una vez que se fija el valor de referencia usando el capacitor oscilante de Kelvin, puede ser medido el cambio inducido por la adsorción de una especie en la superficie. En la figura 2.14 se muestra un diagrama de la sonda de Kelvin utilizada.

### Microscopía de Emisión de Fotoelectrones (PEEM)

La Microscopía de Emisión de Fotoelectrones (Photoelectron Emission Microscopy, PEEM) es una técnica que permite obtener imágenes de una superficie metálica por medio

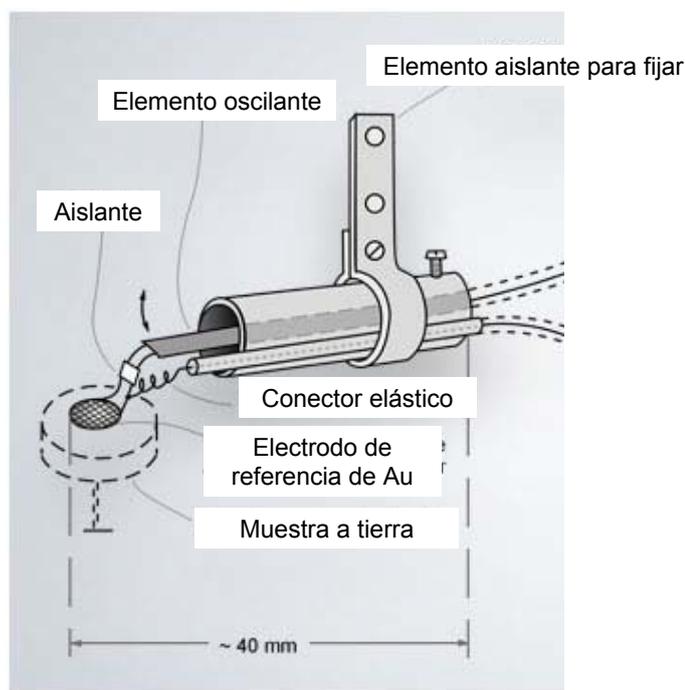


Figura 2.14: Esquema del equipo para medir variaciones de función trabajo con el método de Kelvin. El electrodo de prueba que oscila se fabrica de materiales inertes para que su valor de  $\Delta\phi$  no se modifique por adsorción de gases en régimen de reacción (en particular el utilizado es de Au).

de medidas espacialmente resueltas de la función trabajo. Esto se logra haciendo incidir sobre ella un haz de luz UV suficientemente poderoso como para extraer fotoelectrones. El rendimiento de extracción será inversamente proporcional a la función trabajo de la superficie, y si algún adsorbato modifica su valor entonces puede obtenerse una imagen de la distribución espacial del mismo. Las zonas brillantes corresponderán a regiones donde la función trabajo es baja y las oscuras donde es alta. Un esquema del equipo de PEEM se muestra en la figura 2.15.

Durante los experimentos se enfocó sobre un pequeño punto de la superficie ( $\approx 1 \text{ mm}^2$ ) el haz de luz UV. Los fotoelectrones emitidos se enfocaron por medio de lentes electrostáticas y se amplificaron por medio de un multiplicador de electrones para luego ser proyectados sobre una pantalla de Fósforo. Todas las imágenes PEEM que se muestran en este trabajo fueron grabadas con la misma magnificación de modo tal que el ancho del área mostrada corresponde a una longitud de  $600 \mu\text{m}$ .

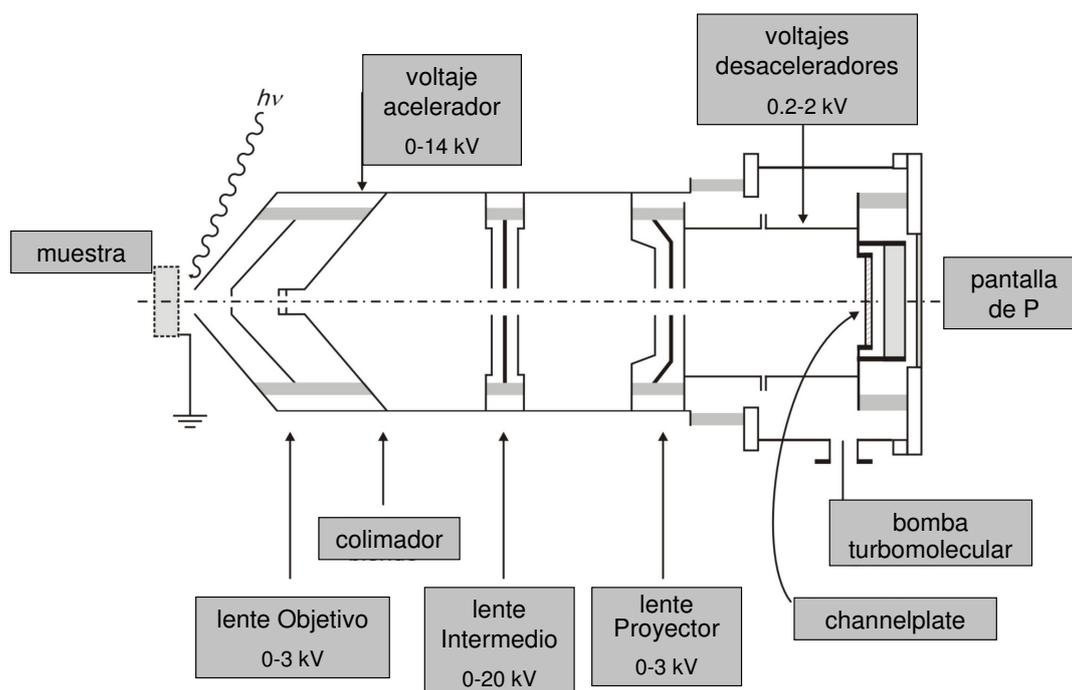


Figura 2.15: Esquema del equipo para medir variaciones de función trabajo locales con Microscopía de Emisión de Fotoelectrones fabricado por Engel y col. [23] en el Fritz-Haber Institut, Berlin. Adaptado de [31].

### 2.3.5. Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED) y Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

#### AES

Los electrones Auger reciben ese nombre debido a sus descubridores a principios de siglo, Pierre Auger y Lise Meitner. Son producto de un proceso de autoionización que ocurre dentro del átomo provocado por un haz de electrones o fotones de alta energía (habitualmente en el rango de  $3 - 20 \text{ keV}$ ). En la figura 2.16 se muestran los procesos involucrados en la emisión de electrones Auger. En el ejemplo presentado, se genera una vacancia en la capa K, un electrón de la capa  $L_1$  superior decae y ocupa el hueco. La energía disponible luego de este proceso viene dada por  $\Delta E$ ,

$$\Delta E = E_K - E_{L_1}, \quad (2.12)$$

donde  $E_K$  y  $E_{L_1}$  son las energías de los niveles K y  $L_1$  respectivamente.

Existen dos procesos por los cuales el átomo puede disipar la energía ahora disponible, el primero es la emisión de rayos-X y el segundo es la emisión de un tercer electrón o *electrón Auger*. La probabilidad de cada uno es función del número atómico ( $Z$ ) de cada átomo (a medida que  $Z$  aumenta, domina la emisión de rayos-X; e.g., para una vacancia

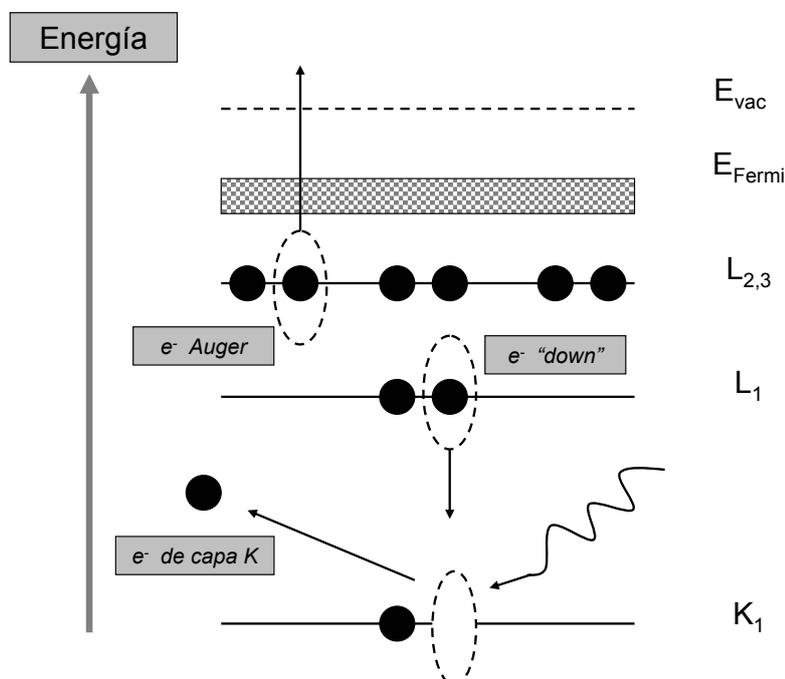


Figura 2.16: Proceso de emisión de electrones Auger.  $E_{\text{vac}}$  y  $E_{\text{Fermi}}$  representan las energías del cero de energía potencial (vacío) y el último nivel electrónico ocupado (nivel de Fermi). En este ejemplo, K,  $L_1$  y  $L_{2,3}$  son las energías de los orbitales 1s, 2s y 2p respectivamente.

generada por un electrón 1s se observa emisión Auger sólo si  $Z < 20$ ) y del nivel donde se genera la vacancia inicial (aumenta la probabilidad de emisión Auger a medida que el nivel es más externo).

La energía cinética del electrón Auger que escapa al vacío ( $E_{\text{CIN}}$ ) no depende de la energía del haz incidente sino que es característica de cada átomo porque sólo depende de la diferencia de energía entre los niveles electrónicos entre los que se producen las transiciones, i.e.,

$$E_{\text{CIN}} \approx \Delta E - E_{L_{2,3}}. \quad (2.13)$$

Es condición necesaria para la aplicación de la técnica de AES que el átomo de interés tenga número atómico  $Z \geq 3$ . El símbolo  $\approx$  en la ec. (2.13) se debe a que una vez modificada la estructura electrónica del átomo por la vacancia generada, la energía de los niveles no corresponde exactamente a la del átomo neutro inicial.

La información que se extrae de un espectro de electrones Auger es un registro del número de electrones emitidos ( $N$ ) en función de ( $E_{\text{CIN}}$ ) (se logra mayor resolución cuando se grafica  $dN/dE$  en lugar de  $N$ ), y en nuestro caso fue usado como una herramienta para el diagnóstico de la limpieza de la superficie del catalizador de Pt, debido a que las posiciones de los picos permiten identificar la presencia cualquier especie atómica contaminante.

## LEED

Los electrones de baja energía ( $0,1 - 1 \text{ keV}$ ) se caracterizan por tener una baja penetrabilidad en el seno de un sólido ( $\approx 0,5 - 2 \text{ nm}$ ) y por tener longitudes de onda de de Broglie del orden de las distancias internucleares de las superficies metálicas. En estas dos cualidades se basa la técnica de Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED–Low Energy Electron Diffraction), el arreglo experimental se muestra en la figura 2.17. El haz de electrones monoenergético generado en el cañón incide sobre la superficie y los filtros de energía colocados antes de la pantalla de fósforo aseguran que sólo aquellos electrones difractados con energía igual a la incidente (i.e., los que no sufren pérdida de energía por interacción con la superficie) produzcan una imagen. Si la superficie tiene alguna periodicidad espacial, los electrones difractados darán origen a un patrón de puntos luminosos en un entorno oscuro reflejando la simetría de la cara cristalina expuesta. En los experimentos realizados, LEED se usó para confirmar la integridad del monocristal de Pt(100) antes de comenzar los experimentos de reacción.

## 2.4. Sobre la muestra de Pt(100)

Las reacciones se llevaron a cabo sobre un monocristal de Pt(100), con un área de  $(\pi \times 0,4^2) \text{ cm}^2$  y un grosor de  $0,2 \text{ cm}$ . El cristal se montó sobre un manipulador XYZ (*Omniax*) para permitir orientarlo dentro de la cámara según la experiencia que se estuviera realizando. El soporte usado fueron alambres de oro a los que se soldó la muestra mediante cables de Tantalio. La disposición descrita se muestra en la figura 2.18 y permite calentar resistivamente el cristal hasta una temperatura máxima de  $\approx 1400 \text{ K}$ . Las medidas de temperatura se hicieron con una termocupla tipo K (Cromel-Alumel) soldada al borde del cristal.

El limpiado de la superficie se realizó mediante ciclos sucesivos de oxidación con

Oxígeno, bombardeo con iones de Argón y sucesivo calentamiento durante  $\approx 30 \text{ seg.}$  hasta  $1300 \text{ K.}$  Procediendo así, se logra la eliminación de impurezas oxidables, el emparejamiento de defectos superficiales debido al calentamiento hasta temperaturas cercanas a las de fusión (donde los átomos en la red cristalina tienen alta movilidad), y la remoción de impurezas no oxidables mediante el impacto de iones  $\text{Ar}^+$  acelerados hacia la muestra (el monitoreo de la corriente de ionización y de la fuerza del campo aplicado entre el cañón y la muestra permiten regular la cantidad de iones y la energía con la que impactan en la superficie). Valores típicos utilizados en estos procesos fueron, para la oxidación  $p_{\text{O}_2} = 7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  durante  $\approx 60 \text{ min}$  y para bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$ ,  $p_{\text{Ar}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ,  $1 \text{ keV}$ , con una corriente sobre la muestra de  $2,0 \mu\text{A}$  durante  $\approx 45 \text{ min.}$

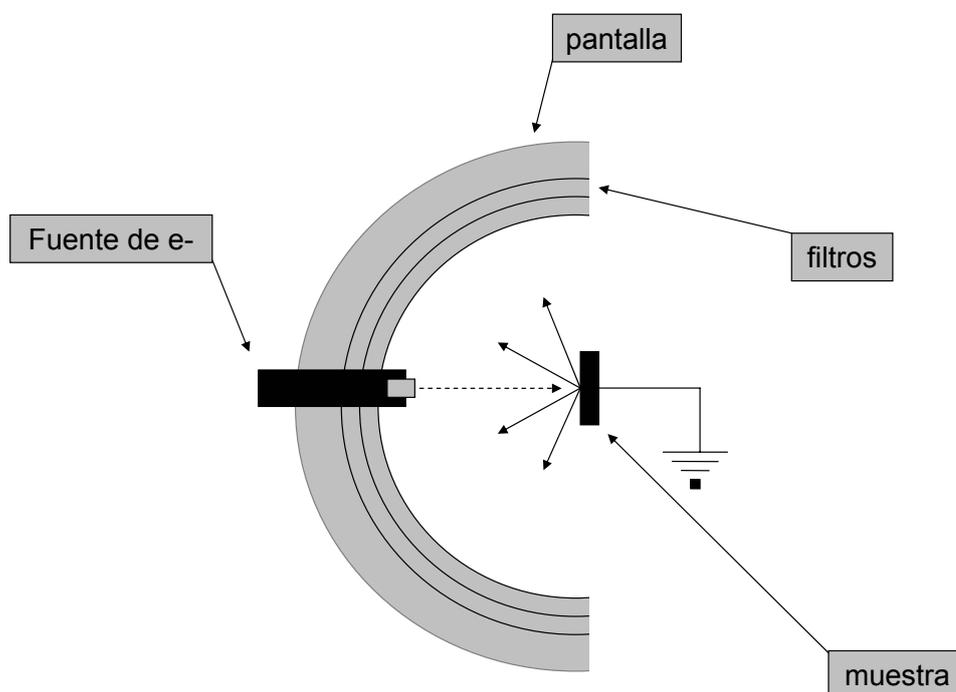


Figura 2.17: Diagrama del equipo utilizado en la técnica de Difracción de Electrones de Baja Energía. Un haz de electrones incide sobre la muestra y aquellos que interactúan elásticamente, son filtrados y generan una imagen de puntos en la pantalla usualmente de fósforo.

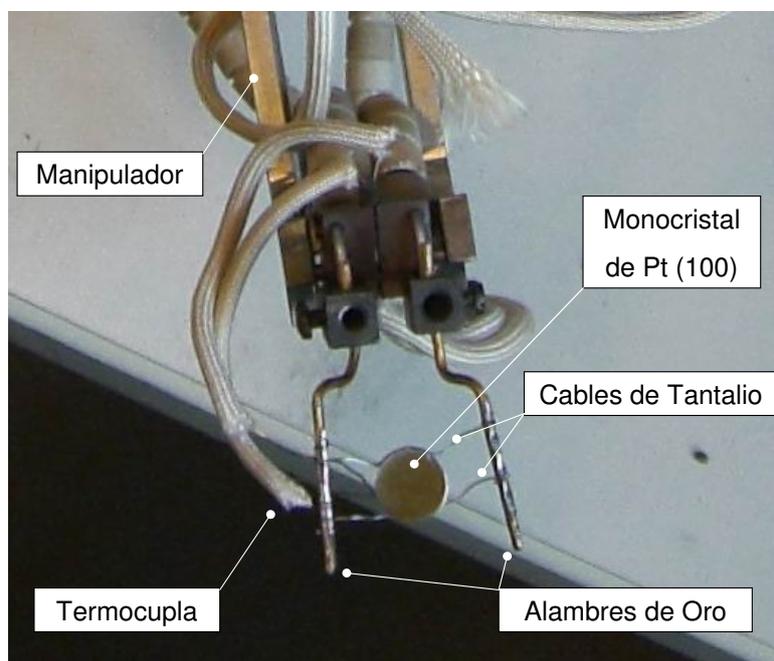


Figura 2.18: Arreglo para montar la muestra de Pt(100) sobre el manipulador XYZ que permite el desplazamiento dentro de la cámara. La termocupla y los cables de Ta que permiten el calentamiento resistivo se encuentran soldados al borde del cristal. Los cables de la termocupla están protegidos para evitar el contacto eléctrico con el resto del manipulador.



# Capítulo 3

## Fundamentos teóricos sobre técnicas de simulación

”...en teoría el comunismo funciona  
Marge, en teoría.”

*H. Simpson*

Se enumeran aquí las técnicas utilizadas para realizar simulaciones computacionales de los sistemas de reacción en escalas meso y microscópicas mediante la aproximación de campo medio y Monte Carlo respectivamente. También se discuten las suposiciones aplicadas en cada caso.

### 3.1. Introducción

Las simulaciones computacionales de sistemas de reacción en catálisis heterogénea permiten validar mecanismos propuestos por medio del trabajo experimental o incluir en la descripción del fenómeno nuevas visiones y enfoques. De acuerdo a la técnica que se utilice para obtener la información experimental será el grado de detalle o el aspecto del problema que se pueda analizar en el estudio de simulación. Por ejemplo, empleando las técnicas de TPR o TPD (reacción y desorción con temperatura programada respectivamente, cf. sec. 2.3.3), técnicas que no brindan información con resolución espacial pero si brindan detalles sobre los mecanismos de reacción, pueden postularse posibles intermediarios y constantes de velocidad de los procesos elementales.

Si en cambio se utilizan técnicas como la Microscopía de Emisión de Fotoelectrones (PEEM) (sec. 2.3.4), que permiten medidas *in situ* y con un grado de resolución espacial nominal que alcanza  $\approx 1 \mu m$ , pueden encontrarse las distribuciones de los adsorbatos en la superficie. Así, la información obtenida puede usarse en simulaciones que tomen en cuenta mecanismos de acoplamiento entre sitios distantes de la superficie.

Existen técnicas como la Microscopía de Efecto Túnel (Scanning Tunnel Microscopy, STM) con las que se puede observar la distribución de las especies sobre la superficie a escalas atómicas (aquí el problema radica en la difícil realización de medidas *in situ* en condiciones de reacción [32], e.g., altas temperaturas). En este caso, la aproximación de campo medio no es adecuada y hay que recurrir a métodos de simulación que tomen en cuenta el carácter discreto del sistema. Los métodos Monte Carlo son ampliamente usados

para este tipo de simulaciones, y presentan como aspecto novedoso el hecho de permitir agregar detalles de la interacción entre los adsorbatos y con la superficie de forma local.

Entonces, pueden realizarse diferentes enfoques del problema de la simulación de los procesos que ocurren sobre una superficie durante una reacción catalítica heterogénea con diferentes aproximaciones que, en principio, tienen distinto grado de detalle y permiten tomar en cuenta diferentes aspectos. En las siguientes secciones se describirán los métodos y sus alcances.

## 3.2. Integración numérica

### 3.2.1. Sistemas y ecuaciones

#### Sistemas homogéneos

Cuando se dedujeron en la sec. 1.3.2 las ecuaciones que describen al sistema conformado por un reactor de flujo donde se practica una reacción de catálisis heterogénea, se llegó a la forma dada por la ec. (1.32) para la variación temporal de la concentración de una especie,

$$\vec{J} = -\mathbf{D} \nabla c, \quad (3.1)$$

$$\therefore c_t(\vec{x}, t) = Q(\vec{x}, t) - \mathbf{D} \nabla^2 \vec{c}(\vec{x}, t). \quad (3.2)$$

En esta expresión,  $Q(\vec{x}, t)$  representa los términos provenientes de la reacción química deducidos de la ley de acción de masas aplicada al mecanismo cinético; i.e., la variación de la concentración de la especie dada por producción o consumo dentro del elemento de volumen del medio considerado (la superficie del catalizador).

Ahora, si para simplificar el problema se considera el caso de un medio perfectamente agitado (físicamente no es posible la agitación en la superficie donde está ocurriendo la reacción, por lo que en nuestro caso "perfectamente agitado" equivale a pensar en una zona del catalizador lo suficientemente pequeña como para poder suponer las concentraciones como homogeneizadas por difusión); entonces los términos de difusión de la ec. (3.2) pueden despreciarse. En la sec. 1.2.2 se mostró que un mecanismo de reacción genera un conjunto de **ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO)** para la evolución temporal de las concentraciones de la forma de la ec. (3.3),

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= -k_0 p, \\ \frac{da}{dt} &= k_0 p - k_u a - k_1 a b^2, \\ \frac{db}{dt} &= k_u a - k_2 b + k_1 a b^2, \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde  $p$ ,  $a$  y  $b$  representan las especies reactivas en aquel ejemplo. Por ser un sistema no lineal sin solución exacta, debe ser resuelto mediante métodos numéricos. En las siguientes secciones se utilizarán los sistemas de EDOs para discutir conceptos básicos a tener en cuenta cuando se realizan integraciones numéricas.

### Sistemas no-homogéneos

Cuando se considera un sistema extendido en el espacio de dimensiones mesoscópicas (i.e., magnitud del orden de  $1\ \mu m$ ), no puede utilizarse más la suposición de homogeneidad de la sección anterior. La forma usual de tratar el problema, es considerar el medio subdividido en pequeños compartimientos donde puede suponerse la agitación perfecta (**hipótesis del Campo Medio o Mean Field Approach**) y luego acoplar los compartimientos mediante diferentes mecanismos *locales* o *globales*.

Como se discutirá en mayor detalle en capítulos posteriores, los mecanismos *globales* actúan acoplando todos los compartimientos del dominio, por ejemplo mediante la variación de la presión de un producto de reacción ("*gas global coupling*" ver [33] y referencias allí citadas). En cambio, los mecanismos *locales* actúan sólo entre compartimientos vecinos cercanos por difusión; en el caso más simple la difusión se considera Fickiana (i.e., lineal) pero también puede ocurrir que exista fuerte interacción entre las especies y entonces se utilizan otro tipo de ecuaciones.

Los sistemas extendidos pueden describirse con ecuaciones de reacción-difusión que constituyen **ecuaciones diferenciales parciales (EDP)**, y resolviéndolas por métodos numéricos se encuentra la evolución espacial y temporal de las especies.

### Errores de redondeo y por truncamiento

Antes de detallar las principales características de los métodos numéricos para integrar ecuaciones diferenciales, es necesario discutir la naturaleza y origen de los errores que se cometen al realizar simulaciones computacionales.

Los **errores de redondeo**, son inherentes a la precisión de la computadora que se utiliza para resolver los problemas, y surgen del hecho de que una computadora simula aritméticas reales con aritméticas de punto flotante (i.e., reemplaza los números reales por números  $x$  de la forma  $x = f \times \beta^e$ , donde  $e$  es un exponente ajustable,  $f < 1$  y  $\beta$  es la base). Cada operación aritmética de punto flotante introduce un error aleatorio, un error de redondeo que aparece siempre y cuando la cantidad de cifras significativas de la variable sea mayor que la capacidad de la computadora. Podrían evitarse si las computadoras fueran infinitamente precisas.

Los **errores por truncamiento** son los errores que aparecen cuando en un algoritmo se reemplaza una magnitud infinitesimal por algo finito, son regulables y estimables (e.g., el error por truncamiento de una serie). En nuestro caso, aparecerán al reemplazar el problema original dado por una ecuación diferencial de evolución, por un esquema (algoritmo) en diferencias. Desaparecerían si las computadoras fueran infinitamente rápidas y con memorias infinitas para no tener que cortar una serie en ningún término. La magnitud del error de truncamiento tiene que ver con las definiciones de *precisión*, *consistencia* y *convergencia* de un método numérico; en las siguientes secciones se discutirán estos conceptos.

#### 3.2.2. Resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias

Cuando se pretende seguir la evolución temporal de alguna magnitud sin tener en cuenta las variables espaciales deben resolverse sistemas de **ecuaciones diferenciales**

**ordinarias (EDOs)**. Existen muchas técnicas para encontrar la solución exacta de una EDO en términos de funciones elementales o de funciones especiales, pero esto es a menudo imposible en problemas prácticos. Cuando el caso es el anterior, hay que emplear métodos del cálculo numérico; un ejemplo clásico al respecto es el del movimiento planetario.

Las ecuaciones que gobiernan las interacciones entre los cuerpos celestes en el espacio son conocidas desde tiempos de Newton (s. XVII), y para el caso de dos cuerpos la solución exacta es también conocida. Desde entonces se ha tratado sin ningún éxito encontrar una solución exacta para el problema de tres cuerpos que interactúan<sup>1</sup>. Sin embargo, usando métodos numéricos se puede resolver el problema fácilmente y es un componente rutinario en el control de una nave espacial por ejemplo.

Las familias de métodos más importantes para la resolución de EDOs son los métodos lineales multipaso y los métodos tipo Runge–Kutta, se describirán los primeros en detalle debido a que fueron los que se utilizaron en el presente trabajo.

### 3.2.3. Problema de valores iniciales

Una ecuación diferencial ordinaria (EDO) es una ecuación de la forma,

$$u_t(t) = f(u(t), t), \quad (3.4)$$

donde  $t$  es la variable temporal,  $u$  es una función  $\mathbb{R}$  o  $\mathbb{C}$ , vectorial o escalar de  $t$  ( $u(t) \in \mathbb{C}^N$ ,  $N \geq 1$ ), y  $f$  es una función que toma valores en  $\mathbb{C}^N$  (en el caso más común las variables son reales, por lo que puede escribirse  $\mathbb{R}^N$ ). El símbolo  $u_t$  denota la derivada temporal  $du/dt$ , y si  $N \geq 1$  la ec. (3.4) representa un sistema de EDOs de dimensión  $N$ ;  $u$  debe interpretarse en ese caso como un vector:  $(u^{(1)}, \dots, u^{(N)})_t^T = (u_t^{(1)}, \dots, u_t^{(N)})^T$ . Del mismo modo  $u_{tt}$  representa la derivada segunda  $d^2u/dt^2$ .

Si puede escribirse  $f$  en la forma  $f(u, t) = \alpha(t)u + \beta(t)$ , la EDO es *lineal*, y si además  $\beta(t) = 0$  entonces es *homogénea* (para el caso vectorial  $\alpha(t)$  es una matriz  $N \times N$  y  $\beta(t)$  es un vector  $N$ ); de otro modo se la denomina *no-lineal*. Si  $f(u, t)$  es independiente de  $t$  la EDO es *autónoma*. Si  $f(u, t)$  es independiente de  $u$ , la EDO se reduce a una integral indefinida.

Para definir el problema de la ec. (3.4) hace falta especificar el valor de  $u$  en  $t = 0$  y buscar las soluciones para un cierto intervalo  $t \in [0, T]$ ,  $T > 0$ , así queda definido el problema de **valores iniciales**,

$$\begin{aligned} u(0) &= u_0, \\ u_t(t) &= f(u(t), t), \quad \forall t \in [0, T]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

La ec. (3.5) representa un sistema de EDOs de primer orden, pero es totalmente general debido a que cualquier problema de valores iniciales de orden  $N$  puede ser reducido a  $N$  problemas de primer orden acoplados (ver [36] para detalles del procedimiento).

<sup>1</sup>Hay teoremas que demuestran la imposibilidad de encontrar una solución exacta para este problema, las primeras reflexiones al respecto se deben al trabajo de H. Poincaré ganador del concurso de Matemática celebrado en ocasión del 60mo cumpleaños del rey Oscar II de Suecia en 1890 [34]. En ese trabajo se trata la impredecibilidad del movimiento en un sistema de tres cuerpos que interactúan y los primeros esbozos de la teoría del *caos* [35].

Aunque parezca directo que una ecuación de la forma (3.5) debe tener solución única  $\forall t \in [0, T], t > 0$  porque  $f$  determina cómo varía  $u$  a cada instante, puede ocurrir que la solución no exista o que exista pero no sea única. Para asegurar la *existencia* y *unicidad* de la solución del problema de valores iniciales, alcanza con asegurar que la función  $f$  sea continua en  $t$  y que satisfaga la *condición de Lipschitz* con respecto a  $u$ , i.e.,  $\exists L > 0 / \forall u, v \in \mathbb{C}^N \wedge t \in [0, T]$ ,

$$\|f(u, t) - f(v, t)\| \leq L \|u - v\|, \quad (3.6)$$

donde  $\|\dots\|$  denota el módulo en el espacio  $N$  dimensional (en el caso de  $N = 1$  simplemente el valor absoluto). Una condición suficiente para el cumplimiento de la condición de Lipschitz es que la derivada parcial de  $f$  con respecto a  $u$  exista y esté acotada en módulo por  $L \forall u \in \mathbb{C}^N \wedge t \in [0, T]$  (para una demostración rigurosa del *Teorema de Existencia y Unicidad* por medio de las construcciones de Piccard ver ref. [36, 37]).

### 3.2.4. Esquemas lineales de pasos múltiples (ELPM)

La mayoría de los métodos numéricos en cualquier campo están basados en la discretización. Para la solución de EDOs, una de las estrategias de discretización más poderosas se conocen como **métodos lineales de pasos múltiples**.

Sea el problema de valores iniciales de la ec. (3.5), que satisface las condiciones de unicidad y existencia en el intervalo  $t \in [0, T]$ ; entonces tiene solución única  $u(t)$ , aunque como se mencionó antes es raro el caso donde esta puede ser hallada analíticamente. Sea  $k > 0, \in \mathbb{R}$  el **paso temporal**, y sean  $t_0, t_1, \dots, t_n$  definidos por  $t_n = nk$ ; el objetivo es construir una secuencia de valores  $v^0, v^1, \dots$  tales que,

$$v^n \approx u(t_n), \quad n \geq 0. \quad (3.7)$$

Un método lineal de pasos múltiples es un esquema que permite calcular cada nuevo valor  $v^{n+1}$  a partir de algunos de los valores previos  $v^0, v^1, \dots, v^n$  y de los valores de la función  $f$  para esos  $v^i$ , i.e.,  $f^0, f^1, \dots, f^n$ .

#### Algoritmo de Euler

Uno de los métodos más elementales es el **algoritmo de Euler**, un esquema de un solo paso que se define como sigue,

$$v^{n+1} = v^n + k f^n, \quad (3.8)$$

con  $f^n = f(v^n, t_n)$ . Como se puede ver en la estructura de las ecuaciones, en el esquema de Euler se realiza una extrapolación lineal; además para calcular el valor a  $t_{n+1}$  es necesario contar con el valor a  $t_n$  por eso se denominan estos algoritmos como **explícitos**.

Un método relacionado es el de **Euler implícito** que también es una fórmula de un paso, pero definida por la siguiente expresión,

$$v^{n+1} = v^n + k f^{n+1}. \quad (3.9)$$

Resulta contradictorio a primera vista que para determinar  $v^{n+1}$  haya que conocer primero  $f^{n+1} = f(v^{n+1}, t_{n+1})$ , de hecho es necesario usar algún tipo de relación de recurrencia o iteración para implementar estos métodos. Es una regla general que los métodos explícitos tienden a ser más fáciles de implementar que los implícitos pero a su vez son menos estables. El concepto de estabilidad se discutirá más adelante, pero básicamente significa que usando un método implícito se pueden tomar pasos temporales más largos mientras que uno explícito requiere menos trabajo por paso pero hay que usar un número mayor.

### Forma general

La forma general de un ELPM de  $s$ -pasos es el siguiente,

$$\sum_{j=0}^s \alpha_j v^{n+1} = k \sum_{j=0}^s \beta_j f^{n+1}, \quad (3.10)$$

donde  $\alpha_j$  y  $\beta_j$  son constantes,  $\alpha_s = 1$  y, ó bien  $\alpha_0 \neq 1$  ó  $\beta_0 \neq 1$ . Si  $\beta_s = 0$  el esquema es **explícito** y si  $\beta_s \neq 0$  es **implícito**. La palabra lineal se refiere a que las cantidades  $v^n$  y  $f^n$  están relacionadas linealmente, pero  $f$  puede bien ser una función no-lineal de  $u$  y  $t$ .

Por ejemplo para las ecuaciones de Euler ( $s = 1$ ) implícitas y explícitas los coeficientes serían,

$$\begin{aligned} \text{Euler Expl. } & s = 1, & \alpha_0 = -1, \alpha_1 = 1, \beta_0 = 1, \beta_1 = 0, \\ \text{Euler Impl. } & s = 1, & \alpha_0 = -1, \alpha_1 = 1, \beta_0 = 0, \beta_1 = 1. \end{aligned} \quad (3.11)$$

### 3.2.5. Consistencia y Precisión

Una forma más compacta de definir un ELPM es a través de sus **polinomios característicos o generadores**,  $\rho(z)$  y  $\sigma(z)$ , que a su vez también pueden ser usados para definir la precisión y la consistencia de la fórmula,

$$\rho(z) = \sum_{j=0}^s \alpha_j z^j, \quad \sigma(z) = \sum_{j=0}^s \beta_j z^j. \quad (3.12)$$

El polinomio  $\rho$  tiene grado  $s$  exactamente y  $\sigma$  tiene grado  $s$  si la fórmula es implícita, y  $< s$  si es explícita. Especificar  $\rho$  y  $\sigma$  equivale obviamente a especificar los coeficientes de la fórmula, e.g.,

$$\begin{aligned} \text{Euler Expl. } & s = 1, & \rho(z) = z - 1, & \sigma(z) = 1, \\ \text{Euler Impl. } & s = 1, & \rho(z) = z - 1, & \sigma(z) = z. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ahora, sea  $\mathcal{Z}$  el operador avance en el tiempo, que actúa sobre funciones discretas o continuas según,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} v^n &= v^{n+1}, \\ \mathcal{Z} u(t) &= u(t+k), \end{aligned} \quad (3.14)$$

entonces la ec. (3.10) puede reescribirse de la forma siguiente en términos de  $\mathcal{Z}$ ,  $\rho$  y  $\sigma$ ,

$$\rho(\mathcal{Z}) v^n - k \sigma(\mathcal{Z}) f^n = 0. \quad (3.15)$$

Cuando un ELPM se aplica para resolver una EDO, esta ecuación se satisface exactamente porque  $v^n$  es por definición la aproximación numérica dada en la ec. (3.7). Si el ELPM es *bueno*, se espera que la ecuación análoga a (3.15) se satisfaga aproximadamente cuando se reemplazan  $v^n$  y  $f^n$  por cualquier función de buen comportamiento  $u(t)$  y su derivada  $u_t(t)$ . Teniendo esto en mente, se define el **operador de diferencia lineal de pasos múltiples**  $\mathcal{L}$  que actúa sobre el conjunto de funciones diferenciables  $u(t)$ ,

$$\mathcal{L} = \rho(\mathcal{Z}) - k \mathcal{D} \sigma(\mathcal{Z}), \quad (3.16)$$

donde  $\mathcal{D}$  es el operador derivada temporal, i.e.,

$$\mathcal{L} u(t_n) = \rho(\mathcal{Z}) u(t_n) - k \sigma(\mathcal{Z}) u_t(t_n) = \sum_{j=0}^s \alpha_j u(t_{n+j}) - k \sum_{j=0}^s \beta_j u_t(t_{n+j}). \quad (3.17)$$

Si el ELPM es preciso, entonces  $\mathcal{L} u(t_n)$  debe ser chico y cuantificando su magnitud podemos definir la *precisión* del esquema. Para esto, se desarrolla en series de Taylor la función  $u(t)$  y su derivada temporal,

$$u(t_{n+j}) = u(t_n) + j k u_t(t_n) + \frac{1}{2} (j k)^2 u_{tt}(t_n) + \dots, \quad (3.18)$$

$$u_t(t_{n+j}) = u_t(t_n) + j k u_{tt}(t_n) + \frac{1}{2} (j k)^2 u_{ttt}(t_n) + \dots \quad (3.19)$$

Usando estas expresiones en la ec. (3.12), se obtiene el **error local de truncamiento** para el ELMP,

$$\mathcal{L} u(t_n) = C_0 u(t_n) + C_1 k u_t(t_n) + C_2 k^2 u_{tt}(t_n) + \dots, \quad \text{donde,} \quad (3.20)$$

$$C_0 = \alpha_0 + \alpha_1 + \dots + \alpha_s,$$

$$C_1 = (\alpha_1 + 2\alpha_2 + \dots + s\alpha_s) - (\beta_0 + \beta_1 + \dots + \beta_s),$$

$$C_2 = \frac{1}{2}(\alpha_1 + 4\alpha_2 + \dots + s^2\alpha_s) - (\beta_1 + 2\beta_2 + \dots + s\beta_s),$$

$$\vdots$$

$$C_m = \sum_{j=0}^s \frac{j^m}{m!} \alpha_j - \sum_{j=0}^s \frac{j^{m-1}}{(m-1)!} \beta_j. \quad (3.21)$$

$$C_m = \sum_{j=0}^s \frac{j^m}{m!} \alpha_j - \sum_{j=0}^s \frac{j^{m-1}}{(m-1)!} \beta_j. \quad (3.22)$$

Se dice que un ELPM tiene **orden de precisión**  $p$  si,

$$\mathcal{L} u(t_n) = O(k^{p+1}), \quad \text{cuando } k \rightarrow 0, \quad (3.23)$$

esto es, si  $C_0 = C_1 = \dots = C_p$  pero  $C_{p+1} \neq 0$ . La **constante de error** es  $C_{p+1}$  y el error de truncamiento introducido en el paso  $n$  es  $C_{p+1} k^{p+1} \frac{d^{p+1}u(t_n)}{dt^{p+1}} = O(k^{p+1})$ . Se dice que el esquema es **consistente** si tiene un orden de precisión  $p \geq 1$ .

En otras palabras, un esquema es consistente con la ecuación diferencial cuando, para

un paso de discretización arbitrariamente pequeño se recupera del desarrollo de Taylor la forma de la ecuación diferencial que se quería resolver.

Adicionalmente, la definición del orden de precisión sugiere un método de coeficientes indeterminados para derivar ELPM. Dados los  $\alpha_j, \beta_j$  que se permite sean distintos de cero, se ajustan el resto de los parámetros para hacer  $p$  lo más grande posible (para una descripción detallada del proceso ver [36]).

### 3.2.6. Estabilidad

Conjuntamente con la introducción de las computadoras en la resolución de problemas de cálculo numérico, surgió un nuevo tema de importancia central, la estabilidad de una solución dada. Existen dos preguntas principales con respecto a la estabilidad.

(i) **Estabilidad**, si  $t > 0$  se mantiene fijo, ¿Se mantienen también acotados los valores calculados de  $v(t)$  a medida que  $k \rightarrow 0$ ?

(ii) **Estabilidad de los autovalores**, si  $k > 0$  se mantiene fijo, los valores calculados para  $v(t)$ , ¿Se mantienen acotados para  $t \rightarrow \infty$ ? Esto está fuertemente relacionado con la noción de convergencia de un ELPM y se discute en la siguiente sección.

Para hacer el argumento cuantitativo, sea la fórmula,

$$\rho(\mathcal{Z})v^n = \sum_{j=0}^s \alpha_j v^{n+j} = 0, \quad (3.24)$$

obtenida haciendo  $k = 0$  en la ec. (3.17). Entonces, se dice que un ELPM es **estable** si todas las soluciones  $v^n$  de la relación de recurrencia en la ec. (3.24) se mantienen acotadas a medida que  $n \rightarrow \infty$ . Esto significa en símbolos, que para cualquier función  $v^n \exists M > 0 / |v^n| \leq M \forall n \geq 0$ .

Existe un teorema [36] que asegura que si las raíces del polinomio característico  $\rho(z)$  satisfacen que  $|z| \leq 1$  y que cualquier raíz con  $|z| = 1$  es simple, entonces la fórmula es estable.

### 3.2.7. Convergencia

Hasta ahora se definieron los conceptos de precisión, consistencia y estabilidad, pero aún resta establecer si un ELPM que cumpla con estas propiedades finalmente convergerá al valor correcto. La razón por la cuál consistencia no implica convergencia es porque el hecho de que una fórmula tenga un error local pequeño en un punto no dice nada acerca de como evolucionan al aumentar  $n$ . Así, el error global en el paso  $n$ -ésimo se compone de la superposición de no sólo la suma de todos los errores locales en pasos anteriores, sino también de aquello en lo que estos errores se han convertido en el paso  $n$ . La condición de consistencia implica que los errores locales son pequeños al momento de ser introducidos, la condición adicional de estabilidad es necesaria para asegurar que no se vuelven muy grandes a medida que el cálculo avanza.

El **Teorema de Dahlquist** de 1956, resuelve este problema y establece que *un ELPM es convergente si y sólo si es consistente y estable*.

### 3.2.8. Dureza ("stiffness")

A fines de los años 1960, con el establecimiento de la teoría de Dahlquist, parecía que todos los problemas del cálculo numérico estaban resueltos, pero a medida que las aplicaciones de los métodos numéricos se iban ampliando, surgieron una clase de problemas en los cuáles se precisaban longitudes de paso extremadamente pequeñas para lograr el orden de precisión deseado. Lo que faltaba definir en la teoría era la noción de dureza o "stiffness" de una EDO; las siguientes son propiedades características de esta clase de ecuaciones.

(i) Cuando la escala temporal que caracteriza la evolución de  $u^*(t)$  para  $t \approx t^*$  es mucho más lenta que la escala temporal para la evolución de pequeñas perturbaciones  $(\delta u)(t)$  para  $t \approx t^*$ , se dice que la EDO es "stiff".

(ii) Si existe una gran diferencia entre el tamaño de los pasos temporales relativamente grandes adecuados para resolver  $u^*(t)$  y los relativamente pequeños para prevenir el crecimiento inestable de pequeñas perturbaciones  $(\delta u)(t)$ , entonces el cálculo necesitará el uso de los últimos y el problema se denomina "stiff".

(iii) Los métodos explícitos tienen regiones de estabilidad acotadas (ver ref. [36]), por eso para resolver una EDO "stiff" con estos métodos se necesitaría un paso temporal muy pequeño y no resultan adecuados.

## 3.3. Métodos Monte Carlo

El método **Monte Carlo** como se lo conoce en ciencia de materiales es una adaptación del método utilizado primariamente para estudiar equilibrio de fases en mecánica estadística (Binder [38]). El nombre Monte Carlo fue creado por Metropolis durante el Proyecto Manhattan en tiempos de la segunda Guerra Mundial, por su similitud con la simulación estadística de los juegos de azar, y debido a que Monte Carlo es la capital de Mónaco y el centro mundial de los casinos [39]. Ahora, Monte Carlo (MC) se refiere a cualquier método que utilice secuencias de números aleatorios para realizar simulaciones estadísticas. El mayor requerimiento para que un sistema pueda ser modelado mediante este tipo de simulaciones es que debe ser posible describirlo en términos de una *función densidad de probabilidad*. Una vez que la función es conocida, entonces la simulación comienza mediante un muestreo aleatorio y luego la subsecuente determinación de las propiedades deseadas del sistema por algún tipo de "sorteo". Deben definirse un conjunto de reglas basadas en alguna teoría física razonable para decidir el resultado del sorteo. Se realizan un gran número de estos sorteos y se guardan los resultados, entonces el paso final del método MC es obtener el comportamiento general del sistema por medio del promedio de los resultados de los sorteos realizados.

Los métodos MC aplicados a reacciones catalíticas heterogéneas permiten centrar

la atención en aspectos difíciles de analizar mediante simulaciones realizadas bajo la aproximación de Campo Medio (cf. sec. 3.2), e.g., interacciones puntuales entre vecinos cercanos de un retículo, dinámica de la formación de distintas fases sobre la superficie, dependencia con las energías de activación de los procesos elementales involucrados, etc. Sin embargo, debido a límites en la capacidad de cálculo, no es posible simular patrones en el rango del micrómetro y para este fin las técnicas descritas en secciones anteriores son las apropiadas (la resolución de sistemas de ecuaciones de reacción–difusión).

Debido a que para la aplicación de los métodos es fundamental la correcta generación de números aleatorios, incluimos en el Apéndice A.1 una discusión detallada al respecto.

### 3.3.1. Modelo de Gas Reticular

Las simulaciones Monte Carlo aplicadas a modelar procesos en catálisis heterogénea hacen uso del concepto de **sitio**. Las fuerzas que actúan sobre una molécula o átomo adsorbido en la superficie catalítica lo obligan a ocupar una posición bien definida, estos son los sitios de adsorción y corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial dada por la interacción superficie–adsorbato. Sólo durante la difusión desde un sitio a otro es que los adsorbatos no estarán en estos lugares geométricos determinados. Por esto, en lugar de describir una superficie reactiva con la posiciones exactas de todos los adsorbatos durante todo el tiempo, lo que se hace es definir el estado de la superficie mediante la ocupación de los distintos tipos de sitios de los que dispone.

Si la superficie del catalizador tiene simetría de translación en dos dimensiones o puede ser modelada aproximadamente de esta manera, los sitios forman un retículo regular. El modelo entonces se denomina de **gas reticular** [40].

### 3.3.2. Método MC Cinético

Existen diferentes aproximaciones a la formulación de un problema en términos de simulaciones MC. Algunos autores ([40, 41]) utilizan como punto de partida para la derivación de los algoritmos y para la interpretación la llamada **Ecuación Maestra**,

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} [W_{\alpha\beta}P_\beta - W_{\beta\alpha}P_\alpha]. \quad (3.25)$$

En esta ecuación  $t$  es el tiempo,  $\alpha$  y  $\beta$  son las configuraciones de la superficie,  $P_\alpha$  y  $P_\beta$  son sus probabilidades, y  $W_{\alpha\beta}$  y  $W_{\beta\alpha}$  son las llamadas probabilidades de transición por unidad de tiempo que especifican la velocidad a la cuál el estado de la superficie cambia debido a los procesos que suceden. La Ecuación Maestra puede ser derivada en casos simples a partir de primeros principios, i.e., las probabilidades para la transición entre dos estados pueden obtenerse a través de cálculos mecano–cuánticos [42]. Sin embargo, para la mayoría de los casos reales, el nivel de complejidad es demasiado grande y no es posible derivar resultados analíticos de la Ecuación Maestra. Pueden usarse entonces formulaciones alternativas del problema como los dados por los métodos denominados **MC Cinéticos (KMC)**.

En el caso de interés de la presente tesis, i.e., un sistema de reacción cuyo comportamiento está regido por un conjunto de procesos elementales; pueden realizarse simula-

ciones mediante diferentes algoritmos. Para ejemplificar de algún modo, presentamos cuatro de los más comunes discutidos por Zhdanov (ver ref. [38, 43]) junto con las respectivas especificaciones de la escala temporal y las probabilidades adimensionales para los procesos. Para esto se supone un sistema genérico compuesto por  $N$  objetos o partículas con estados accesibles discretos. Si el objeto  $\nu$  ( $\nu = 1, 2, \dots, N$ ) está en el estado  $n$ , la velocidad total de sus transiciones a los otros estados vendrá dada por la suma de las velocidades parciales, i.e.,  $r_\nu = \sum_{m \neq n} w_{nm}^\nu$ . Considerado aisladamente, el objeto  $\nu$  tiene una probabilidad  $P_\nu = \exp(-r_\nu t)$  de permanecer en el estado  $n$  (se asume un proceso tipo Poisson). Por lo tanto, la probabilidad de que todos los objetos permanezcan invariables será,

$$P(t) = \prod_{\nu} P_\nu = \prod_{\nu} \exp(-r_\nu t) = \exp\left(-\sum_{\nu} r_\nu t\right) = \exp(-Rt), \quad (3.26)$$

donde  $R = \sum_{\nu} r_\nu$  es la velocidad de evolución total del sistema. La probabilidad de que el primer cambio de estado ocurra entre  $t$  y  $t + dt$  viene definida entonces por,

$$\mathcal{P}(t) dt = P(t) R dt = R \exp(-Rt) dt. \quad (3.27)$$

Entonces, la probabilidad de que este cambio este asociado con la transición  $n \rightarrow m$  del objeto  $\nu$  es,

$$\mathcal{P}_{nm}^\nu dt = \frac{w_{nm}^\nu}{R} R \exp(-Rt) dt = w_{nm}^\nu \exp(-Rt) dt. \quad (3.28)$$

Sobre la base de estas ecuaciones, las simulaciones Monte Carlo pueden ejecutarse de alguno de estos cuatro modos.

### Algoritmo 1

- (i) Generar un incremento temporal  $t$  para el cambio del sistema como una variable aleatoria con distribución  $R \exp(-Rt)$ .
- (ii) Seleccionar un objeto  $\nu$  con probabilidad  $r_\nu/R$ .
- (iii) Elegir el estado  $m$  del objeto con probabilidad  $w_{nm}^\nu/r_\nu$ .

### Algoritmo 2

- (i) Calcular  $t_j$  para todos los objetos de las distribuciones  $r_j \exp(-r_j t)$ .
- (ii) Fijar  $t = \min(t_j)$  y encontrar el objeto  $\nu$  de la condición  $t = t_j$ .
- (iii) Seleccionar el estado  $m$  con probabilidad  $w_{nm}^\nu/r_\nu$ .

### Algoritmo 3

- Dado  $r \geq \max(r_\nu)$ ,
- (i) Encontrar el tiempo  $t$  de la expresión  $N r \exp(-Nrt)$ , siendo  $N$  el número total de partículas en el sistema.
  - (ii) Seleccionar el objeto  $\nu$  aleatoriamente y aceptar el evento con probabilidad  $r_\nu/r$ .
  - (iii) Si se acepta el evento, elegir el estado  $m$  con probabilidad  $w_{nm}^\nu/r_\nu$ .

**Algoritmo 4**

Dividir los estados  $m$  de  $\nu$  objetos en  $L$  clases y fijar  $r_l \geq \max(w_{nm}^\nu)$  para los estados pertenecientes a la clase  $l$  con  $1 \leq l \leq L$ .

(i) Encontrar el tiempo  $t$  de la expresión  $R' \exp(-R' t)$ , donde  $R' = \sum_l r_l N_l$  ( $N_l$  es el número de estados en la clase  $l$ ).

(ii) Seleccionar la clase  $l$  con probabilidad  $r_l N_l / R'$ .

(iii) Seleccionar un estado de la clase  $l$  aleatoriamente y aceptar el evento con probabilidad  $w_{nm}^\nu / r_l$ .

**3.3.3. Tiempo MC**

En todos los algoritmos descriptos el incremento temporal se calcula empleando una distribución exponencial. De acuerdo al algoritmo 3 por ejemplo,  $t$  se obtiene de la distribución  $Nr \exp(-Nrt)$ . Prácticamente esto significa que  $t$  se viene dada por,

$$t = \frac{|\ln(\rho)|}{Nr}, \quad (3.29)$$

donde  $\rho$  es un número aleatorio entre  $[0,1]$ . Las simulaciones de procesos cinéticos en superficies sólidas usualmente se realizan usando el algoritmo 3, en estas simulaciones los objetos significan sitios del retículo y como regla general involucran un gran número de sorteos o intentos. Tomando en cuenta el valor promedio del  $|\ln(\rho)|$  es igual a la unidad,

$$\int_0^1 |\ln(\rho)| d\rho = 1, \quad (3.30)$$

puede reemplazarse  $|\ln(\rho)|$  por 1 en la ecuación (3.29), i.e.,  $t = \frac{1}{Nr}$ . Un paso Monte Carlo se define como  $N$  intentos. Esto significa que el tiempo real correspondiente a un paso MC viene dado por  $t = 1/r$ .

A la luz de la discusión anterior se vuelve evidente la dificultad que presenta trabajar con escalas espaciales del rango del micrómetro. Esto implicaría utilizar un retículo de una cantidad de nodos demasiado grande como para poder ser resuelto a nivel computacional. La discusión del algoritmo utilizado y otros detalles se posponen hasta los capítulos donde presentamos las simulaciones MC realizadas.

# Parte II

## Simulaciones

[CARACTERÍSTICAS GENERALES, SIMULACIONES MESOSCÓPICAS  
(APROXIMACIÓN DE CAMPO MEDIO) Y MICROSCÓPICAS  
(APROXIMACIÓN MONTE CARLO)]



## Capítulo 4

# Mecanismo para $\text{NO} + \text{NH}_3$ sobre $\text{Pt}(100)$ : reducción adiabática de variables rápidas

”...la ciencia está constituida por hechos del mismo modo que una casa está hecha de ladrillos; pero justo como una pila de ladrillos no es una casa, una colección de hechos no es necesariamente ciencia.”  
*H. Poincaré*

En este capítulo se analizan propiedades características del sistema de reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$  sobre  $\text{Pt}(100)$  mediante simulaciones computacionales. Se reproducen características experimentalmente observadas como las transiciones de fase inducidas por adorbatos y explosiones en la velocidad de reacción; los productos preferidos para el rango estudiado son  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y no se observa la presencia de  $\text{N}_2\text{O}$ . Se analiza la posibilidad de reducir adiabáticamente el número de variables que describen el sistema.

### 4.1. Generalidades sobre el sistema de reacción

Los procesos de oxidación y reducción catalítica de  $\text{NH}_3$  son de gran importancia industrial y ambiental. Debido a los efectos nocivos de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera, existe un gran interés en el desarrollo de tecnologías que ayuden a reducir las emisiones de estos gases. Un ejemplo lo constituyen los catalizadores de tres vías que se colocan en el camino de los gases de escape en los motores de combustión interna con el objetivo de disminuir las cantidades de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  e hidrocarburos liberadas [44]. La síntesis de Ostwald para la producción de ácido nítrico, que en sus primeras etapas incluye la oxidación catalítica de amoníaco sobre una superficie de Platino, es otro caso de una aplicación industrial de estas reacciones.

Además de la importancia desde el punto de vista práctico, experimentos llevados a

cabo en condiciones de ultra alto vacío (UAV) con catalizadores de platino para las reacciones de NO con CO, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> [45, 46, 47, 48, 17] han revelado la existencia de múltiples estados estacionarios, oscilaciones cinéticas y formación de estructuras espaciotemporales. Existen un número de características comunes para estas reacciones que tienen que ver con cambios en la estructura de la superficie del catalizador que repercuten en la reactividad. En esta sección se describirán detalladamente las características de nuestro sistema de estudio, NO + NH<sub>3</sub> sobre Pt(100).

#### 4.1.1. La superficie de Pt(100)

La cara cristalina (100) del platino ha sido estudiada en cuanto a sus propiedades catalíticas desde hace varias décadas. En un serie de trabajos pioneros, Norton y col. [49, 50] establecieron en la década de 1980 la posibilidad de un cambio en la estructura superficial provocado por la adsorción de O<sub>2</sub>; más adelante se encontraron ejemplos del mismo fenómeno provocado por NO y CO [17]. King y col. [51, 52] cuantificaron las diferencias de energía entre las estructuras superficiales y al mismo tiempo especularon acerca del mecanismo por el cual podrían producirse en el caso del sistema de reacción CO + O<sub>2</sub> [53]. También establecieron como comparables en cuanto a su efecto en la reconstrucción superficial al CO y al NO [47].

En la sec. 2.1 se presentaron diagramas de las dos estructuras superficiales observadas para el Pt(100) (cf. fig. 2.2) junto con una discusión de los orígenes del fenómeno. Cuando la superficie está limpia o tiene cubrimientos de los adsorbatos responsables de la reconstrucción menores a los valores críticos, ocurre el reordenamiento mencionado y aparece la fase hex o *hexagonal reconstruida*. Si los cubrimientos críticos son superados, los adsorbatos logran balancear la ausencia de vecinos superiores a los átomos metálicos en la superficie, y se observa la fase 1×1 o *cuadrada*. En la figura 4.1 se muestra una imagen obtenida mediante Microscopía de Efecto Túnel (STM) del cristal de Pt(100) limpio.

#### 4.1.2. Observaciones en NO + NH<sub>3</sub> sobre Pt(100)

El proceso global para la reducción de NO con amoníaco sobre Pt(100) puede escribirse como sigue,



la presencia de alguna cantidad minoritaria de N<sub>2</sub>O como producto de una ruta alternativa fue sugerida por Nieuwenhuys y col. [48], pero aquí sólo consideraremos la vía principal dada por la ec. (4.1). Esta elección se basa en el trabajo de Imbihl y col. [45] y también en los recientes experimentos realizados por Lauterbach y col. [54], que consideran despreciable la cantidad de N<sub>2</sub>O formado y su influencia en la dinámica del sistema de reacción.

Lombardo, Fink e Imbihl (LFI) describieron por primera vez el sistema por medio de experimentos de Reacción y Desorción Programadas (TPR y TPD), medidas de función trabajo y difracción de electrones de baja energía (LEED) [45, 55]; los resultados encontrados para el rango de temperaturas entre 350 – 650 K y presiones parciales de los reactivos de  $\approx 10^{-6}$  mbar se muestran en la figura 4.2.

Cuando se aplica una rampa lineal de temperatura y se mantiene un flujo constante de reactivos en la cámara, se observan la formación de productos (N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) y las variaciones

de la función trabajo y del patrón de difracción LEED de la superficie. Es posible relacionar directamente estos cambios con la ocurrencia de una transformación ( $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$ ) en la estructura superficial y con la identidad de las especies adsorbidas.

La velocidad de reacción y la estructura superficial sufren una marcada histéresis al realizar ciclos de aumento y disminución de la temperatura; aparecen dos regímenes bien diferenciados con alta y baja reactividad, siendo la rama catalíticamente activa la asociada con la fase  $1 \times 1$  y la inactiva con la fase hex. A medida que aumenta la temperatura ( $\approx 420 \text{ K}$ ) se observa la denominada **"explosión superficial"** —un pico angosto en la señal en el espectrómetro de masas (QMS) de los productos, observada antes en experimentos TPR de NO con CO ó  $\text{H}_2$  como agentes reductores [55]— producida por un aumento autocatalítico de sitios vacantes disponibles para el proceso de adsorción disociativa de NO.

Se pueden correlacionar, usando la figura 4.2, la explosión superficial con la transición entre una estructura superficial  $1 \times 1$  *inactiva* y una *activa*; esto resulta evidente si se observa que el aumento de la velocidad de reacción ocurre enteramente sobre una superficie no reconstruida y que la transición  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  (monitoreada mediante el incremento de la intensidad del haz  $(2/5, 0)$ –hex en el experimento de LEED) ocurre mayoritariamente sólo a  $T > 500 \text{ K}$ . También resulta interesante (y será objeto de estudio en el próximo capítulo) el descenso en la función trabajo global observado junto con el pico en la velocidad de reacción en la figura 4.2. Las especies  $\text{NH}_x$  son las responsables y su aparición en esta etapa se justificará en la siguiente sección al discutir el mecanismo propuesto por LFI para el sistema de reacción.

Si la temperatura se fija en un valor dentro del rango de temperaturas  $425 < T < 450 \text{ K}$  (marcado en la fig. 4.2 por la barra sobre el gráfico de TPR), se observan oscilaciones temporales en la velocidad de reacción, la estructura de la superficie y el cubrimiento de los



Figura 4.1: Imagen STM de la superficie de Pt(100) en el estado hex (área  $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ ). Se pueden observar defectos en el cristal como espacios oscuros y diferentes tonos de gris como consecuencia de las alturas de los átomos, adaptado de ref. [32].

adsorbatos. La figura 4.3 muestra el comportamiento del sistema [45].

En resumen, los hallazgos más significativos para este sistema de reacción y que son fundamentales para entender el comportamiento reportado son los siguientes.

(i) La superficie de Pt(100) sufre una reconstrucción superficial local ( $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ ) cuando el cubrimiento de algunas especies (e.g., NO, O<sub>2</sub>, CO) supera un cierto valor umbral [53, 45, 49, 50]. Según medidas calorimétricas [56], la adsorción de NH<sub>3</sub> no puede generar la transición de fase para Pt(100).

(ii) Las propiedades de las fases son muy diferentes, e.g., mientras que la fase hex no

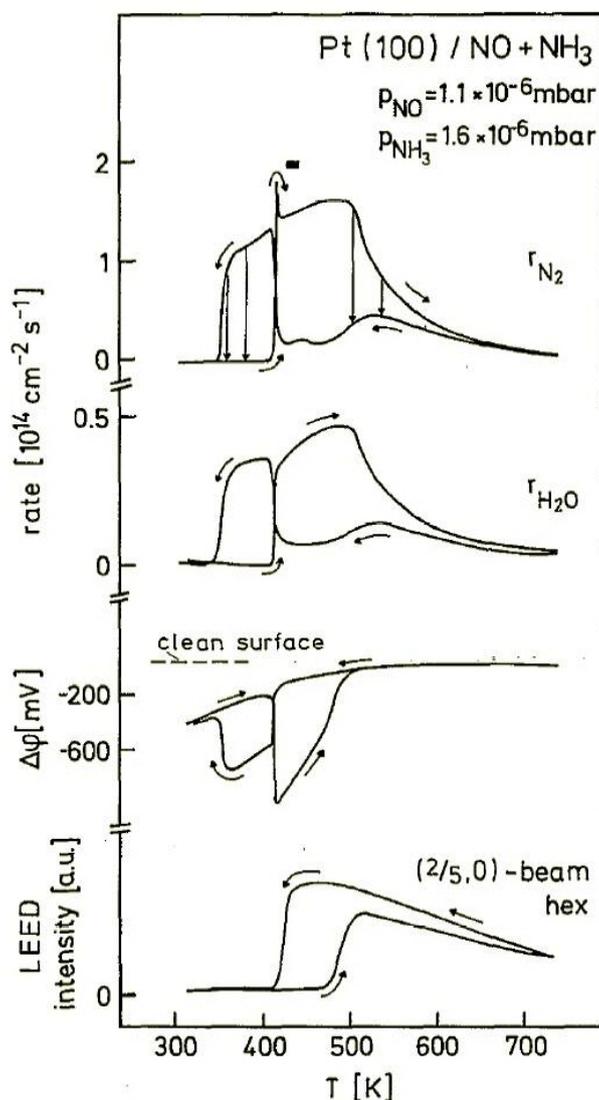


Figura 4.2: Resultados obtenidos por Imbhlil y col. [45] en TPR, función trabajo y LEED respectivamente. Con flechas se indica la dirección del cambio de la temperatura y con una pequeña barra en la parte superior de la traza de TPR, el rango de temperaturas donde se observan oscilaciones cinéticas (ver texto). La leyenda *clean surface* sobre la traza del experimento de Kelvin para la función trabajo, indica el valor de referencia para la superficie limpia. Las presiones parciales constantes de NO y NH<sub>3</sub> son  $1,1 \times 10^{-6}$  y  $1,6 \times 10^{-6}$  mbar respectivamente.

muestra actividad catalítica para la reacción de disociación de  $\text{NH}_3$  la fase  $1 \times 1$  si lo hace [56, 57, 58].

(iii) La capacidad de adsorción de las fases también es muy distinta. Esta propiedad se puede cuantificar usando el coeficiente de adsorción o **sticking coefficient** ( $S$ ), que representa la fracción del número total de moléculas que chocan contra una superficie y quedan adsorbidas. La fase  $1 \times 1$  es mucho más activa para la adsorción de  $\text{CO}$  ó  $\text{NO}$  que la hex, y en el caso extremo del  $\text{NH}_3$  puede hacerse la suposición de que la adsorción sobre la fase hex no ocurre (i.e., que su coeficiente de adsorción es cero).

(iv) La aparición de la fase  $1 \times 1$  trae aparejado un aumento en la velocidad de reacción. Los productos son especies que se desorben fácilmente a las temperaturas donde la reacción procede ( $\approx 450 \text{ K}$ ), cuando esto sucede los cubrimientos de  $\text{NO}$  y  $\text{O}$  disminuyen, y ocurre la reconstrucción superficial al estado hex. Esto es, *la reconstrucción superficial es una transición reversible* [55].

## 4.2. Mecanismo de reacción de Lombardo, Fink e Imbihl

Al estudiar sistemas de reacción es fundamental encontrar, mediante técnicas experimentales adecuadas, la formulación de un mecanismo que describa correctamente los

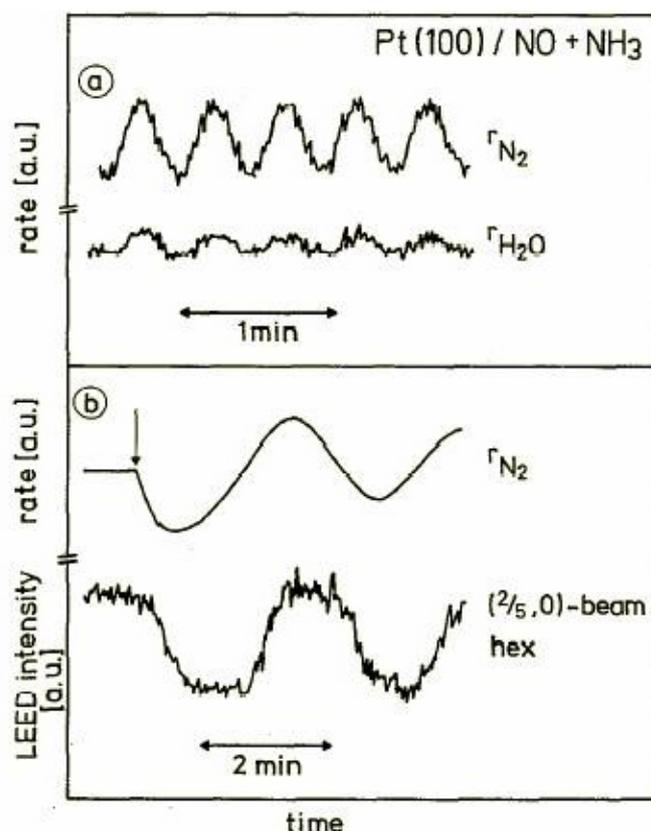
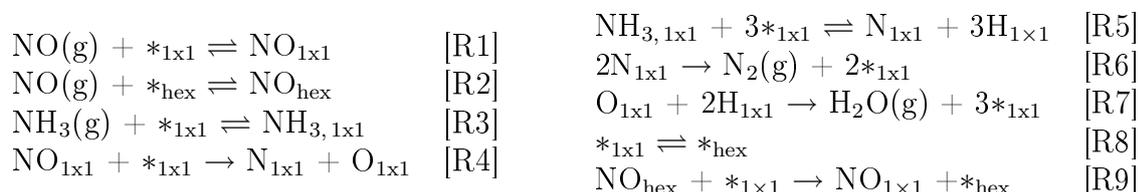


Figura 4.3: Oscilaciones observadas por Imbihl y col. en el rango de temperaturas marcado en la fig. 4.2. (a) Variaciones temporales de las señales de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  observadas para  $T = 446 \text{ K}$ . (b) Oscilaciones en la velocidad de reacción y la estructura superficial para  $T = 432 \text{ K}$ . Adaptado de ref. [45]

hallazgos. El mismo debe incluir los intermediarios propuestos y los diferentes parámetros necesarios para la descripción como las energías de activación de los pasos elementales, las constantes de velocidad y las probabilidades de adsorción y desorción. El paso siguiente es formular un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) basado en la aplicación de la ley de acción de masas como se discutió en la sección 1.2.2. En esta sección se presentará el mecanismo LFI para la descripción del sistema de reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$ .

### 4.2.1. Pasos elementales

Los pasos elementales que se proponen en el modelo LFI son los siguientes (donde \* representan sitios vacíos y los subíndices  $1 \times 1$  y hex representan respectivamente el estado del sitio considerado cuando está ocupado o vacío),



Las reacciones [R1]–[R3] representan la adsorción y desorción de NO y  $\text{NH}_3$ , es importante notar que no se incluye la adsorción de amoníaco sobre la superficie hex por las razones discutidas en la sección anterior. Los pasos [R4]–[R5] representan las disociaciones sobre la superficie  $1 \times 1$  de NO y  $\text{NH}_3$  respectivamente (para NO ocurre sobre Pt(100) a  $\approx 380 \text{ K}$ , y para  $\text{NH}_3$  está fuertemente influenciada por la presencia o no de oxígeno preadsorbido, como se mostrará explícitamente en el capítulo dedicado a los resultados experimentales).

El paso [R4] requiere un sitio vacante para ocurrir, y debido a que en etapas posteriores se producen más sitios vacantes que los consumidos (i.e.,  $6[\text{R4}] + 4[\text{R5}] + 5[\text{R6}] + 6[\text{R7}]$  resulta en  $6\text{NO}_{\text{ad}} + 4\text{NH}_{3, \text{ad}} + 18* \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 28*$ ), la situación resultante es un comportamiento autocatalítico como los discutidos en el capítulo 1. No se tienen en cuenta en la formulación del mecanismo LFI a los intermediarios de la disociación del amoníaco ( $\text{NH}_x$  con  $x = 1, 2$ ) en el paso [R5], i.e., se considera que la barrera energética para la pérdida del primer H es el paso limitante del proceso global (de hecho, alguna evidencia de su existencia fue presentada experimentalmente por Ertl y col. [59] y teóricamente estudiada por Cholach y col. [60], aunque en este trabajo nos remitiremos a analizar las características consideradas dentro del modelo LFI y por lo tanto las despreciaremos).

Los productos de reacción formados en los pasos [R6]–[R7] se suponen como inmediatamente desorbidos una vez formados, por eso no se tienen en cuenta sus cubrimientos como variables en el mecanismo. El paso [R8] representa el proceso de reconstrucción superficial  $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$ , de vital importancia para la aparición de los productos ya que todas las reacciones se llevan a cabo en la fase  $1 \times 1$ . Más aun, en el modelo LFI se considera como aproximación válida que la única especie presente en la fase hex es NO. Finalmente, el paso [R9] toma en cuenta el fenómeno conocido como "trapping" por el cual las moléculas de NO en la fase hex pasan a la fase  $1 \times 1$  y con ello posibilitan el crecimiento los dominios en este estado; la fuerza impulsora para el proceso es la favorable diferencia en las energías de adsorción.

### 4.2.2. Ecuaciones cinéticas y parámetros

Utilizando el mecanismo descrito se puede escribir el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales para la evolución temporal del sistema,

$$\frac{d}{dt}\theta_{\text{NO}}^{1\times 1} = F_{\text{NOPNO}}(\theta_{1\times 1} - \theta_{\text{NO}}^{1\times 1} - 4\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1}) - k_1\theta_{\text{NO}}^{1\times 1} - k_2\frac{\theta_{\text{NO}}^{1\times 1}\theta_{\text{empty}}^{1\times 1}}{\theta_{1\times 1}} + k_3\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}\theta_{1\times 1}, \quad (4.2a)$$

$$\frac{d}{dt}\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}} = F_{\text{NOPNO}}(\theta_{\text{hex}} - \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}) - k_3\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}\theta_{1\times 1} - k_4\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}, \quad (4.2b)$$

$$\frac{d}{dt}\theta_{1\times 1} = \begin{cases} (\frac{d}{dt}\theta_{\text{NO}}^{1\times 1})/\theta_{\text{grow}}^{1\times 1} & \text{if } \frac{d}{dt}\theta_{\text{NO}}^{1\times 1} > 0 \text{ y } \theta_{\text{NO}}^{1\times 1} \geq \theta_{\text{grow}}^{1\times 1}\theta_{1\times 1} \text{ y } \theta_{1\times 1} < 1, \\ -k_{11}(\theta_{1\times 1} - \theta_{\text{def}}^{\text{hex}})(1 - c) & \text{if } \theta_{1\times 1} > \theta_{\text{def}}^{\text{hex}} \text{ y } c < 1, \\ 0 & \text{de otro modo,} \end{cases} \quad (4.2c)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1} = & F_{\text{NH}_3\text{PNH}_3}(\theta_{1\times 1} - 3\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1} - 1,6\theta_{\text{NO}}^{1\times 1}) - k_5\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1} \\ & - k_6\frac{\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1}[\theta_{1\times 1} - \theta_{\text{H}}^{1\times 1} - 2,5(\theta_{\text{O}}^{1\times 1} + \theta_{\text{N}}^{1\times 1})]}{\theta_{1\times 1}} + k_7\frac{\theta_{\text{N}}^{1\times 1}\theta_{\text{H}}^{1\times 1}}{\theta_{1\times 1}}, \end{aligned} \quad (4.2d)$$

$$\frac{d}{dt}\theta_{\text{O}}^{1\times 1} = k_2\frac{\theta_{\text{NO}}^{1\times 1}\theta_{\text{empty}}^{1\times 1}}{\theta_{1\times 1}} - k_8\frac{\theta_{\text{O}}^{1\times 1}\theta_{\text{N}}^{1\times 1}}{\theta_{1\times 1}}, \quad (4.2e)$$

$$\frac{d}{dt}\theta_{\text{N}}^{1\times 1} = k_2\frac{\theta_{\text{NO}}^{1\times 1}\theta_{\text{empty}}^{1\times 1}}{\theta_{1\times 1}} + k_6\frac{\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1}[\theta_{1\times 1} - \theta_{\text{H}}^{1\times 1} - 2,5(\theta_{\text{O}}^{1\times 1} + \theta_{\text{N}}^{1\times 1})]}{\theta_{1\times 1}} - k_7\frac{\theta_{\text{N}}^{1\times 1}\theta_{\text{H}}^{1\times 1}}{\theta_{1\times 1}} - k_9\frac{(\theta_{\text{N}}^{1\times 1})^2}{\theta_{1\times 1}}, \quad (4.2f)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\theta_{\text{H}}^{1\times 1} = & 3k_6\frac{\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1}[\theta_{1\times 1} - \theta_{\text{H}}^{1\times 1} - 2,5(\theta_{\text{O}}^{1\times 1} + \theta_{\text{N}}^{1\times 1})]}{\theta_{1\times 1}} \\ & - 3k_7\frac{\theta_{\text{N}}^{1\times 1}\theta_{\text{H}}^{1\times 1}}{\theta_{1\times 1}} - 2k_8\frac{\theta_{\text{O}}^{1\times 1}\theta_{\text{H}}^{1\times 1}}{\theta_{1\times 1}} - k_{10}\frac{(\theta_{\text{H}}^{1\times 1})^2}{\theta_{1\times 1}}. \end{aligned} \quad (4.2g)$$

Las constantes de velocidad  $k_1, \dots, k_{11}$  se estiman mediante la ley de Arrhenius  $k_i = \nu_i e^{-E_i/RT}$ , donde las  $\nu_i$  y la mayoría de las energías de activación  $E_i$  son constantes, dadas en la tabla 4.1.

Las funciones auxiliares en (4.2) vienen dadas por,

$$\begin{aligned} \theta_{\text{empty}}^{1\times 1} = & \text{máx} \left[ \left( \theta_{1\times 1} - \frac{\theta_{\text{NO}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{inh}}^{\text{NO}}} - \frac{\theta_{\text{O}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{inh}}^{\text{O}}} \right), 0 \right] + \text{máx}[(\theta_{\text{def}}^{1\times 1} - \theta_{\text{O}}^{1\times 1}), 0], \\ c = & \left( \frac{\theta_{\text{NO}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{crit}}^{\text{NO}}} + \frac{\theta_{\text{O}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{crit}}^{\text{O}}} \right) / \theta_{1\times 1}, \quad \theta_{1\times 1} + \theta_{\text{hex}} = 1, \quad \theta_{\text{def}}^{1\times 1} = \theta_{1\times 1}\theta_{\text{def}}, \quad \theta_{\text{def}}^{\text{hex}} = \theta_{\text{hex}}\theta_{\text{def}}, \end{aligned}$$

y el resto de los parámetros se presentan en la tabla 4.2.

Los cubrimientos  $\theta_i$  en las ecuaciones (4.2)(a)–(c) se encuentran normalizados para el número total de sitios en la superficie, por lo que los cubrimientos locales en cada fase pueden obtenerse dividiendo por  $\theta_{1\times 1}$  ó  $\theta_{\text{hex}}$ . Se asumen cinéticas de Langmuir simples para la adsorción; i.e., la velocidad de adsorción se supone proporcional al número de sitios vacantes en el caso de adsorción no disociativa y al cuadrado en el caso de la adsorción disociativa.

Los prefactores  $F_i p_i$  denotan los flujos de adsorción de los reactivos que son, de acuerdo a la teoría cinética de los gases, el producto del número de colisiones por el coeficiente de sticking inicial ( $s_i^0$ ). Se suponen por razones de simplicidad los coeficientes de sticking

Cuadro 4.1: Constantes de velocidad para el mecanismo LFI de NO + NH<sub>3</sub> sobre Pt(100). Imbihl y col. [45].

Paso de reacción	param.	$\nu_i$ (s <sup>-1</sup> )	E <sub>i</sub> (kCal × mol <sup>-1</sup> )	valor a 420K (s <sup>-1</sup> )
NO-desorción 1x1	$k_1$	$1,7 \times 10^{14}$	37,0 <sup>a</sup>	$9,7 \times 10^{-6}$
NO-disociación 1x1	$k_2$	$2,0 \times 10^{15}$	28,5	3,0
NO-trapping en 1x1	$k_3$	$2,2 \times 10^4$	8,0	1,52
NO-desorción hex	$k_4$	$4,0 \times 10^{12}$	26,0	0,12
NH <sub>3</sub> -desorción 1x1	$k_5$	$1,0 \times 10^9$	18,0 <sup>a</sup>	0,43
NH <sub>3</sub> -disociación 1x1	$k_6$	$1,0 \times 10^{15}$	27,5	4,98
NH <sub>3</sub> -formación 1x1	$k_7$	$1,0 \times 10^{10}$	16,0	47,7
H <sub>2</sub> O-formación 1x1	$k_8$	$1,0 \times 10^{13}$	13,0	$1,73 \times 10^6$
N <sub>2</sub> -desorción 1x1	$k_9$	$1,3 \times 10^{12}$	19,0	$1,70 \times 10^2$
H <sub>2</sub> -desorción 1x1	$k_{10}$	$8,0 \times 10^{12}$	23,0	8,72
Transición 1x1 → hex	$k_{11}$	$2,5 \times 10^{11}$	25,0	$2,48 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup> valores para cubrimiento cero, ver ec. 4.3.

Cuadro 4.2: Parámetros independientes de la temperatura para el mecanismo LFI de NO + NH<sub>3</sub> sobre Pt(100). Imbihl y col. [45].

descripción	param.	valor
NO-adsorción, flujo 1×1, hex	F <sub>NO</sub>	$2,21 \times 10^5$ (mbar <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
NH <sub>3</sub> -adsorción flujo 1×1	F <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$2,84 \times 10^5$ (mbar <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Cubrimiento de inhibición de NO para la dis. de NO	$\theta_{NO}^{inh}$	0,61
Cubrimiento de inhibición de O para la dis. de NO	$\theta_O^{inh}$	0,399
Cubrimiento crítico de NO para 1×1 → hex	$\theta_{NO}^{crit}$	0,3
Cubrimiento crítico de O para 1×1 → hex	$\theta_O^{crit}$	0,4
Cubrimiento para el crecimiento de las islas para 1×1 → hex	$\theta_{grow}^{1 \times 1}$	0,5
Cantidad de defectos superficiales	$\theta_{def}$	$1,0 \times 10^{-4}$
presiones parciales	p <sub>NO</sub>	$1,1 \times 10^{-6}$ mbar
	p <sub>NH<sub>3</sub></sub>	$4,7 \times 10^{-6}$ mbar

iguales a la unidad. Una tarea difícil es elegir los prefactores de los cubrimientos en los términos entre paréntesis que multiplican a los flujos de adsorción. Estos factores son inversamente proporcionales a los cubrimientos de saturación si sólo un adsorbato está presente en la superficie, y a los cubrimientos de inhibición si hay más de una especie. Usando experimentos de coadsorción en condiciones estacionarias, Imbihl y col. estimaron los valores de la siguiente manera.

El prefactor 4 para  $\theta_{NH_3}^{1 \times 1}$  en la ec. (4.2)(a) está basado en una estimación que usa el valor medio entre cubrimiento de saturación para NH<sub>3</sub> (1/3 de la monocapa (ML)) y el cubrimiento mínimo estimado de los experimentos de función trabajo (1/10 ML). El factor 3 que multiplica a  $\theta_{NH_3}^{1 \times 1}$  en la ec. (4.2)(d) se estima utilizando el cubrimiento de saturación para NH<sub>3</sub>, mientras que el valor 1.6 para  $\theta_{NO}^{1 \times 1}$  surge de la observación experimental de

que la adsorción de  $\text{NH}_3$  sólo ocurre apreciablemente una vez que el  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$  cae por debajo del cubrimiento de inhibición para la disociación de NO,  $\theta_{\text{NO}}^{\text{inh}} = 0,61$ .

Para la desorción de NO y  $\text{NH}_3$  desde la fase  $1 \times 1$ , se aproxima la dependencia con el cubrimiento usando las expresiones para las energías de activación  $E_1$  y  $E_5$ ,

$$E_1 = E_1^0 - 24(\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} / \theta_{1 \times 1})^2, \quad E_5 = E_5^0 - 30(\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} / \theta_{1 \times 1})^2, \quad (4.3)$$

así, se toman en cuenta las interacciones laterales repulsivas. Los factores  $24 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$  se determinaron de experimentos de TPD [45] y son correcciones a los valores  $E_1^0$  y  $E_5^0$  correspondientes a cubrimiento cero.

La disociación de NO se considera a través del producto de  $k_2$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$  y los sitios vacantes  $\theta_{\text{empty}}^{1 \times 1}$ . Como se sabe que este proceso está fuertemente inhibido por la presencia de NO y O adsorbidos, se incluyen mediante la expresión de  $\theta_{\text{empty}}^{1 \times 1}$  los parámetros  $\theta_{\text{NO}}^{\text{inh}} = 0,61$  y  $\theta_{\text{O}}^{\text{inh}} = 0,399$ .

El parámetro  $\theta_{\text{def}}$  cumple la función de considerar una cantidad de defectos siempre presentes en la superficie no ideal del catalizador. La distribución se supone homogénea y se asume a la adsorción disociativa de NO como más favorable en esos sitios.

Debido a que el NO tiene una mayor energía de adsorción en valor absoluto en la fase  $1 \times 1$ , las moléculas que se adsorban sobre zonas del cristal en el estado hex migrarán eventualmente hacia zonas  $1 \times 1$ , así, estas crecerán a expensas del área hex de sus alrededores. El crecimiento de las islas  $1 \times 1$  ocurre cuando el cubrimiento local de NO excede el valor crítico dado por el parámetro  $\theta_{\text{grow}}^{1 \times 1} = 0,5$ , durante el crecimiento este valor no puede ser superado. El transporte unidireccional de moléculas de NO se considera en la ec. (4.2)(a) y (b) con la constante de "trapping"  $k_3$ .

La transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  se tiene en cuenta en la ec. (4.2)(c), y se inicia cuando los cubrimientos locales de O y NO en la fase  $1 \times 1$  caen por debajo del umbral crítico dado por  $\theta_{\text{NO}}^{\text{crit}} = 0,3$  y  $\theta_{\text{O}}^{\text{crit}} = 0,4$ . La ecuación de velocidad para la transición se escribe como un proceso activado que depende de la fracción de superficie no estabilizada  $(1 - c)$ , donde  $c$  representa la cantidad de fase  $1 \times 1$  estabilizada.

El proceso de disociación de  $\text{NH}_3$  se considera en el tercer término de la ec. (4.2)(d). Se supone al cubrimiento inhibitorio de O (0.4 ML) para la adsorción de NO, como suficiente también para inhibir la adsorción del  $\text{NH}_3$ . Si se trata a los adsorbatos N y O como similares en cuanto a la disociación de  $\text{NH}_3$ , surge naturalmente el coeficiente 2,5 que multiplica a la suma  $(\theta_{\text{O}}^{1 \times 1} + \theta_{\text{N}}^{1 \times 1})$ . La formación de  $\text{NH}_3$  en el término con  $k_7$  también se escribe como un proceso activado proporcional a los cubrimientos de N y de H. La presentación de estos dos procesos como pasos elementales está justificada por estudios teóricos que han demostrado que, la adición del primer protón para el proceso de formación y la pérdida del primer protón para el proceso de disociación, son los pasos con la mayor barrera de activación [61].

Todos los cálculos fueron realizados en este capítulo para el mecanismo LFI usando valores fijos de las presiones parciales de los reactivos  $p_{\text{NO}} = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  y  $p_{\text{NH}_3} = 4,7 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , de este modo se puede realizar una comparación directa con los resultados experimentales.

### 4.3. Eliminación Adiabática

A menudo, los sistemas de ecuaciones diferenciales que se deben resolver para obtener la evolución temporal de los cubrimientos son complicados y contienen un gran número de variables (i.e., especies intermediarias) por lo que su integración y análisis no es sencillo. Entonces es oportuno plantear la siguiente pregunta, ¿Son todas las variables incluidas en el mecanismo (i.e., en las EDOs) igualmente importantes? O es posible emplear una aproximación en el sentido de la discusión en la sec. 1.4, donde las variables podían clasificarse en rápidas o principales y lentas o esclavas simplificando de este modo la resolución del problema.

Un ejemplo paradigmático en donde la respuesta a la pregunta anterior es afirmativa es el de la reacción de Belousov–Zhabotinsky presentada en la sec. 1.2 [62]. El mecanismo original completado por Zhabotinsky y estudiado por Field, Köros y Noyes (Modelo FKN) incluía más de seis especies intermediarias y gran número de parámetros. Con una adecuada elección de variables adimensionales, los mismos autores presentaron un modelo simplificado [4] para la reacción de B–Z que retenía la dinámica del sistema y sólo utilizaba tres variables para la descripción de las especies químicas principales y tres parámetros adimensionales conteniendo la información de las constantes de velocidad. A este modelo se lo conoce como **Oregonator**, y al proceso por el cual se identifica el conjunto de las variables principales se denomina eliminación adiabática.

Entonces, la motivación para encontrar mecanismos simplificados de reacción reside no sólo en la posibilidad de una mejor comprensión de los procesos, sino también en la necesidad de proporcionar sistemas de ecuaciones diferenciales más fáciles de integrar con las evidentes ventajas para el cálculo numérico que serán muy importantes al intentar modelar sistemas distribuidos (sec. 1.3.2).

#### 4.3.1. Integración numérica y análisis de sistema restringido (ASR)

El sistema de EDOs que se obtiene por medio del mecanismo LFI es un sistema no lineal del tipo "stiff" (ver sec. 3.2.8), por lo que puede descartarse a priori la existencia de una solución analítica sencilla. Como se discutió en el capítulo 3 los métodos implícitos de integración son los más adecuados para resolver estos problemas; presentan la ventaja, con respecto a los explícitos, de permitir pasos temporales más grandes porque son más estables.

En el presente trabajo hemos utilizado el código de acceso libre desarrollado por Deuffhard y col. denominado `limex` (Linearly Implicit Extrapolation Solver) [63, 64]<sup>1</sup>, para integrar implícitamente el sistema de EDOs (4.2)(a)–(g). De un modo genérico, el sistema es de la forma,

$$\mathbb{B}(\mathbf{X}) \frac{d}{dt} \mathbf{X} = \mathbf{f}(\mathbf{X}), \quad (4.4)$$

donde  $\mathbb{B}(\mathbf{X})$  es una matriz diagonal unitaria

$$\text{diag } \mathbb{B}(\mathbf{X}) = \text{diag}(b_1, b_2, \dots, b_7) = \text{diag}(1, 1, \dots, 1),$$

<sup>1</sup>disponible en <http://www.zib.de/SciSoft/CodeLib/ivpode.en.html>

y las componentes de la matriz  $\mathbf{f}$  son los lados derechos correspondientes en (4.2)(a)–(g). Así, la estructura sugiere un test simple para determinar si alguna de las componentes  $X_i$  del vector  $\mathbf{X}$  puede ser eliminada adiabáticamente o no. Si se fijan uno o más  $b_i = 0$  (i.e., se hace  $dX_i/dt = f_i(\mathbf{X}) = 0$ ), se procede a integrar el sistema y el resultado no cambia sustancialmente; entonces se dice que la o las variables  $X_i$  se ajustan adiabáticamente al cambio de las otras y su ecuación de evolución puede ser reemplazada por una expresión algebraica, son variables esclavas.

En la figura 4.4 (a) se muestran los resultados obtenidos al integrar el sistema (4.2)(a)–(g). Se reproducen satisfactoriamente (en cuanto al período y la amplitud de las oscilaciones [65]) las oscilaciones cinéticas en los cubrimientos de los intermediarios, la estructura de la superficie y la velocidad de reacción observadas experimentalmente para  $T = 425\text{ K}$ .

Dividiremos la evolución temporal del sistema en cuatro etapas de acuerdo al estado de la superficie y el cubrimiento de las especies. El decaimiento del cubrimiento  $\theta_{1 \times 1}$  fija la escala de cambio más lenta en el segmento (1) (i.e., el resto de las variables siguen adiabáticamente su variación). La situación cambia drásticamente en los segmentos (2) y (3) donde el NO provoca el inicio de la reconstrucción superficial. En el segmento (4) ocurre la explosión superficial con un gran incremento de las velocidades de reacción  $r_{\text{N}_2}$  y  $r_{\text{H}_2\text{O}}$ , la superficie  $1 \times 1$  no puede ser estabilizada por la ausencia de NO y el ciclo se reinicia.

King y col. [53] presentaron un método para analizar el comportamiento de los cubrimientos y la influencia de la transición de fase  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$  para un modelo cinético similar. El procedimiento, al que llamaremos **análisis de sistema restringido (ASR)**, consiste calcular los cubrimientos y las velocidades de reacción como funciones de  $\theta_{1 \times 1}$  con la condición  $d\theta_{1 \times 1}/dt = 0$  en el sistema (4.2)(a)–(g), y dejando a este sistema *restringido* converger a un punto fijo.

Para entender el efecto del ASR en la dinámica del sistema, usaremos **diagramas de fases** donde el tiempo es una variable implícita y se grafican en general las variables  $X_i$  unas en función de las otras. En el espacio de las fases, el sistema oscilatorio se mueve dentro de un ciclo límite dependiente de la temperatura al que llamaremos **órbita periódica**  $\gamma(T)$ , donde T es como siempre la temperatura en Kelvin. Indicaremos con  $\gamma(T)$  la evolución temporal de todo el conjunto de las variables durante un período de la oscilación.

En la figura 4.4 (b) se comparan diagramas de fase de la órbita periódica de la figura 4.4 (a), el sistema *no restringido* (puntos), y de los resultados obtenidos al aplicar el ASR (líneas). En el eje  $y$  se presentan las mismas variables que en la fig. 4.4 (a) y en el eje  $x$  los valores de  $\theta_{1 \times 1}$ .

La aplicación del ACS permite realizar algunas conclusiones útiles.

(i) La densidad de puntos para la órbita  $\gamma(425)$  en la figura 4.4 (b) muestra cuán rápido es atravesada una cierta rama. El excelente acuerdo en la región (1) del sistema restringido y el libre, se debe a que allí todas demás variables se ajustan adiabáticamente al cambio de  $\theta_{1 \times 1}$ .

(ii) La discrepancia encontrada cuando se pasa a las regiones (2), (3) y (4) demuestra que la reducción no es aplicable a todo el rango.

(iii) El análisis presentado por King y col. en [53] es un método aproximado y sólo

permite representar el comportamiento de nuestro sistema en una parte de la evolución temporal, por lo que no permite identificar las variables esclavas y realizar la reducción deseada.

### 4.3.2. Reducción Adiabática Implícita y Explícita

En la búsqueda de variables que puedan ser eliminadas para todas las regiones de la evolución temporal, puede aplicarse el método discutido en la sección 4.3.1. Primero introduciremos alguna notación útil; sea  $\mathbf{X} = (y, z)$  con  $y = (\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}, \theta_{1 \times 1})$  y  $z = (\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}, \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{N}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{H}}^{1 \times 1})$ , por lo que el sistema de ecuaciones (4.2) se puede expresar en la siguiente forma,

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f^y((y, z); T, p) \\ f^z((y, z); T, p) \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

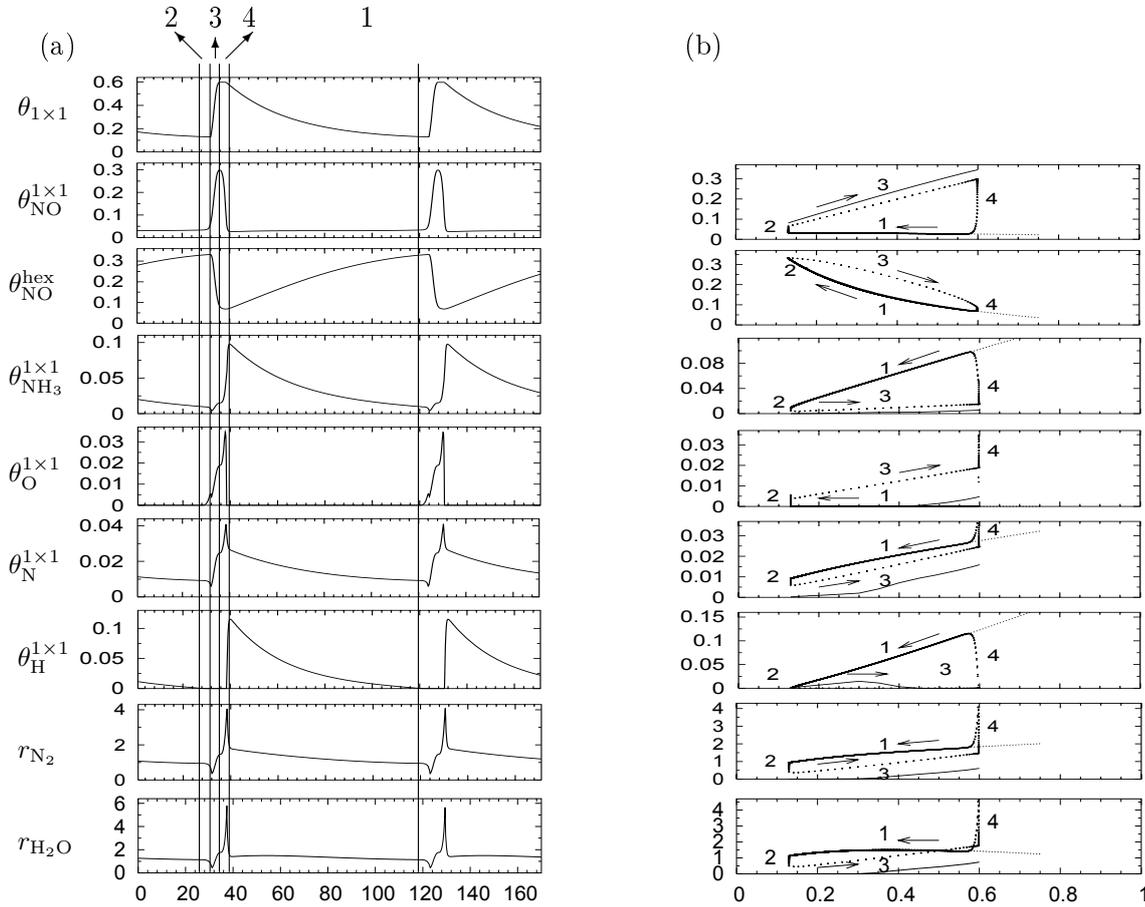


Figura 4.4: (a) Oscilaciones periódicas para el sistema de EDOs (4.2) a  $T = 425 \text{ K}$ , integración numérica con `limex`. Notar las cuatro regiones de evolución temporal (ver texto). (b) Diagramas de fase realizados con la condición  $d\theta_{1 \times 1}/dt = 0$  en las ec. (4.2) para distintos valores de  $\theta_{1 \times 1}$  (análisis cuasiestático, ACS) (líneas), comparado con la evolución mostrada en (a) (puntos). Los cubrimientos se presentan en monocapas (ML) y las velocidades ML/s tomando la densidad promedio de sitios por  $\text{cm}^2 \approx 1 \times 10^{14}$ . Adaptado de ref. [65].

En la ec. (4.5),  $f^y : \mathbb{R}^7 \rightarrow \mathbb{R}^3$  y  $f^z : \mathbb{R}^7 \rightarrow \mathbb{R}^4$  tienen los mismos significados que antes,  $p \in \mathbb{R}^{11}$  es el vector de los parámetros independientes de la temperatura dados en la tabla 4.2, y  $T$  es como siempre la temperatura. Para condiciones iniciales en  $\gamma(T)$  podemos usar `limex` e integrar el sistema de ecuaciones (4.2)(a)–(g) en la forma (4.5) con la condición  $\mathbf{B}(\mathbf{X}) = \text{diag}(1, 1, 1, 0, 0, 0, 0)$ ; i.e., integramos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales algebraicas,

$$\frac{d}{dt}y = f^y(y, z), \quad 0 = f^z(y, z). \quad (4.6)$$

A este método lo llamaremos **reducción implícita** ya que en cada paso temporal `limex` resuelve conjuntamente el sistema de ecuaciones diferenciales algebraicas (4.6). En las figura 4.5 y 4.6 se muestran series temporales y diagramas de fase respectivamente, comparando la órbita periódica  $\gamma(425)$  (líneas) con el sistema implícitamente reducido dado por la ec. (4.6) (puntos). Es evidente un buen acuerdo para la reducción implícita, excepto por un pequeño corrimiento en el período. Esto nos permite concluir que las ec.

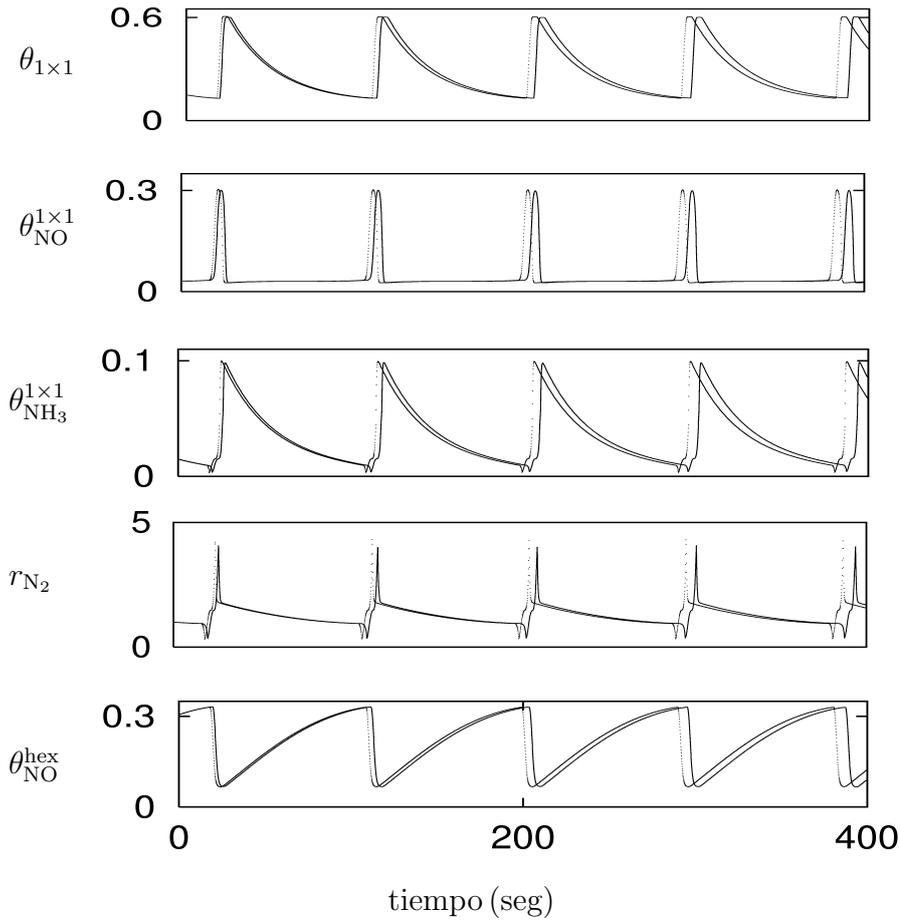


Figura 4.5: Comparación de  $\theta_{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}$ ,  $r_{\text{N}_2}$  y  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$  para las soluciones obtenidas con el sistema no reducido (líneas) y el sistema implícitamente reducido a tres dimensiones (puntos). Notar el buen acuerdo en las series temporales excepto por una ligera diferencia en el período. Adaptado de ref. [65]

(4.2)(a)–(g) son *a priori* reducibles al sistema tridimensional de EDOs dado por,

$$\frac{d}{dt}y = f^y(y, h(y)) =: g(y), \quad \text{donde } z = h(y) \text{ resuelve } f^z(y, z) = 0, \quad (4.7)$$

esto es, a un sistema de EDOs para las componentes *lentas*  $y = (\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}, \theta_{1 \times 1})$  solamente.

Surgen ahora dos preguntas: 1) ¿Podemos resolver (explícitamente) el sistema de ecuaciones algebraicas (no lineales, acopladas)  $0 = f^z(y, z)$  para  $z = z(y)$ ? 2) ¿Cuán lejos de la órbita periódica podemos ir de modo que la ec. (4.6) nos lleve otra vez hacia ella?, o en otras palabras, ¿Funciona la reducción adiabática en una vecindad lo suficientemente grande de la órbita periódica?

Respecto a la segunda pregunta podemos adelantar que la reducción funciona (ver figuras más adelante); pero para responder la primera pregunta debemos empezar por escribir el sistema algebraico  $0 = f^z(y, z)$ , explícitamente,

$$0 = F_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} (\theta_{1 \times 1} - 3\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} - 1,6\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}) - k_5 \theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} - k_6 \frac{\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} [\theta_{1 \times 1} - \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} - 2,5(\theta_{\text{O}}^{1 \times 1} + \theta_{\text{N}}^{1 \times 1})]}{\theta_{1 \times 1}} + k_7 \frac{\theta_{\text{N}}^{1 \times 1} \theta_{\text{H}}^{1 \times 1}}{\theta_{1 \times 1}}, \quad (4.8a)$$

$$0 = k_2 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} \theta_{\text{empty}}^{1 \times 1} - k_8 \theta_{\text{O}}^{1 \times 1} \theta_{\text{N}}^{1 \times 1}, \quad (4.8b)$$

$$0 = k_2 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} \theta_{\text{empty}}^{1 \times 1} + k_6 \theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} [\theta_{1 \times 1} - \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} - 2,5(\theta_{\text{O}}^{1 \times 1} + \theta_{\text{N}}^{1 \times 1})] - k_7 \theta_{\text{N}}^{1 \times 1} \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} - k_9 (\theta_{\text{N}}^{1 \times 1})^2, \quad (4.8c)$$

$$0 = 3k_6 \theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} [\theta_{1 \times 1} - \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} - 2,5(\theta_{\text{O}}^{1 \times 1} + \theta_{\text{N}}^{1 \times 1})] - 3k_7 \theta_{\text{N}}^{1 \times 1} \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} - 2k_8 \theta_{\text{O}}^{1 \times 1} \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} - k_{10} (\theta_{\text{H}}^{1 \times 1})^2. \quad (4.8d)$$

Necesitamos resolver el sistema (4.8) para  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}, \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{N}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{H}}^{1 \times 1}$  como funciones de las variables principales  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$  y  $\theta_{1 \times 1}$ . Claramente, no podemos esperar una solución simple para este sistema acoplado (altamente) no lineal, aunque pueden usarse algunas simplificaciones *ad hoc* y probar luego si aun la reducción funciona. En cambio, aquí procederemos como sigue; ignoramos la corrección no lineal dada en la ec. (4.3) para  $E_5$  y

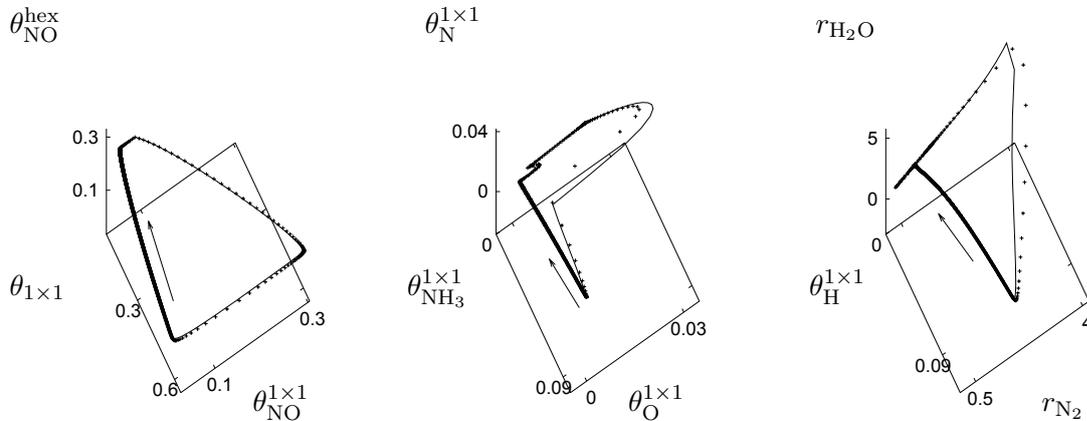


Figura 4.6: Comparación de los diagramas de fase obtenidos con las soluciones del sistema no reducido (4.2) (líneas) y del sistema implícitamente reducido a tres variables (puntos). Adaptado de ref. [65]

escribimos la solución para las ec. (4.8) como si el sistema no estuviera acoplado (i.e., resolvemos (4.8)(a) para  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}$  manteniendo fijos los valores de las demás incógnitas, (4.8)(b) para  $\theta_{\text{O}}^{1 \times 1}$  y así sucesivamente). Este procedimiento resulta en las siguientes ecuaciones,

$$\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} = \frac{F_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} (\theta_{1 \times 1} - 1, 6\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}) + (k_7 \theta_{\text{N}}^{1 \times 1} \theta_{\text{H}}^{1 \times 1}) / \theta_{1 \times 1}}{3F_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + k_5 + k_6 [\theta_{1 \times 1} - \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} - 2,5(\theta_{\text{O}}^{1 \times 1} + \theta_{\text{N}}^{1 \times 1})] / \theta_{1 \times 1}}, \quad (4.9a)$$

$$\theta_{\text{O}}^{1 \times 1} = \begin{cases} 0 & \text{caso (00)} \\ k_2 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} (\theta_{1 \times 1} - \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} / \theta_{\text{NO}}^{\text{inh}}) / (k_2 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} / \theta_{\text{O}}^{\text{inh}} + k_8 \theta_{\text{H}}^{1 \times 1}) & \text{caso (10)} \\ k_2 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} \theta_{\text{def}}^{1 \times 1} / (k_2 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} + k_8 \theta_{\text{H}}^{1 \times 1}) & \text{caso (01)} \\ k_2 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} (\theta_{1 \times 1} (1 + \theta_{\text{def}}^{1 \times 1}) - \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} / \theta_{\text{NO}}^{\text{inh}}) / (k_2 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} (1 + 1 / \theta_{\text{O}}^{\text{inh}}) + k_8 \theta_{\text{H}}^{1 \times 1}) & \text{caso (11)} \end{cases} \quad (4.9b)$$

$$\theta_{\text{N}}^{1 \times 1} = -\alpha_1 / 2 + \sqrt{\alpha_1^2 / 4 - \beta_1}, \quad \begin{aligned} \alpha_1 &= (k_7 \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} + 2,5 k_6 \theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}) / k_9 \\ \beta_1 &= k_6 \theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} (\theta_{\text{H}}^{1 \times 1} + 2,5 \theta_{\text{O}}^{1 \times 1} - \theta_{1 \times 1} - 2 k_2 \theta_{\text{empty}}^{1 \times 1}) / k_9, \end{aligned} \quad (4.9c)$$

$$\theta_{\text{H}}^{1 \times 1} = -\alpha_2 / 2 + \sqrt{\alpha_2^2 / 4 - \beta_2}, \quad \begin{aligned} \alpha_2 &= (2 k_8 \theta_{\text{O}}^{1 \times 1} + 3 k_7 \theta_{\text{N}}^{1 \times 1} + 3 k_6 \theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}) / k_{10}, \\ \beta_2 &= 3 k_6 \theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} (2,5 (\theta_{\text{O}}^{1 \times 1} + \theta_{\text{N}}^{1 \times 1}) - \theta_{1 \times 1}) / k_{10}. \end{aligned} \quad (4.9d)$$

$$(4.9e)$$

En (4.9)(b), la notación binaria *caso (ab)* se refiere a los dos máx en la función

$$\theta_{\text{empty}}^{1 \times 1} = \text{máx}[(\theta_{1 \times 1} - \frac{\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{NO}}^{\text{inh}}} - \frac{\theta_{\text{O}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{O}}^{\text{inh}}}), 0] + \text{máx}[(\theta_{\text{def}}^{1 \times 1} - \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}), 0],$$

con  $a = 1$  ( $b = 1$ ) denotando el caso en el que el primero (el segundo) *max* es mayor a 0. En (4.8)(c) y (4.8)(d) tomamos la raíz positiva por razones obvias.

Ahora usaremos las ec. (4.9) para reducir (4.2)(a)–(g) *dinámicamente*, i.e., resolveremos (4.7), manteniendo  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}, \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{N}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{H}}^{1 \times 1}$  como variables auxiliares y en cada paso temporal resolveremos (4.8) como un sistema *desacoplado*. En (4.9)(a) utilizamos los valores de  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}, \theta_{1 \times 1}, \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{N}}^{1 \times 1}$  y  $\theta_{\text{H}}^{1 \times 1}$  correspondientes al paso temporal anterior al actual para encontrar  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}$ , y hacemos lo mismo para las ec. (4.9)(b-d). Al procedimiento antes detallado lo denominaremos **reducción explícita**.

A las órbitas periódicas obtenidas con la reducción explícita las llamaremos  $\tilde{\gamma}(425)$ ; en la figura 4.7(a) puede observarse que existe un error ligeramente mayor en  $r_{\text{H}_2\text{O}}$  que en la fig. 4.5, pero de hecho los períodos concuerdan aun mejor y el corrimiento en la fase sólo se vuelve apreciable luego de varios períodos de cálculo.

Los puntos en la fig. 4.7(b) muestran soluciones del sistema de ecuaciones (4.7), con condiciones iniciales fuera de la órbita  $\tilde{\gamma}(425)$  (línea incompleta), que comparamos nuevamente con  $\gamma(425)$  (línea completa). En el gráfico de  $\theta_{1 \times 1}, \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$  del panel izquierdo, las dos trayectorias  $\gamma$  y  $\tilde{\gamma}$  se vuelven indistinguibles. Se observa que la reducción explícita es válida en una vecindad de  $\tilde{\gamma}(425)$ , y que luego de un corto transiente el sistema retorna a  $\tilde{\gamma}(425)$ . Esto ha sido confirmado usando numerosas perturbaciones que llevaban al sistema fuera de la órbita. En el gráfico de  $\theta_{\text{H}}^{1 \times 1}, r_{\text{N}_2}, r_{\text{H}_2\text{O}}$  a la derecha vemos que el error en estas componentes es mayor pero aun aceptable. El comportamiento de  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}, \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}, \theta_{\text{N}}^{1 \times 1}$  es similar al observado en la fig. 4.6.

Obviamente, el retorno a  $\tilde{\gamma}(425)$  luego de la perturbación ocurre esencialmente en el segmento (1) de la evolución temporal. Esto es exactamente lo que se podría esperar del

ASR, donde vimos que todas las variables se comportaban como esclavas con respecto a  $\theta_{1\times 1}$ . De todos modos, el buen acuerdo entre  $\tilde{\gamma}(425)$  and  $\gamma(425)$  inclusive durante la explosión superficial es sorprendente. Lo anterior ilustra nuevamente el hecho de que la dinámica del sistema viene dada por solamente dos procesos *importantes*, la transición de fase superficial y la explosión superficial. La nucleación de la fase  $1\times 1$  en el sustrato hex está controlada por el cubrimiento de NO en la fase hex. El cubrimiento de NO en la fase  $1\times 1$  a su vez, controla la transición de fase en la dirección contraria y también la ignición de la explosión superficial. Lo anterior ocurre a medida que el cubrimiento de NO –  $1\times 1$  cae por debajo de cierto límite creando suficientes sitios vacantes para que la disociación ocurra. Junto con la transición de fase entonces, estas tres variables son las únicas necesarias para representar la dinámica del sistema.

Finalmente, podemos preguntar si es posible reducir a dos variables el sistema (4.2) eliminando  $\theta_{\text{NO}}^{1\times 1}$  ó  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$ . Esto provoca la pérdida del comportamiento oscilatorio. El cubrimiento de NO en la fase hex parece a primera vista un excelente candidato para la eliminación, debido a que es catalíticamente inactiva y sólo juega el rol de iniciar la re-

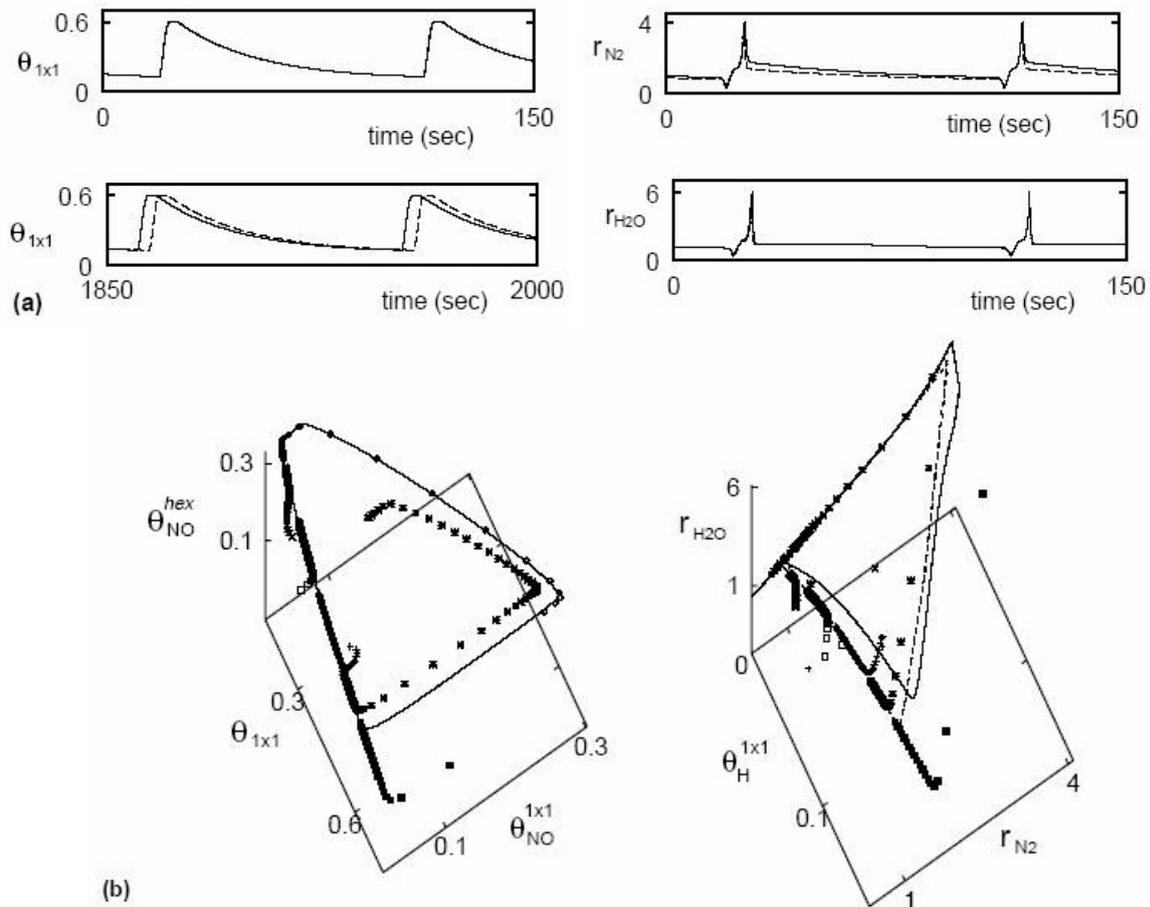


Figura 4.7: (a) Comparación de las series temporales  $\theta_{1\times 1}, r_{\text{N}_2}, r_{\text{H}_2\text{O}}$  para (4.2) (líneas) y el sistema explícitamente reducido a tres variables (líneas incompletas). (b) Diagramas de fase con condiciones iniciales dentro de la órbita periódica (líneas). Los puntos muestran como, distintas condiciones iniciales fuera de la órbita periódica convergen cuando se usa el sistema explícitamente reducido para la evolución temporal de las variables. Adaptado de ref. [65]

construcción superficial y permitir el crecimiento de las islas  $1 \times 1$  a través del proceso de "trapping". Aparentemente debido a que este paso es esencial, cualquier eliminación posterior no es posible. Implicancias sobre la posibilidad de observar comportamiento caótico o no en el sistema pueden derivarse de este hecho, i.e., para que exista deben ser al menos tres las variables independientes que describen su dinámica [66].

### 4.3.3. Histéresis y Dependencia con la temperatura

Una de las fortalezas del mecanismo LFI es que no sólo permite reproducir las oscilaciones observadas experimentalmente, sino que también reproduce cualitativamente el comportamiento general correcto para un rango grande de temperaturas. En esta sección mostramos que la eliminación adiabática explícita encontrada funciona para todo el rango de temperaturas.

En la figura 4.8 mostramos algunas órbitas periódicas típicas  $\gamma(T)$  del sistema (4.2)(a)–(g) (líneas) y  $\tilde{\gamma}(T)$  de (4.7) (líneas a rayas) a distintas temperaturas. Con el objetivo de lograr una presentación más clara, se grafican sólo  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$ ,  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}$ ,  $r_{\text{N}_2}$ . Las temperaturas fueron elegidas cerca de los límites superior e inferior para el rango de existencia de las oscilaciones cinéticas.

La dependencia con la temperatura del modelo completo (4.2) puede resumirse como sigue. Se observan oscilaciones cinéticas para  $T \in (T_0, T_1)$  con  $T_0 \approx 404$ ,  $T_1 \approx 433$ . Para  $T < T_0$ , la superficie se encuentra completamente en la fase  $1 \times 1$  ( $\theta_{1 \times 1} = 1$ ), mientras que para  $T > T_1$  el estado dominante es la fase hexagonal ( $\theta_{1 \times 1} = 0$ ). En ambos casos, las velocidades de producción  $r_{\text{N}_2}$  y  $r_{\text{H}_2\text{O}}$  son cero, i.e., no hay actividad catalítica. Los períodos  $\pi(\gamma(T))$  de las oscilaciones también dependen de  $T$ , pero de un modo muy leve excepto cuando la temperatura se fija cerca de los límites del rango de existencia.

En la fig. 4.8 se comparan  $\gamma(T)$  y  $\tilde{\gamma}(T)$ ; nuevamente el acuerdo es muy bueno con al-

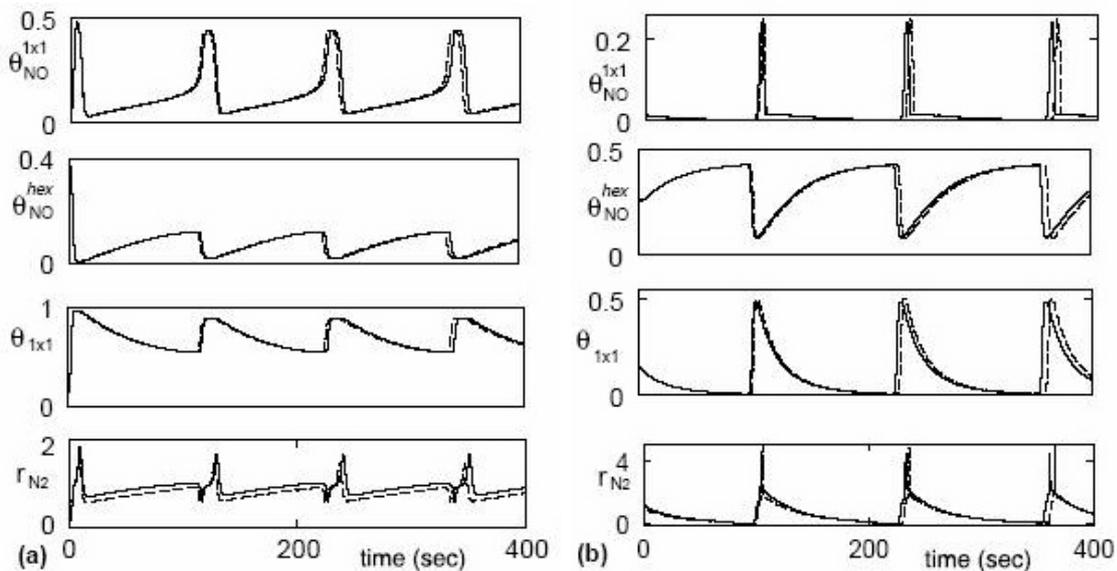


Figura 4.8: Órbitas periódicas para  $\gamma(T)$  (línea) y  $\tilde{\gamma}(T)$  (línea a rayas). (a)  $T = 408 \text{ K}$  y (b)  $T = 433 \text{ K}$ . Adaptado de ref. [65]

guna disminución (aumento) en el período para  $T = 408$  ( $T = 433$ ). El error para las componentes no mostradas también es pequeño. Podemos concluir que nuestra reducción del sistema de ec. (4.7), también funciona dentro de los límites de temperatura explorados.

Para completar el estudio de la dependencia con la temperatura del modelo cinético, hemos calculado también para  $T$  fija, cantidades promediadas como

$$\langle \theta_{1 \times 1} \rangle(T) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \theta_{1 \times 1}(t) dt, \quad (4.10)$$

para  $\tau$  grandes (en el orden de  $10^4$  s). En el trabajo original donde fue presentado el mecanismo LFI [45], los ciclos de histéresis no se medían en condiciones de temperatura constante verdaderas, porque se aplicaba una rampa de velocidad de  $0,75$  K/s. Lo mismo ocurre con los cálculos numéricos allí presentados; por eso, con el objetivo de presentar un estudio con valores verdaderos de las variables del sistema bajo condiciones estacionarias, realizamos el incremento de temperatura en pasos  $T + \delta$  (con  $\delta = \pm 1$  K) y calculamos los promedios usando la ec. (4.10) logrando valores estacionarios.

Para los parámetros de las tablas 4.1 y 4.2, el sistema (4.2) presenta oscilaciones cinéticas desde  $411$  a  $433$  K en la rama ascendente (línea punteada) y desde  $433$  a  $404$  K en la rama de temperatura descendente (línea entera), como se muestra en la fig. 4.9.

El fenómeno de histéresis ocurre solamente en una pequeña ventana a bajas temperaturas. La fig. 4.9 muestra como la reducción funciona para un rango más amplio que el del comportamiento oscilatorio; la diferencia entre los promedios para  $\gamma(T)$  y  $\tilde{\gamma}(T)$  permanece pequeña.

## 4.4. Conclusiones

Estudios espacialmente resueltos en el sistema de reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$  mostraron interesantes secuencias de patrones espaciotemporales seguidos de un estado de turbulencia química asimilable en principio con un estado caótico [67, 66]. La motivación primaria para este análisis del mecanismo LFI ha sido explorar sus alcances y la posibilidad de simplificarlo con el objetivo de utilizarlo posteriormente para vincular estos fenómenos con la dinámica local descripta por el sistema de EDOs.

Se usó el ASR siguiendo a King y col. con el objetivo de identificar las variables lentas. Se pudo encontrar que la evolución temporal de las variables puede ser dividida naturalmente en cuatro segmentos. Claramente, puede identificarse a  $\theta_{1 \times 1}$  como una variable lenta, pero sólo en uno de los cuatro segmentos. A pesar de la falta de una clara separación en las escalas de variación temporal para las variables durante el ciclo completo de las oscilaciones, encontramos que la dinámica del sistema puede ser reproducida satisfactoriamente por sólo tres de las siete variables iniciales ( $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$  y  $\theta_{1 \times 1}$ ) propuestas en el modelo LFI. Estas tres variables son las denominadas principales mientras que las cuatro restantes se comportan como esclavas, i.e., pueden fijarse a cero sus derivadas temporales en el sistema de ec. (4.2)(a)–(g).

Las bases mecanísticas del éxito de esta reducción están en el decisivo rol que juegan la reconstrucción superficial y la explosión superficial, ambos controlados por los cubrimientos de NO en las fases hex y  $1 \times 1$ . Se verificó que esta reducción funciona a través de todo el rango del comportamiento oscilatorio ( $404 - 434$  K), con un acuerdo muy bueno

entre el sistema completo y el reducido aun cerca de los límites superiores e inferiores de la ventana.

Igualmente importante resulta la comprobación de la imposibilidad de reducir el sistema a uno de dos variables; esto se debe a la consideración explícita fundamental de los cubrimientos de NO en ambas fases en el mecanismo LFI. Utilizando el conocimiento adquirido mediante estos estudios, podemos ahora atacar el problema de modelar la dinámica espaciotemporal del sistema encontrada por medio de experimentos PEEM.

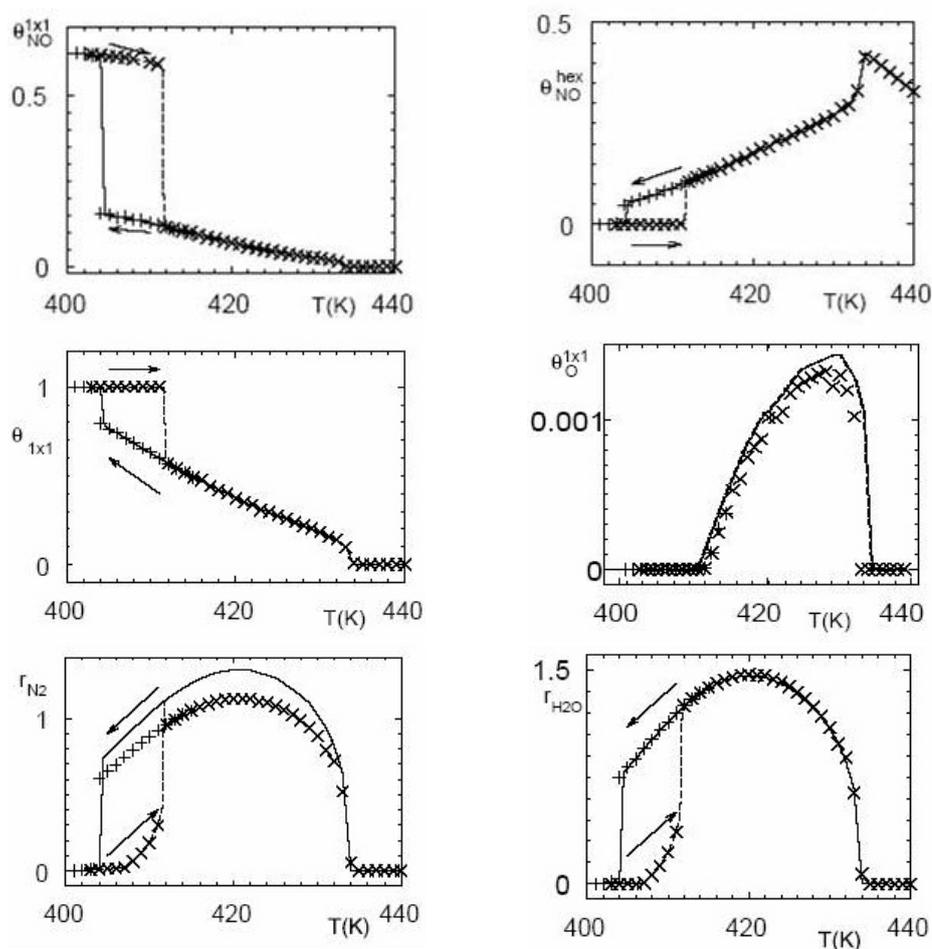


Figura 4.9: Histéresis para el modelo LFI no reducido (líneas) y del sistema reducido explícitamente (puntos) con la variación de la temperatura. Las flechas indican el sentido del cambio de  $T$ . Adaptado de ref. [65]



# Capítulo 5

## Simulaciones 1D: sincronización, formación de islas y frentes de reacción

”El individuo debió luchar desde siempre para no ser absorbido por los comportamientos colectivos. Si lo tratas, a veces estarás solo y asustado, pero ningún precio es muy caro por el privilegio de poseerte a ti mismo.”

*F. Nietzsche*

Se presentan aquí simulaciones extendidas en el espacio para la reacción de  $\text{NO} + \text{NH}_3$  con el mecanismo LFI incluyendo acoplamiento difusivo. Las simulaciones se comparan cualitativamente y cuantitativamente con los resultados experimentales disponibles y se estudia la importancia de modificar las ecuaciones para incluir el efecto de bloqueo que los adsorbatos ejercen unos sobre otros.

### 5.1. Introducción

En el análisis del capítulo 4 se estudió el sistema de reacción como idealmente agitado, i.e., no se tomó en cuenta la distribución espacial de los adsorbatos sobre el catalizador. Esto se realizó mediante la suposición implícita de que el tamaño de la región considerada era lo suficientemente pequeño como para permitir que esa distribución fuera homogénea.

La motivación ulterior del análisis numérico sobre el mecanismo de Lombardo, Fink e Imbihl (LFI) para el sistema  $\text{NO} + \text{NH}_3$  sobre Pt(100) realizado en el capítulo 4, fue la posibilidad de aplicarlo a la distribución espacial y temporal de los adsorbatos sobre la superficie, obtenida mediante microscopía de emisión de fotoelectrones (PEEM). Esto agrega un nuevo nivel de complejidad a las ecuaciones que deben usarse para describir el sistema, debe agregarse la dependencia espacial y el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se transforma en un sistema de ecuaciones en derivadas parciales (ecuaciones de reacción-difusión, descritas en la sec. 1.3.2).

En las siguientes secciones resumiremos las principales observaciones experimentales

para el sistema de reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$  sobre  $\text{Pt}(100)$ , y las comparamos con los resultados de las simulaciones numéricas realizadas.

## 5.2. Generalidades

### 5.2.1. Experimentos PEEM

Imbihl y col. caracterizaron el comportamiento de la superficie del catalizador monocristalino de Platino durante la reacción al variar la temperatura manteniendo constantes los demás parámetros de orden del sistema [67]. Los experimentos PEEM permiten distinguir cualitativamente las especies presentes en las fases  $1 \times 1$  y hex de la superficie (cf. cap. 4). Los únicos adsorbatos que pueden provocar un cambio importante en la función trabajo, y por lo tanto pueden monitorearse a través de las imágenes PEEM, son el Oxígeno ( $\text{O}_{\text{ads}}$ ) proveniente de la disociación parcial del NO, y el  $\text{NH}_3$  junto con todos los intermediarios de su disociación (ambos mayoritariamente en la fase  $1 \times 1$ ).

El NO adsorbido causa un pequeño descenso en  $\Delta\phi$  de  $\approx -50 \text{ mV}$ , pero el  $\text{O}_{\text{ads}}$  puede causar un aumento de  $\approx 400 \text{ mV}$ ; así, las zonas oscuras pueden asignarse a una capa adsorbida en la fase  $1 \times 1$  de NO/O parcialmente disociado. El  $\text{NH}_3$  y sus intermediarios en cambio, provocan un descenso de la función trabajo  $\approx -700 \text{ mV}$  y por lo tanto, las zonas brillantes de las imágenes PEEM pueden asignarse a zonas  $1 \times 1$  ocupadas por estos adsorbatos (probablemente coadsorbidos con algo de NO/O). Finalmente, a las zonas del cristal en la fase hex (casi limpias), se las observa en las imágenes con un tono gris intermedio entre las oscuras y las brillantes.

Las observaciones pueden resumirse mediante la barra presentada en la figura 5.1. Por debajo de  $T = 430 \text{ K}$  la velocidad de reacción se vuelve estacionaria y no es posible identificar estructuras espaciotemporales organizadas. Al incrementar  $T$  se observan en el primer régimen, *patrones irregulares* caracterizados por la falta de correlación temporal y espacial. La segunda región en la figura 5.1 corresponde a la formación de patrones complejos tipo *espirales* y *"target"*; al seguir aumentando  $T$  se observa la *nucleación de islas* (que será el régimen estudiado en este capítulo) y finalmente al superar  $T = 450 \text{ K}$  se alcanza la sincronización total de la superficie y los cambios en la intensidad PEEM se

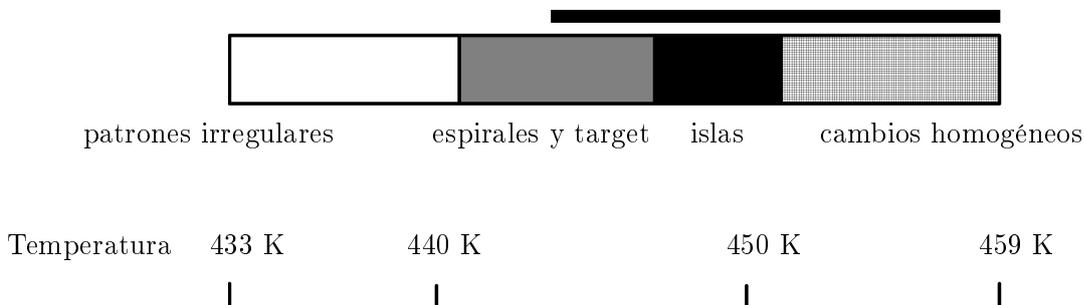
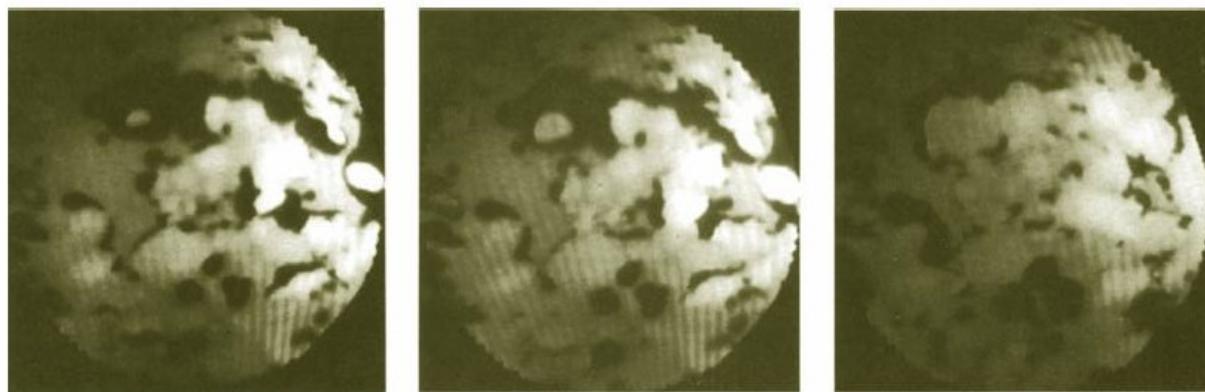


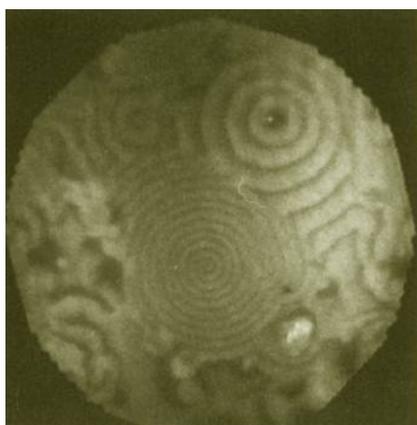
Figura 5.1: Comportamiento observado al variar la temperatura en el sistema de reacción. Las presiones parciales se mantienen fijas en  $p_{\text{NO}} = 2,1 \times 10^{-6}$  y  $p_{\text{NH}_3} = 5,6 \times 10^{-6}$  mbar. El rectángulo negro señala la región donde aparecen oscilaciones macroscópicas en la velocidad de reacción. Adaptado de ref. [67].

vuelven *homogéneos* (i.e., toda la superficie cambia al mismo tiempo de estado). En la figura 5.2 se muestran imágenes que ilustran la discusión anterior. Investigaciones realizadas recientemente por Lauterbach y col. [54] confirman la caracterización del comportamiento dinámico arriba descrito.

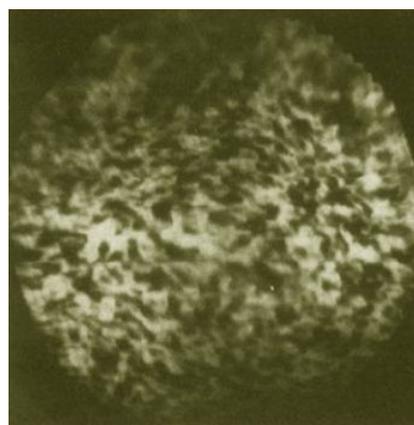
Pueden identificarse en las imágenes PEEM mostradas para los diferentes regímenes de la fig. 5.2 zonas de donde emanan las estructuras. A veces estas zonas son claramente identificables como *defectos* en la superficie (i.e., lugares donde el cristal ha sufrido una



(a)



(b)



(c)

Figura 5.2: Imágenes PEEM ilustrando los regímenes de la figura 5.1. El ancho de las imágenes es de  $450\ \mu\text{m}$ . (a) Secuencia mostrando la *nucleación de islas*, tiempo entre imágenes 25 s. (b) *Espirales y targets*. (c) *Patrones irregulares*. Adaptado de ref. [67].

modificación por agentes externos durante la limpieza, defectos en el corte, etc.) pero en otros casos no puede hacerse esta asignación.

### 5.2.2. Formación de Islas

Nos centraremos aquí en la descripción de los sucesos que ocurren en el régimen de *formación de islas* ilustrado en la fig. 5.2(a). Basados en la asignación entre niveles de contraste en PEEM y adsorbatos, y en el mecanismo LFI las etapas del ciclo de vida de las islas pueden racionalizarse del siguiente modo.

En la etapa inicial, una superficie hex limpia (gris en PEEM) comienza a poblarse con NO hasta que, una vez superado el cubrimiento límite, la transición hex  $\rightarrow$   $1\times 1$  ocurre. La capacidad para disociar al NO genera una capa de NO/O- $1\times 1$ ; que es el entorno negro que se observa, por ejemplo, en la esquina superior izquierda de la primer imagen en la fig. 5.2(a). Ahora, en la fase  $1\times 1$  creada el  $\text{NH}_3$  puede adsorberse (y disociarse), por lo que en el seno de estas regiones negras aparecen zonas brillantes correspondientes a regiones con alto cubrimiento de  $\text{NH}_x/\text{H}$ .

Todas estas especies que se están formando comienzan a difundir por la superficie generando cambios químicos a medida que avanzan, son los denominados frentes de reacción química. Al frente que provoca el cambio desde una superficie hex a una superficie NO/O- $1\times 1$  (gris  $\rightarrow$  oscuro) lo llamaremos *primer frente*; y al generado por las especies  $\text{NH}_3/\text{NH}_x$  (oscuro  $\rightarrow$  brillante) lo denominamos *segundo frente*.

En el transcurso de los tres paneles en la figura 5.2(a) puede verse como la isla brillante del extremo superior izquierdo, se propaga mucho más rápido que la oscura y eventualmente la ocupa totalmente. Debido a la imposibilidad del amoníaco de estabilizar la fase  $1\times 1$ , el proceso continuo de adsorción y reacción de NO desde la fase gaseosa produce  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , y consecuentemente la transformación de la superficie de vuelta a la fase hex inicial donde finaliza el ciclo de vida de las islas. Esta última transición no tiene la forma de un frente de reacción, sino que se observa experimentalmente como un cambio gradual homogéneo de toda la superficie de la isla brillante.

El tamaño promedio de las islas es del orden de  $10 - 50 \mu\text{m}$ , y las velocidades de la primera y segunda ondas fueron estimadas en  $v_1 \approx 0,5 \mu\text{m}/\text{s}$  y  $v_2 \approx 1,1 \mu\text{m}/\text{s}$  [67].

En la superficie crecen muchas islas de un modo parcialmente sincronizado y en un entorno que aun oscila homogéneamente, por eso no puede hacerse un correlato lineal entre las oscilaciones en la velocidad de reacción macroscópica y el ciclo de vida de una isla en particular.

## 5.3. Modelado del sistema

### 5.3.1. Ecuaciones y resultados previos

Dado que la superficie del Pt(100) es isótropa, i.e., las velocidades de difusión son iguales en cualquier dirección cristalina; los patrones formados tienen simetría circular (este no es el caso de, e.g., el Pt(110) donde la anisotropía de la superficie genera patrones elípticos [9]). Por este motivo usaremos en nuestro análisis de los patrones del régimen de

*formación de islas* una sola dimensión espacial (1-D). El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias del mecanismo LFI descrito anteriormente es,

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t); p, T), \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^7, \quad \mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_7), \quad (5.1)$$

donde  $\mathbf{x}(t)$  es un vector 7-D representando los cubrimientos,  $T$  la temperatura absoluta, y  $p \in \mathbb{R}^{11}$  un vector de parámetros independientes de la temperatura, entre ellos las heterogeneidades de la superficie del catalizador. En el capítulo 4 hemos explorado el modelo numéricamente y llegado a la conclusión de que en principio, puede ser reducido a un sistema de sólo tres variables ( $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$ ,  $\theta_{1 \times 1}$ ) [65]. Esencialmente, se obtienen al integrar numéricamente el sistema de ec. (5.1), oscilaciones periódicas en los cubrimientos y en las velocidades de reacción.

Uecker [68] estudió la dinámica de estos osciladores cuando se acoplan mediante difusión de Fick en 1-D (ver también referencias [69, 70] para estudios en 2-D con interesantes aplicaciones en la identificación de regímenes turbulentos para el sistema de reacción). Esto significa suponer una serie de celdas dispuestas en un arreglo unidimensional con *condiciones de borde periódicas*, de modo que en cada una de ellas el sistema de ec. (5.1) gobierna la evolución temporal de los cubrimientos; y luego acoplar los vecinos por medio de difusión a través de las fronteras. Este problema de reacción–difusión se expresa mediante el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales parciales,

$$\frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{q})}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t, \mathbf{q}); p, T) + \mathbf{M}(T) \nabla^2 \mathbf{x}(t, \mathbf{q}), \quad (5.2)$$

donde  $\mathbf{q}$  es la variable espacial,  $\mathbf{M}(T)$  es la matriz diagonal dependiente de la temperatura de los coeficientes de difusión de las especies del modelo LFI, y los demás símbolos tienen el mismo significado que en las ecuaciones (5.1). De estas simulaciones 1-D realizadas por Uecker pueden extraerse dos conclusiones importantes para nuestro estudio.

La eliminación adiabática, debido a la alta velocidad de difusión de las especies  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}$  (cuya dinámica se simplifica en el sistema reducido), no resulta satisfactoria para sistemas de reacción–difusión. Esto es, cuando se utiliza el sistema de ecuaciones reducido (cf. cap. 4) en simulaciones extendidas en el espacio que incluyen difusión, no se obtienen los mismos resultados que al usar el sistema de ecuaciones no reducido. Debido a esto, aunque la reducción adiabática resulta valiosa por su interés teórico y por el análisis detallado del sistema que permite, en las simulaciones de este capítulo usamos el sistema de ecuaciones no reducido.

En segundo lugar, Uecker presentó patrones que muestran un acuerdo pobre con las imágenes PEEM presentadas anteriormente, por lo que resulta evidente la necesidad de refinar el modelo e incluir algunos elementos que lo acerquen a la situación experimental real.

### 5.3.2. Presentación de las simulaciones 1-D

Los resultados de las simulaciones 1-D se discutirán a través de *diagramas de densidad*, aquí solo analizaremos la interpretación de los diagramas posponiendo para secciones posteriores los detalles sobre el modelado del sistema de reacción–difusión.

En el panel inferior de la figura 5.3 se muestra un ejemplo. El eje  $y$  representa la coordenada espacial, el eje  $x$  el tiempo y en el eje  $z$  los tonos de gris son una función lineal del cubrimiento de las especies; negro (blanco) equivale a  $\theta_{1 \times 1} = 0$  ( $\theta_{1 \times 1} = 1$ ), como se indica en la escala a la derecha. La longitud de cada celda se fijó en  $dL = 0,00025 \text{ cm}$  y se tomaron  $n = 80$  unidades, por lo que la longitud total del retículo 1-D es  $L = 0,02 \text{ cm}$ .

El panel superior de la figura 5.3 corresponde a la evolución temporal de la región marcada por el recuadro negro en el diagrama de densidad (idealmente una celda,  $n = 1$ ). La condición inicial de todas las celdas se fijó (a  $t = 0$ ) sobre la órbita periódica  $\gamma(425)$ , por lo que los cubrimientos en cada una de ellas evolucionan de manera idéntica y no aparecen gradientes de concentración. El resultado de esa condición inicial es el desarrollo de oscilaciones homogéneas en  $\theta_{1 \times 1}$  (y en las demás especies no mostradas aquí) hasta  $t = 200 \text{ s}$ .

Para hacer más claro el diagrama de densidad se muestran, indicados con flechas, representaciones esquemáticas del estado de la superficie durante las variaciones homogéneas. La línea blanca punteada es el hipotético dominio unidimensional del correspondiente diagrama de densidad.

Cuando  $t = 200 \text{ s}$  se introduce una perturbación temporal en algunas celdas centrales del retículo, en la forma de un salto en  $\theta_{1 \times 1}$  (este procedimiento está justificado por el análisis del capítulo 4, donde se demostró que al menos en algún tramo de la órbita periódica,  $\theta_{1 \times 1}$  determina el comportamiento del sistema). Puede observarse que luego de algunos períodos, los procesos de difusión de las especies logran sincronizar nuevamente la superficie y regresarla a la condición inicial. También resulta evidente como, debido al carácter suave de la perturbación ( $\Delta\theta_{1 \times 1} = 0,15$ ), los puntos más alejados casi no sufren su efecto; esto se puede deducir de la serie temporal mostrada en el panel superior.

En las siguientes secciones discutiremos las modificaciones que realizamos sobre el modelo de difusión fickeana simple utilizado por Uecker y la influencia sobre los patrones espaciotemporales encontrados, así también como los métodos y aproximaciones utilizadas.

## 5.4. Simulaciones 1-D

### 5.4.1. Modificaciones al sistema de R-D

#### Cubrimientos locales vs totales

Para incluir en las ecuaciones utilizadas anteriormente efectos que se presentan en sistemas de reacción-difusión reales, introducimos una serie de modificaciones. La primera fue considerar en la parte difusional del sistema de ecuaciones (5.2) *cubrimientos locales* (e.g.,  $\Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}} = A_{\text{NO}}^{\text{hex}}/A_{\text{hex}} = \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}/\theta_{\text{hex}}$ , donde  $A$  representa áreas y los subíndices tienen el mismo significado que en los cubrimientos) en lugar de los *cubrimientos totales* ( $\theta_i^j$ ) usados en la formulación del mecanismo LFI. De este modo introducimos el vector  $\mathbf{X}$  definido como sigue,

$$\begin{aligned} X &= (\theta_{1 \times 1}, \Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}, \Theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}, \Theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}, \Theta_{\text{O}}^{1 \times 1}, \Theta_{\text{N}}^{1 \times 1}, \Theta_{\text{H}}^{1 \times 1}) \\ &= (\theta_{1 \times 1}, \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}/\theta_{\text{hex}}, \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}/\theta_{1 \times 1}, \theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}/\theta_{1 \times 1}, \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}/\theta_{1 \times 1}, \theta_{\text{N}}^{1 \times 1}/\theta_{1 \times 1}, \theta_{\text{H}}^{1 \times 1}/\theta_{1 \times 1}). \end{aligned}$$

Esta modificación propuesta por Ertl y col. [16], tiene como objetivo considerar el efecto del tamaño variable de las fracciones  $1\times 1$  y hex de la superficie de Pt(100) sobre los gradientes de concentración. Esto es, los procesos difusivos no son afectados sólo por el transporte de los adsorbatos, sino que también se consideran dependientes de la cantidad (variable) de superficie en cada fase (ver Apéndice A.2 para una discusión detallada). El sistema de reacción-difusión obtenido de este modo es,

$$\frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{q})}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t, \mathbf{q}); p, T) + \mathbf{M}(T) \nabla^2 \mathbf{X}(t, \mathbf{q}). \quad (5.3)$$

### Efectos de bloqueo ("site blocking")

Como segunda modificación, vamos a introducir al problema la no idealidad de la difusión sobre la superficie del catalizador. Se define como difusión Fickeana o ideal, a la que ocurre cuando el medio considerado es *homogéneo* y no existen *interacciones* entre

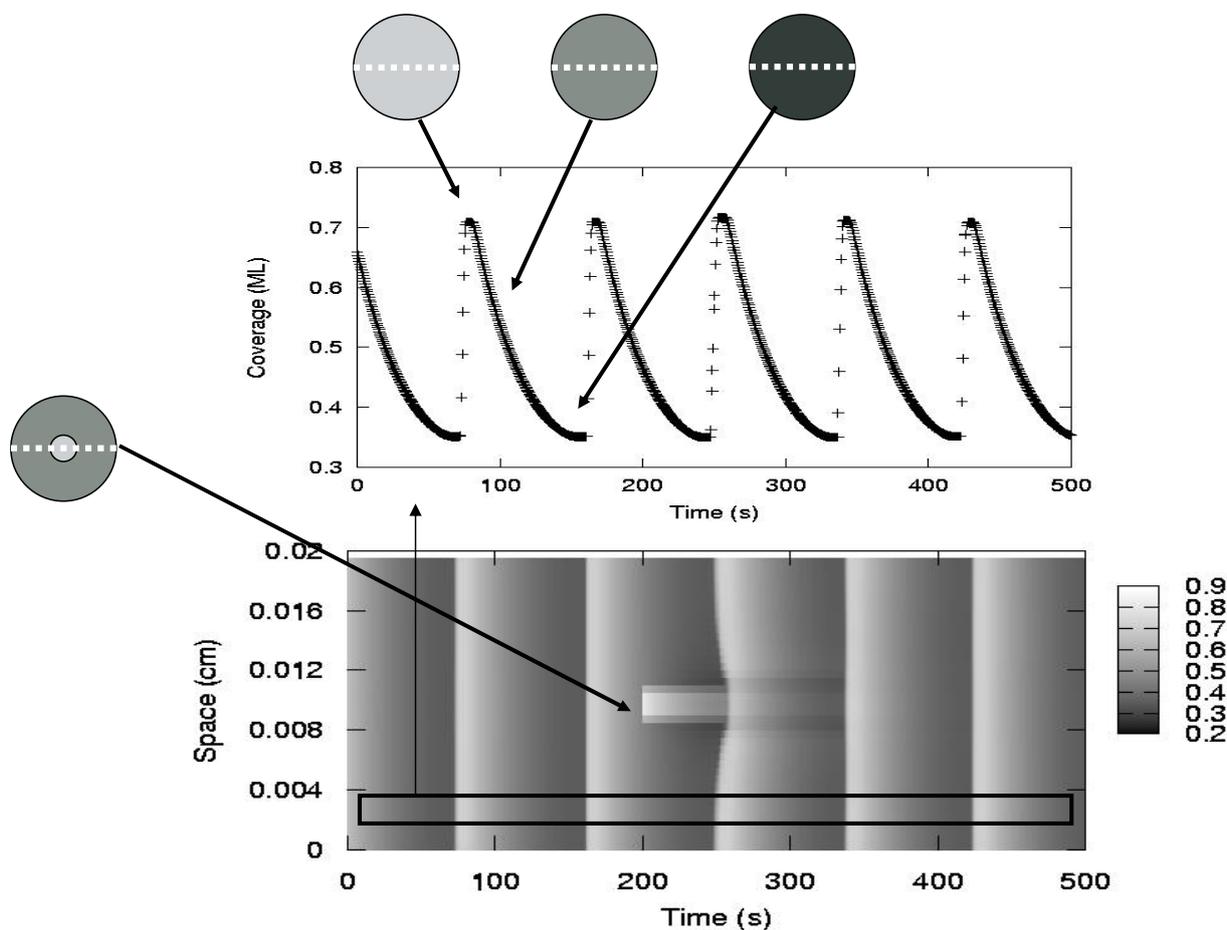


Figura 5.3: En el panel inferior se muestra un diagrama de densidad para  $\theta_{1\times 1}$ , con  $T = 425 K$  y presiones parciales de los reactivos,  $p_{\text{NO}} = 1,1 \times 10^{-6}$  y  $p_{\text{NH}_3} = 4,7 \times 10^{-6}$  mbar. El panel superior muestra la evolución de  $\theta_{1\times 1}$  para la zona delimitada por el cuadro en el diagrama de densidad. Condiciones iniciales en  $\gamma(425)$  y condiciones de borde periódicas. Las flechas señalan un esquema del estado de la superficie donde, con una línea punteada, se marca el hipotético dominio unidimensional representado en el diagrama de densidad.  $L = 0,02 \text{ cm}$ ,  $n = 80$  y  $dL = 0,00025 \text{ cm}$ .

las especies que difunden. Sólo cuando estas premisas se cumplen, son válidas las ecuaciones dadas en (5.3); pero claramente, el sistema bajo estudio no cumple ninguna de las condiciones anteriores. Mediante la introducción de los **efectos de bloqueo** estudiaremos cómo la inclusión de interacciones adsorbato–adsorbato (aun con una interacción tipo esferas duras) modifica los patrones obtenidos anteriormente y acerca los resultados de las simulaciones al sistema real.

Consideraremos a los adsorbatos como esferas rígidas no interpenetrables, que limitan el movimiento de un adsorbato hacia sus sitios vecinos cercanos cuando estos no están libres. Esta primera aproximación debida al trabajo de Evans y col. [71], fue aplicada por Makeev y col. [72, 9] exitosamente en sistemas químicamente similares al nuestro.

El sistema de ecuaciones (5.3) queda modificado de la siguiente manera luego de introducir el efecto de bloqueo,

$$\frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{q})}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t, \mathbf{q}); p, T) + \mathbf{M}(T) [g(\mathbf{X}) \cdot \nabla^2 \mathbf{X}(t, \mathbf{q}) - \mathbf{X} \cdot \nabla^2 g(\mathbf{X})], \quad (5.4)$$

aquí  $g : \mathbb{R}^7 \rightarrow \mathbb{R}^7$ , donde  $g_i(\mathbf{X})$  modela el efecto de bloqueo de las especies coadsorbidas en la difusión de la  $i^{\text{ma}}$  especie. Para una discusión detallada de la derivación de la ec. (5.4) ver Apéndice A.2.2.

Ahora, distinguiremos en la ec. (5.4) dos clases de sitios en la superficie  $1 \times 1$ , los denominados *top* y los sitios *hollow* (respectivamente, aquellos ubicados sobre un átomo metálico y los que se ubican en los intersticios de la red cristalina); y consideraremos que por cuestiones estéricas [45], los adsorbatos moleculares (NO, NH<sub>3</sub>) sólo pueden ocupar sitios top y los atómicos (N, O, H) los hollow. Esto es, sólo puede haber efectos de bloqueo mutuo entre especies de la misma clase, o bien atómicas o bien moleculares.

### 5.4.2. Constantes y parámetros utilizados

Las constantes de difusión ( $D_i$ ) fueron calculadas usando la ley de Arrhenius,  $D_i = \nu e^{\tilde{E}_i/RT}$ , donde  $\nu = 0,0001 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  es un prefactor común [73], y  $\tilde{E}_i$  son las energías de activación para la difusión superficial de cada adsorbato. Debido a la falta de datos experimentales para las energías de difusión sobre la superficie de Pt(100), introduciremos las siguientes suposiciones. Para las barreras de activación de las especies NO (en ambas fases, hex y  $1 \times 1$ ) y NH<sub>3</sub> adoptamos el 25 % de sus energías de adsorción [74]; mientras que para N, H y O utilizaremos valores experimentales obtenidos en sistemas químicos similares [75]. En la Tabla 5.1 se muestran los valores de las energías de activación para las especies y los valores de constantes de difusión calculados. Podemos considerar N y O como inmóviles debido a que sus constantes de difusión son varios órdenes de magnitud menores a los de las otras especies; también, como la transición de fase hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  es no–difusiva, se fija  $D_{1 \times 1} = 0$ .

Ahora, escribiendo de un modo menos general la ec. (5.4),

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = f_i + D_i (\Theta_{\text{diff},i} \nabla^2 \Theta_i - \Theta_i \nabla^2 \Theta_{\text{diff},i}), \quad (5.5)$$

Cuadro 5.1: Valores estimados para las energías de activación de difusión  $\tilde{E}_i$  y para las constantes de difusión  $D_i$  a  $T = 420 K$ , calculadas usando la ley de Arrhenius  $D_i = \nu e^{-E_i/RT}$  con un prefactor común  $\nu = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Adsorbato	Referencia	$\tilde{E}_i$ (kJ/mol)	$D_i$ (cm <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup> )
NO-1x1	[45]	28	$3.3 \times 10^{-7}$
NO-hex	[45]	22	$1.8 \times 10^{-6}$
NH <sub>3</sub> -1x1	[45]	15	$1.4 \times 10^{-5}$
N-1x1	[75]	87	$1.5 \times 10^{-14}$
O-1x1	[75]	150	$2.2 \times 10^{-22}$
H-1x1	[75]	18	$5.8 \times 10^{-6}$

podemos discutir el significado de los parámetros  $\Theta_{\text{diff},i}$  que representan a la concentración de sitios vacantes para la difusión del adsorbato móvil  $i$ . Así,

$$\begin{aligned}\Theta_{\text{diff},NO} &= \text{máx}\{1 - \beta_{NO}^{NO} \Theta_{NO}^{1 \times 1} - \beta_{NO}^{NH_3} \Theta_{NH_3}^{1 \times 1}, 0\}, \\ \Theta_{\text{diff},NH_3} &= \text{máx}\{1 - \beta_{NH_3}^{NO} \Theta_{NO}^{1 \times 1} - \beta_{NH_3}^{NH_3} \Theta_{NH_3}^{1 \times 1}, 0\}, \\ \Theta_{\text{diff},H} &= \text{máx}\{1 - \alpha_H^O \Theta_O^{1 \times 1} - \alpha_H^N \Theta_N^{1 \times 1} - \alpha_H^H \Theta_H^{1 \times 1}, 0\},\end{aligned}\quad (5.6)$$

donde los siete parámetros  $\beta_i^j$  y  $\alpha_i^j$  controlan el efecto de bloqueo de las especies coadsorbidas en la velocidad de difusión. Naturalmente la ec. (5.5) se reduce a (5.2) cuando  $\beta_i^j = \alpha_i^j = 0$ .

En la ec. (5.6), la concentración de sitios vacantes se asume linealmente dependiente de los cubrimientos de los adsorbatos. Más aun,  $\Theta_{\text{diff},H}$  sólo incluye el efecto de bloqueo de los adsorbatos atómicos como se discutió en la sección anterior. Para poder presentar los parámetros en una forma ordenada y breve, nos referiremos a estos en la siguiente manera,

$$\begin{pmatrix} \beta_{NO}^{NO} & \beta_{NO}^{NH_3} & - \\ \beta_{NH_3}^{NO} & \beta_{NH_3}^{NH_3} & - \\ \alpha_H^O & \alpha_H^N & \alpha_H^H \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

En esta notación,  $\beta_i^j$  ( $\alpha_i^j$ ) representa el efecto de bloqueo de la especie molecular (atómica)  $i$  sobre la difusión del adsorbato  $j$ ; e.g.,  $\beta_{NO}^{NH_3}$  representa el efecto de la especie NH<sub>3</sub> sobre la difusión del NO. Como en las ref. [65, 68, 69] fijamos las presiones parciales de NO y NH<sub>3</sub> en  $1,1 \times 10^{-6}$  y  $4,7 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  respectivamente, y la temperatura en  $425 K$  para explorar el comportamiento del sistema.

Los valores utilizados para modelar el efecto de bloqueo fueron los que se detallan a continuación,

$$\begin{pmatrix} 1,0 & 1,7 & - \\ 1,5 & 1,0 & - \\ 2,0 & 2,0 & 1,0 \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

Los elementos diagonales ( $\beta_{NO}^{NO}$ ,  $\beta_{NH_3}^{NH_3}$  y  $\alpha_H^H$ ) se fijaron iguales a uno, porque ellos representan el bloqueo de una especie por ella misma. Suponemos que  $N_{ads}$  y  $O_{ads}$  tienen el mismo efecto de bloqueo sobre la difusión de  $H_{ads}$ , y fijamos  $\alpha_H^O = \alpha_H^N = 2,0$  usando

como guía los valores determinados por Makeev y col. en [72]. En un sistema similar (Rh(110)/NO+H<sub>2</sub>) estos valores fueron usados para el efecto de bloqueo de O<sub>ads</sub> sobre la difusión de H<sub>ads</sub>. Finalmente, los valores de  $\beta_{NO}^{NH_3} = 1,7$  y  $\beta_{NH_3}^{NO} = 1,5$ , fueron obtenidos ajustando los resultados de las simulaciones a los valores experimentales.

Como veremos más adelante, encontramos una dependencia mayor del comportamiento del sistema en los valores de  $\beta_{NO}^{NH_3}$  que en los de  $\beta_{NH_3}^{NO}$ . Cualquier aumento posterior de  $\beta_{NO}^{NH_3}$  (y por lo tanto del efecto de bloqueo del NH<sub>3ads</sub> sobre el NO<sub>ads</sub>) no resulta en un cambio significativo de los patrones obtenidos.

### 5.4.3. Integración Numérica

Para integrar numéricamente el sistema (5.4) elegimos un tamaño total  $L$  en  $cm$  compatible con la escala espacial reportada para las islas en los experimentos PEEM y consideramos  $n$  celdas de tamaño  $dL = L/n$  (donde el sistema de EDOs dado por el mecanismo LFI gobierna el comportamiento). Los resultados experimentales reportados en [67] para el régimen de formación de islas muestran que el tamaño típico observado es de  $0,001 - 0,005 cm$ ; con esto en mente usamos en nuestras simulaciones  $n = 80$  celdas de tamaño  $dL = 0,00025 cm$ , por lo que  $L = 0,02 cm$ . De aquí en más, dado el comportamiento oscilatorio de la evolución temporal de los cubrimientos en cada celda, las denominaremos simplemente *osciladores*. La convergencia en el espacio fue chequeada reduciendo  $dL$  por un factor de dos.

Elegimos condiciones de borde periódicas, discretizamos en el espacio y el tiempo con diferencias finitas y utilizamos la rutina DO2NDF del paquete MAG<sup>1</sup> para FORTRAN. DO2NDF es una rutina de propósito general para integrar problemas de valores iniciales cuando el sistema de ecuaciones diferenciales es del tipo "stiff" y la matriz jacobiana es del tipo "sparse" o rara.

## 5.5. Resultados

### 5.5.1. Introducción de los defectos superficiales

Las ondas químicas se nuclean típicamente en defectos macroscópicos superficiales. Puede asumirse que dichas zonas no pueden reconstruirse, y que permanecen en un estado  $1 \times 1$  de alta actividad catalítica. Nosotros modelamos esta situación usando dos aproximaciones diferentes.

La primera, consiste en incluir una perturbación momentánea y localizada cuando el sistema se encuentra en una órbita periódica estable [68]. Esto es, le asignamos a todos las celdas en el dominio un valor bajo de  $\theta_{1 \times 1}$  en la órbita  $\gamma(425)$ , y entonces introducimos una perturbación (un salto temporal en el valor de  $\theta_{1 \times 1}$ ) en el centro del dominio. Los resultados obtenidos de este modo se muestran en la sección 5.5.2. Experimentalmente, una perturbación temporal de este tipo puede ser provocada por calentamiento local mediante iluminación con un láser por ejemplo.

Una limitación del enfoque anterior radica en que generalmente, los defectos en las

---

<sup>1</sup><http://www.nag.co.uk>

superficies catalíticas son de carácter permanente. Para incluir esto en nuestro modelo, usamos diferentes valores de las constantes de velocidad de los pasos elementales dentro de la zona asignada al defecto superficial. Las simulaciones realizadas con este enfoque se presentan en la sección 5.5.4.

### 5.5.2. Perturbaciones Temporales: transición entre dos regímenes

Analizamos el comportamiento del sistema de ec. (5.4) usando perturbaciones locales en la órbita periódica estable con valores bajos de  $\theta_{1 \times 1}$  como condición inicial. Usando la aproximación tradicional dada por el sistema de ec. (5.3) y aplicando una perturbación en  $\theta_{1 \times 1}$  del orden del esperado en la transición de fase  $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$  (0.2-0.3 ML [65]), se obtiene un patrón que Uecker denominó "clustering" [68]. Esto es, la superficie se organiza en áreas macroscópicas (clusters) de aproximadamente el mismo tamaño de tal modo, que la fase de las osciladores en cada clúster es la misma y ocurren saltos de medio período de un clúster al siguiente. No se observan transiciones a través de frentes u homogéneas.

Este mismo comportamiento descrito aparece cuando se integra el sistema de ecuaciones (5.3) que corresponde al sistema (5.4) con los parámetros de bloqueo,

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & - \\ 0 & 0 & - \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.9)$$

En la figura 5.4 se ilustra con diagramas de fase el régimen de "clustering" para el sistema de reacción.

Usando los parámetros de la ec. (5.8) para el efecto de bloqueo, se obtienen transiciones tipo frentes agudos propagándose hacia afuera desde el área perturbada como se muestra en la figura 5.5(a). Estos frentes sin embargo, se desvanecen casi completamente luego de dos o tres períodos en la evolución temporal y la superficie vuelve al régimen de oscilación homogénea.

Una caracterización completa del comportamiento dinámico del sistema para todos los parámetros de bloqueo es prácticamente imposible. Por esto y debido a que el sistema es extremadamente sensible a los cambios en  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ , realizamos una variación lenta



Figura 5.4: Simulaciones 1-D mostrando el régimen de clustering para los parámetros en el rango de las oscilaciones para el sistema de reacción con difusión de Fick. La ec. (5.4) fue integrada con  $n = 80$  osciladores y  $dL = 0,00025 \text{ cm}$ , por lo tanto  $L = 0,02 \text{ cm}$ . Aquí  $z$  representa  $\theta_{1 \times 1}$ , con  $z_{max} = 0,70$  y  $z_{min} = 0,20$  ML correspondiendo a blanco y negro respectivamente. Las constantes de difusión son las mostradas en la Tabla 5.1, las condiciones iniciales se fijan de acuerdo a la discusión en la sec. 5.5.2 y las constantes de bloqueo se fijan a cero. Se aplicaron condiciones de borde periódicas. Adaptado de ref. [74]

del parámetro que representa el bloqueo en la difusión de NO por el  $\text{NH}_3$  coadsorbido, i.e., variamos  $\beta_{\text{NO}}^{\text{NH}_3}$ . De este modo obtuvimos patrones para los dos extremos de comportamiento, clustering y transiciones tipo frentes, que se muestran en las figuras 5.4 y 5.5(a). Los resultados pueden observarse en las figuras 5.5(b)–(d).

### 5.5.3. Orbitas Periódicas

Para comprender el comportamiento de la superficie detrás de las transiciones tipo frentes mostradas en los diagramas de densidad, en la figura 5.6 se presenta la evolución temporal de los cubrimientos (aproximadamente un período) para uno de los osciladores regido por el sistema de EDOs del mecanismo LFI.

La evolución temporal mostrada en la fig. 5.6 es prácticamente idéntica para cada punto fijo en el espacio de los diagramas 1-D. Empezando con una superficie limpia hexagonal, un cubrimiento creciente de NO inicia la transición de fase hacia la superficie  $1 \times 1$ . En la superficie  $1 \times 1$  el NO puede disociarse, por lo tanto el abrupto incremento en el cubrimiento de O está asociado con la transición  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ . Traducido a dimensiones espaciales, esto es equivalente a un crecimiento de una isla de NO/O- $1 \times 1$  correspondiente al 1er. frente descrito en los experimentos PEEM (gris  $\rightarrow$  oscuro).

La fig. 5.6 exhibe una segunda transición aguda cuando el amoníaco comienza a adsorberse y reaccionar en la fase  $1 \times 1$  cubierta con NO/O. Esta transición corresponde al 2do. frente observado en los experimentos PEEM (oscuro  $\rightarrow$  brillante). La reacción entre las especies adsorbidas genera  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , y al disminuir la cantidad de NO adsorbido la fase  $1 \times 1$  se vuelve inestable y otra vez se genera la situación inicial con la superficie hex.

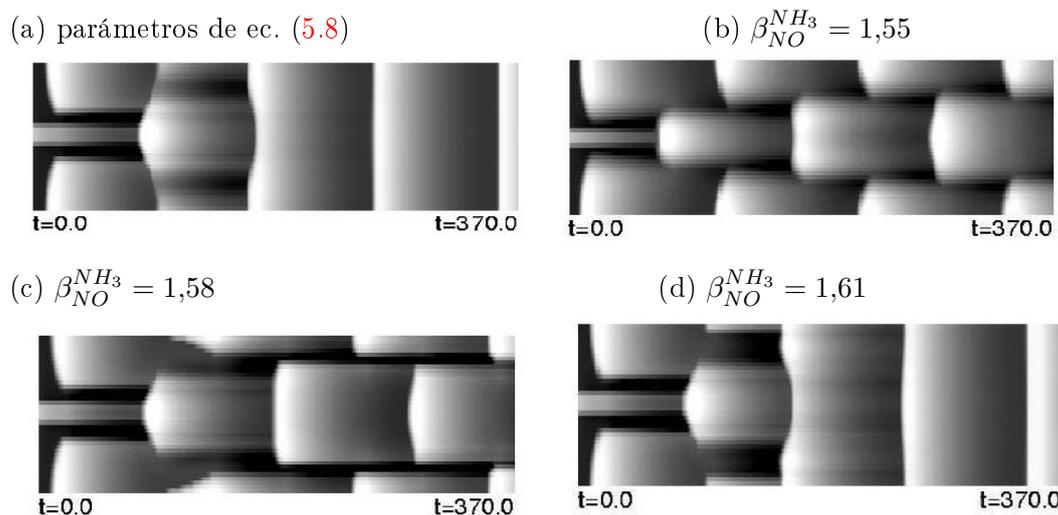


Figura 5.5: Simulaciones 1-D con difusión no Fickeana mostrando el desarrollo de frentes de reacción como fenómeno transiente bajo condiciones oscilatorias,  $\theta_{1 \times 1}$  es la variable  $z$  de los diagramas de densidad. Una perturbación temporal de  $\theta_{1 \times 1}$  en el centro del dominio fue usada para simular el efecto de un defecto superficial temporal. (a) Iguales parámetros que en la fig. 5.4, excepto por las constantes de bloqueo fijas de acuerdo a las ec. (5.8). (b)–(d) Demuestran la influencia del parámetro  $\beta_{\text{NO}}^{\text{NH}_3}$  en el comportamiento de la solución. Para  $\beta_{\text{NO}}^{\text{NH}_3} < 1.55$  y  $\beta_{\text{NO}}^{\text{NH}_3} > 1.61$  respectivamente, se observan clustering y soluciones tipo frente cuando se usan las idénticas condiciones iniciales. Adaptado de ref. [74].

Esta transición ocurre como un cambio paulatino, y es exactamente lo que se observa en los experimentos PEEM; la transición homogénea desde brillante nuevamente al gris.

#### 5.5.4. Perturbaciones permanentes: simulaciones 1-D vs experimentos PEEM

Como se discutió en la sec. 5.5.1, introducir defectos permanentes en la superficie logra acercar el modelo a la situación real de los experimentos PEEM. En la fig. 5.7 (a) y (b) presentamos los resultados obtenidos al establecer un defecto permanente en la región central del dominio unidimensional. Para lograr esto, fijamos los parámetros de modo de modificar las condiciones de la superficie dentro y fuera del defecto de un modo permanente. En detalle, dentro del defecto incrementamos el valor del parámetro  $\theta_{\text{def}}$  desde su valor original de 0,0001  $ML$  hasta 0,01  $ML$  y disminuimos la energía de activación  $E_2$  para la disociación del NO desde 28,5 a 25  $kcal\ mol^{-1}$  (cf. Tabla 4.1 en el capítulo 4). Las condiciones iniciales son las mismas para todo el dominio. Luego de algún transiente inicial la

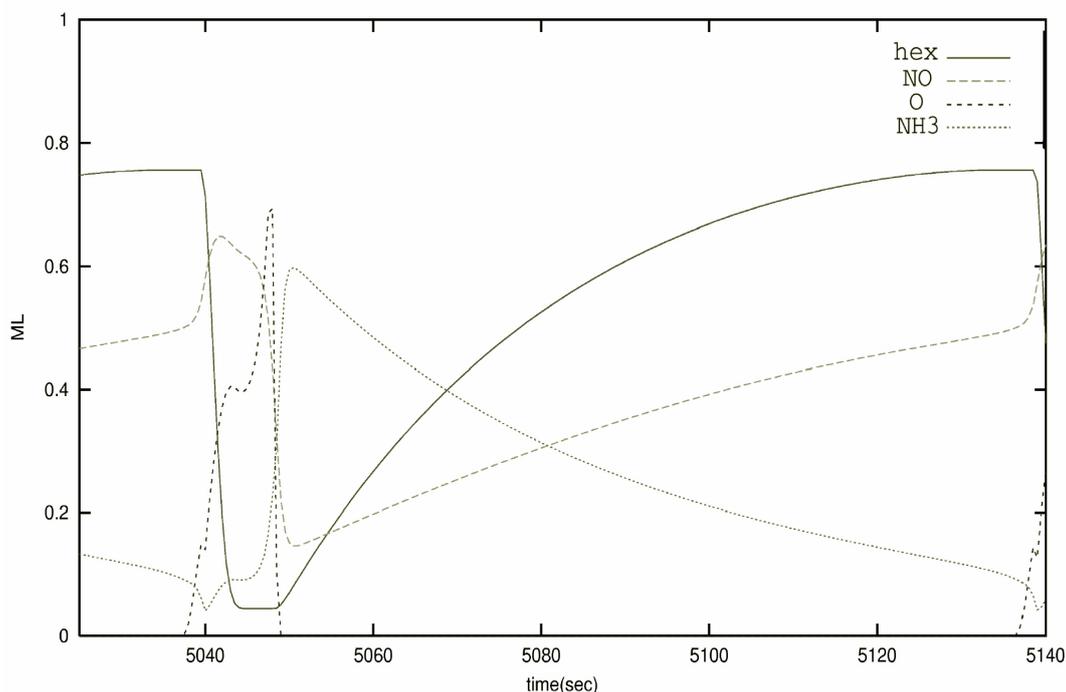


Figura 5.6: Evolución temporal de uno de los osciladores mostrados en la fig. 5.5. Aquí, hex, NO, O, y  $NH_3$  son  $\theta_{\text{hex}}$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{O}}^{1 \times 1}$ , and  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}$ . La escala en el eje  $y$  de cubrimientos (ML) corresponde a  $\theta_{\text{hex}}$  mientras que para el resto de las especies mostradas se usaron multiplicadores arbitrarios,  $\gamma_{\text{NO}} = 1,5$ ,  $\gamma_{\text{O}} = 30$  y  $\gamma_{\text{NH}_3} = 5$ , de modo de simplificar el análisis cualitativo. Adaptado de ref. [74]

región central comienza a emitir frentes de reacción que se propagan hacia los límites; y a diferencia de los resultados obtenidos con las perturbaciones temporales, el sistema se relaja hacia un estado en donde los frentes son emitidos periódicamente. Los dos frentes PEEM (1er. y 2do.) se muestran en las fig. 5.7(c) y (d), que son secciones ampliadas de las fig. 5.7(a) y (b) respectivamente. La disminución de la velocidad de los frentes al llegar a los bordes del dominio es el resultado de las condiciones de borde periódicas aplicadas, i.e., de la colisión de dos frentes en los bordes. El gráfico de  $\theta_{1\times 1}$  en la fig. 5.7(c) muestra la propagación de el 1er. frente que en PEEM corresponde a la transición de gris a oscuro. El 2do. frente no es visible en un gráfico de  $\theta_{1\times 1}$  porque ocurre enteramente en una superficie  $1\times 1$ , por eso en los diagramas de densidad se muestra  $\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1}$  para la fig. 5.7(d). Como en las imágenes PEEM, este frente aparece como una transición desde una superficie oscura a una brillante.

La tercera transición homogénea puede verse al final en cada uno de los diagramas de densidad. El primer frente es aproximadamente el doble de rápido que el segundo según los resultados experimentales obtenidos por Imbihl y col. mediante microscopía PEEM. Esta diferencia es bien reproducida por las simulaciones realizadas como se observa en los valores presentados en la tabla 5.2. Sin embargo, existe una diferencia cuantitativa apreciable entre los valores absolutos experimentales y los obtenidos con las simulaciones

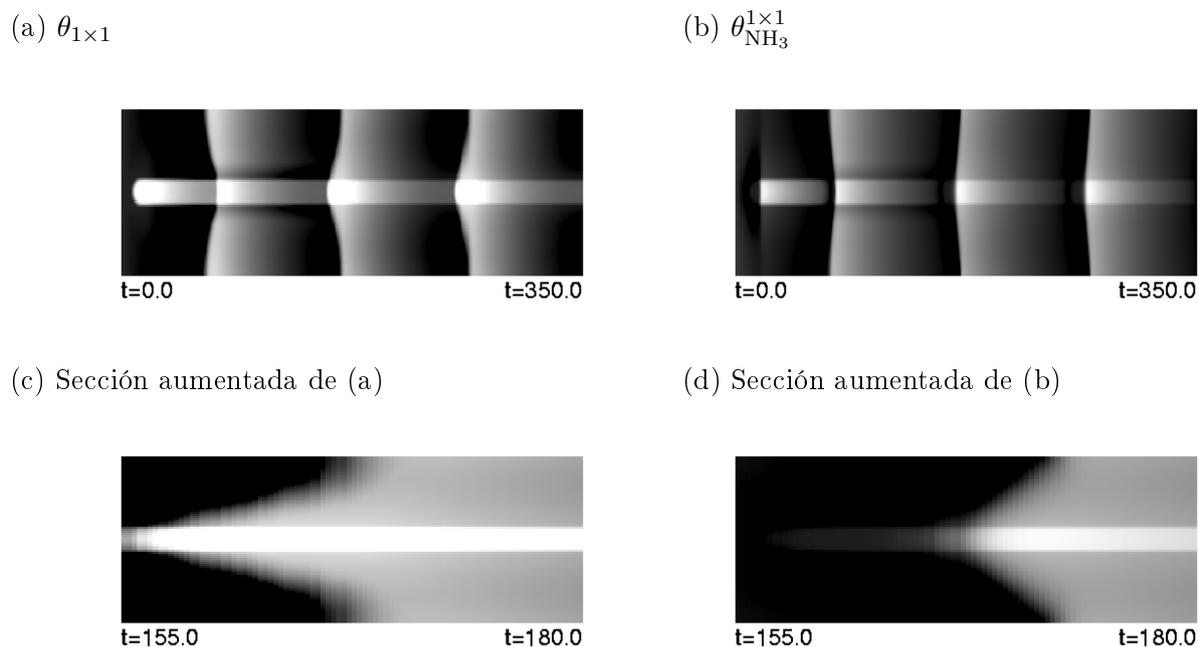


Figura 5.7: Simulaciones 1-D con difusión no Fickeana mostrando el desarrollo de frentes de reacción como respuesta estable. Una perturbación permanente a través de la modificación de algunos parámetros en el dominio fue usada para simular los defectos superficiales. Se usaron los mismos parámetros que en la figura 5.4 con condiciones de borde periódicas. Las constantes de bloqueo se fijaron de acuerdo a la ec. (5.8). (arriba)  $\theta_{1\times 1}$ , con  $z_{max} = 0,70$  y  $z_{min} = 0,20 ML$ , (abajo)  $\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1}$ , con  $z_{max} = 0,20$  y  $z_{min} = 0,02 ML$ . Notar la mayor velocidad del 2do. frente (diferente ángulo de los conos) en acuerdo con los experimentos PEEM. Los dos gráficos en (c) y (d) muestran una sección aumentada de (a) y (b) respectivamente.

Cuadro 5.2: Comparación entre las velocidades de propagación del 1er. y 2do. frentes, experimentos vs simulaciones. Para el cálculo de la velocidad de los frentes sólo se tiene en cuenta la zona interna donde la velocidad es constante. Datos experimentales y simulaciones extraídos de ref. [67] y ref. [74] respectivamente.

	1er. Frente ( $\mu\text{m/s}$ )	2do. Frente ( $\mu\text{m/s}$ )
Experimentos	0.5	1.10
Simulaciones	6.0	15.0

para las velocidades de propagación de los frentes. Una posible razón para esta diferencia puede ser la falta de valores precisos para las constantes de difusión de las especies adsorbidas en la superficie; la incerteza en estos parámetros puede fácilmente explicar la falta de acuerdo cuantitativo.

## 5.6. Conclusiones

Nuestro modelo realista de la reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$  sobre  $\text{Pt}(100)$  reproduce las características cualitativas esenciales observadas en los experimentos en el rango de los parámetros donde se observa la formación de islas. La interpretación mecanística de las diferentes transiciones observadas en PEEM se ha puesto así sobre bases sólidas.

Encontramos que, agregar el efecto de bloqueo en la difusión (aun en el modo más simple posible como lo es suponer a los adsorbatos como esferas rígidas no interpenetrables), resulta esencial para reproducir las características observadas en los experimentos.

Debido a que no existe información experimental detallada sobre las constantes de difusión de los adsorbatos sobre la superficie de estudio (y menos aun sobre la interacción adsorbato-adsorbato), debieron estimarse una serie de parámetros y es este el punto de partida para futuras mejoras en el modelo.

En acuerdo con simulaciones [65] previas encontramos que el sistema de reacción es extremadamente sensible a los cambios en los parámetros relacionados con la difusión de  $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ , que en definitiva, provocan el cambio desde un régimen del tipo "clúster" a uno donde aparecen frentes. Nuestro modelo realista de la reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$  sobre  $\text{Pt}(100)$  reproduce las características cualitativas esenciales observadas en los experimentos en el rango de los parámetros donde se observa la formación de islas. La interpretación mecanística de las diferentes transiciones observadas en PEEM se ha puesto así sobre bases sólidas.



# Capítulo 6

## Simulaciones Monte Carlo

”Una parte de la inhumanidad de las computadoras reside en que, una vez que han sido programadas competentemente y trabajan correctamente, son completamente honestas.”

*I. Asimov*

En este capítulo presentamos simulaciones Monte Carlo utilizando un modelo aproximado del sistema de reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$ . El algoritmo que desarrollamos contiene numerosas simplificaciones basadas en el mecanismo LFI, se estudia la posibilidad de reproducir mediante su utilización la dinámica del sistema.

### 6.1. Introducción

Como hemos discutido en los capítulos 4 y 5, el sistema de reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$  sobre  $\text{Pt}(100)$  fue descrito en una serie de trabajos por Imbihl y col. [45, 67, 55]. Estos estudios, realizados bajo condiciones de alto vacío en reactores de flujo, revelaron la existencia de múltiples estados estacionarios, oscilaciones cinéticas y transiciones de fase superficiales. Recientemente Lauterbach y col. [54] realizaron medidas sobre Platino policristalino y confirmaron las observaciones de Imbihl y col. respecto de la actividad catalítica del plano (100).

En particular, hemos ilustrado en la fig. 5.1 de la sec. 5.2.1, los distintos regímenes donde se observan patrones espaciotemporales y su dependencia con la temperatura. Si se incrementa la temperatura manteniendo los demás parámetros de orden del sistema constantes, se observan transiciones sucesivas desde regímenes no-sincronizados (*patrones turbulentos*) a sincronizados (*formación de islas, espirales y targets y variaciones homogéneas*). Para la interpretación del comportamiento a través del mecanismo LFI, se supone esencial la transición de fase  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$  inducida por los adsorbatos, que cambia el estado de la superficie desde uno con elevada actividad catalítica a otro con baja (cf. ec. (4.2) del cap. 4).

Nieuwenhuys y col. [48, 76] también observaron oscilaciones en los cubrimientos de

las especies intermediarias y en las velocidades de reacción para el mismo sistema cuando realizaron experimentos en condiciones similares; en concordancia con los resultados obtenidos por Imbihl y Lauterbach, detectaron  $N_2$  y  $H_2O$  como productos principales de reacción. Sin embargo, en su interpretación de los resultados, Niewenhuis y col. no le asignan a la transición de fase un rol esencial en cuanto a la aparición de oscilaciones cinéticas. Consideraron en cambio como responsable al proceso autocatalítico relacionado con la adsorción disociativa de NO.

En el capítulo 5, hemos estudiado mediante simulaciones bajo la aproximación del campo medio el comportamiento dinámico del sistema en el rango de escalas espaciales del micrómetro. Fenómenos observados experimentalmente como la formación de islas o los efectos de bloqueo fueron exitosamente reproducidos. Ahora, en esta aproximación, los detalles del comportamiento a escalas atómicas no puede estudiarse. Para realizar estudios que tomen en cuenta la interacción a esta escala resultan adecuadas las simulaciones Monte Carlo (MC) [43, 77, 78].

En este capítulo describimos un modelo aproximado basado en el mecanismo LFI y realizamos simulaciones MC. Exploramos el espacio de los parámetros de orden del sistema y caracterizamos el comportamiento dinámico para luego comparar los datos experimentales con las simulaciones, de esta forma se investiga el alcance de las simplificaciones introducidas. Nos proponemos también, estudiar la hipótesis de Nieuwenhuis, i.e., determinar la importancia de la reconstrucción superficial para la aparición de oscilaciones cinéticas y estructuras espaciales. Para esto, construimos otro modelo alternativo que excluye la ocurrencia del paso  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$  y comparamos los resultados de las simulaciones con el modelo donde se considera.

## 6.2. Descripción del modelo Monte Carlo

### 6.2.1. Aproximaciones generales

Como se consideró antes en la discusión del modelo LFI, una vez que los productos  $N_2$  y  $H_2O$  se forman en la superficie, el proceso de desorción ocurre rápidamente; por lo tanto los cubrimientos de estas especies no se considerarán. Se supone que la reacción ocurre entre sitios vecinos ocupados por  $NH_3$  y NO cuando un intento de disociación de NO es exitoso. Esta aproximación se fundamenta en recientes estudios experimentales [79] (confirmando resultados anteriores [46]), que demuestran el efecto acelerador del O adsorbido proveniente de la disociación del NO sobre la disociación de  $NH_3$ . Más aun, en nuestro modelo, consideraremos que la disociación de  $NH_3$  ocurre como un paso elemental y sólo tendremos en cuenta los cubrimientos de NO y  $NH_3$  sobre la superficie.

No tendremos en cuenta la formación de un complejo superficial NO –  $NH_3$  (i.e., interacciones atractivas entre los dos adsorbatos) como fue sugerido en la literatura [55]; nuestra aproximación está basada en estudios recientes de Westrate y col. [80] que, utilizando experimentos sincrotrón, demostraron la ausencia de ese complejo en la superficie.

A no ser por los requerimientos de sitios disponibles para la difusión y adsorción, en esta primera aproximación no incluiremos interacciones laterales adsorbato–adsorbato entre las especies en la superficie. Así, al mismo tiempo que reducimos el número de parámetros del modelo, conservamos el nivel de detalle de la descripción considerada en el capítulo

5 para la interacción entre adsorbatos; esto es, sólo consideramos el efecto de bloqueo de sitios o "site blocking".

Con respecto a la transición de fase superficial, han habido en el pasado numerosos intentos de modelado detallado a través de simulaciones MC. Al tratar con la superficie de Pt(100), usaremos la aproximación comunmente aceptada de despreciar la diferencia de  $\approx 20$  por ciento en la densidad superficial de átomos de Pt. Por ejemplo, Albano (ver ref. [78] y los trabajos allí citados) propuso una modificación del clásico modelo de Ziff, Gulary y Barshad (ZGB) [81], donde explora el efecto de incluir la reconstrucción local y global de la superficie en la reacción dímero–monómero. En el presente estudio sin embargo, usaremos el enfoque de Zhdanov [82, 43] para la reconstrucción superficial, el modelo de gas reticular aplicado puede resumirse entonces como sigue:

(i) Existen dos posibles estados para cada sitio de adsorción representado por un átomo de Pt,  $1 \times 1$  o hex. Si dos átomos metálicos (M) vecinos cercanos (VC) están en el mismo estado, entonces la interacción entre ellos es atractiva  $-\epsilon_{MM}$  ( $\epsilon_{MM} > 0$ ), de otro modo es repulsiva  $+\epsilon_{MM}$ . Por supuesto que las interacciones totales M-M son atractivas, las interacciones  $-\epsilon_{MM}$  y  $+\epsilon_{MM}$  introducidas describen una variación con respecto al valor promedio.

(ii) Se supone que el NO y el  $\text{NH}_3$  sólo pueden adsorberse en sitios del tipo *top*, mientras que los adsorbatos atómicos resultantes de la disociación ocupan sitios tipo *hollow* y se consideran inmediatamente removidos de la superficie por reacción.

(iii) Los coeficientes de sticking ( $S_i^j$ ,  $i = \text{fase}$  y  $j = \text{adsorbato}$ ) se introducen, en una primera aproximación, como constantes dependientes de la estructura únicamente, aunque en realidad son funciones de la temperatura y del cubrimiento de los adsorbatos en la superficie.

(iv) La energía de adsorción de NO (A), se supone dependiente de que el sitio ocupado sea hex o  $1 \times 1$  y el parámetro asociado con el proceso es  $\epsilon_{AM}$  ( $\epsilon_{AM} > 0$ ); i.e., la energía de adsorción aumenta cuando el átomo metálico cambia su estado  $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$ .

(v) La adsorción de  $\text{NH}_3$  (B) se supone sin ningún efecto sobre la reconstrucción superficial [56, 47]; sólo se considera cuando el sitio elegido para el intento está en el estado  $1 \times 1$  y el parámetro asociado es  $\epsilon_{BM}$  ( $\epsilon_{BM} > 0$ ).

(vi) Las interacciones entre VC adsorbato–adsorbato se despreciaron en esta primera aproximación [43].

### 6.2.2. Reglas para los pasos elementales

Las reglas usadas en nuestro modelo para simular los pasos elementales del mecanismo se describen a continuación. Se selecciona NO o  $\text{NH}_3$  aleatoriamente con una probabilidad  $p_{\text{NO}}$  y  $p_{\text{NH}_3} = 1 - p_{\text{NO}}$  respectivamente, donde  $p_{\text{NO}}$  and  $p_{\text{NH}_3}$  son parámetros proporcionales a las presiones parciales. La adsorción en sitios vacíos se acepta si las condiciones impuestas por el coeficiente de sticking son cumplidas. Para la adsorción de  $\text{NH}_3$  suponemos  $S_{\text{NH}_3}^{\text{hex}} \approx 0$ , i.e., sólo puede ocurrir en sitios  $1 \times 1$  ( $S_{\text{NH}_3}^{1 \times 1} > 0$ ). El NO tiene un coeficiente de sticking distinto de cero para ambas estructuras superficiales con,  $1 \approx S_{\text{NO}}^{1 \times 1} > S_{\text{NO}}^{\text{hex}}$  [45].

La probabilidad de desorción ( $W_{\text{des}}$ ) es función del estado del sitio considerado, de-

pende de la energía de adsorción de la molécula en la superficie  $E_i$ , a través de  $W_{\text{des}} = \exp(-E_i/k_B T)$ .

Para modelar la difusión de los adsorbatos en la superficie seguimos la aproximación utilizada por Zhdanov [43, 82] y suponemos saltos entre sitios VC disponibles. Para la probabilidad de salto ( $W_{\text{dif}}$ ) usamos la regla de Metrópolis,  $W_{\text{dif}} = 1$  si  $\Delta E \leq 0$ , y  $W_{\text{dif}} = \exp(-\Delta E/k_B T)$  para  $\Delta E > 0$ , donde  $\Delta E$  es la diferencia total de energía entre los estados inicial y final del sistema.

La reacción ocurre siempre que se seleccionen dos sitios VC ocupados por NO-NH<sub>3</sub>, dado que el sitio ocupado por NO esté en el estado 1×1. Esto refleja la habilidad de la estructura 1×1 para disociar NO y el efecto acelerador de los átomos de O adsorbidos para el proceso de disociación de NH<sub>3</sub>. La restructuración de la superficie también se modela a través de transiciones según la regla de Metrópolis, i.e., via cambios en el estado de los átomos individuales y posterior comparación de los estados finales e iniciales del sistema.

### 6.3. Parámetros utilizados

Con el objetivo de validar nuestras suposiciones acerca del sistema de reacción, introducimos en el modelo valores realistas de las energías para cada proceso elemental. Para las energías de la transición de fase usamos el valor determinado por King y col. a través de experimentos calorimétricos [52] de  $\approx 5$  kcal por mol de átomos superficiales de Pt, esto es  $\Delta E_{\text{PT}} = 5$  kcal/mol. Los parámetros de interacción entre los adsorbatos (A-A, A-B y B-B con A=NO y B=NH<sub>3</sub>) se fijan a cero,  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = \epsilon_{BB} = 0$ .

Para la interacción de la molécula de NO con la superficie de Pt(100), consideramos comparables las energías obtenidas por King y col. para CO [47]. Consecuentemente utilizamos los valores medidos para la diferencia de energía de adsorción de CO en la fase hex y en la fase 1×1 de  $\approx 12$  kcal/mol como válida cuando el adsorbato es NO (i.e.,  $\epsilon_{AM} = 12$  kcal/mol).

Para tener en cuenta la adsorción de NH<sub>3</sub> en la fase 1×1 usamos el valor obtenido por King y col. [56] de  $\approx 3,8$  kcal/mol (i.e.,  $\epsilon_{BM} = 3,8$  kcal/mol).

Seguimos a Zhdanov [43] e introducimos los parámetros adimensionales  $p_{\text{res}}$  y  $p_{\text{rea}}$  ( $p_{\text{res}} + p_{\text{rea}} \leq 1$ ), para caracterizar las velocidades relativas de restructuración superficial, reacción-adsorción-desorción y difusión. La velocidad de cada proceso se considera proporcional a  $p_{\text{res}}$ ,  $p_{\text{rea}}$  y  $1 - (p_{\text{res}} + p_{\text{rea}})$  respectivamente, y los valores se eligen de modo de respetar la tendencia observada experimentalmente de acuerdo a la cuál, el proceso de restructuración ( $p_{\text{res}}$ ) es más lento que el de reacción ( $p_{\text{rea}}$ ), y a su vez ambos son mucho más lentos que la difusión. En concreto, usamos  $p_{\text{res}}/(p_{\text{res}} + p_{\text{rea}}) = 0,3$  y  $N_{\text{dif}} = (1 - (p_{\text{res}} + p_{\text{rea}}))/(p_{\text{res}} + p_{\text{rea}}) = 990$ , encontrados por Zhdanov [82] para un sistema químicamente similar en un rango similar de temperaturas.

Aun cuando los valores de los parámetros anteriores deberían ser dependientes de la temperatura, en nuestras simulaciones no los cambiaremos. Esta aproximación se basa en primer lugar, en que la relación general entre ellos debería ser la misma aproximadamente para todo el rango de temperaturas estudiado. En segundo lugar, el comportamiento dinámico del sistema con la variación de  $p_{\text{res}}$  y  $p_{\text{rea}}$  fue anteriormente estudiado [83], y los resultados obtenidos permiten afirmar que —dentro de un rango acotado— no tienen un efecto dramático.

## 6.4. Algoritmo utilizado

Los eventos de reacción, restructuración superficial y difusión se realizan dado que un número aleatorio  $0 \leq a_0 \leq 1$ , cumpla con las condiciones  $a_0 < p_{\text{rea}}$ ,  $a_0 < (p_{\text{rea}} + p_{\text{res}})$  o  $a_0 \geq (p_{\text{rea}} + p_{\text{res}})$  respectivamente.

Un intento de *adsorción-reacción-desorción* consiste de numerosos pasos que se detallan a continuación. **(1)** Un sitio de adsorción se elige aleatoriamente. **(2)** Dos nuevos números aleatorios  $a_1$  y  $a_2$  se producen. **(3)** Si el sitio elegido esta vacío y en el estado  $1 \times 1$ , entonces se acepta la adsorción de NO ( $\text{NH}_3$ ) dado que  $a_1 < p_{\text{NO}}$  ( $a_1 > p_{\text{NO}}$ ) y que  $a_2 < S_{\text{NO}}^{1 \times 1}$  ( $a_2 < S_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}$ ). Si el sitio está en el estado hex, sólo NO puede adsorberse, y consecuentemente se utiliza el correspondiente coeficiente de sticking  $S_{\text{NO}}^{\text{hex}}$ . **(4)** Si el sitio fuera del tipo  $1 \times 1 - \text{NO}$  ó  $1 \times 1 - \text{NH}_3$ , entonces se prueba el evento de desorción (reacción) para  $a_1 < W_{\text{des}}$  ( $a_1 > W_{\text{des}}$ ), donde  $W_{\text{des}} \leq 1$  es la probabilidad de desorción normalizada que depende de  $E_i$  y por lo tanto de la identidad del adsorbato. Para que un evento de reacción sea exitoso, un sitio VC elegido aleatoriamente debe cumplir la condición de generar la combinación  $\text{NO} - \text{NH}_3 - 1 \times 1$  (esto debido al requerimiento de sitios vacantes para la disociación de las especies).

Cuando el proceso que se selecciona es el de *restructuración superficial*, un átomo metálico de la red trata cambiar su estado de acuerdo a la regla de Metrópolis descrita anteriormente.

Un intento de *difusión* procede como se explica a continuación. Nuevamente un sitio es elegido aleatoriamente y se comprueba la presencia de algún adsorbato. **(1)** Si el sitio está vacío, el intento finaliza. **(2)** Si el sitio está ocupado por NO entonces un VC se elige aleatoriamente. Cuando el VC está ocupado el intento finaliza, de otro modo el adsorbato intenta cambiar de posición de acuerdo a la regla de Metrópolis (con diferentes probabilidades para saltos entre sitios en  $1 \times 1$  ó hex). **(3)** Si el sitio seleccionado está ocupado por  $\text{NH}_3$  entonces la difusión sólo puede ocurrir si el VC seleccionado es un sitio  $1 \times 1$  vacío. De acuerdo con observaciones experimentales, este algoritmo establece para el NO, una alta (baja) velocidad de difusión si el estado inicial y final de los sitios es hex y  $1 \times 1$  ( $1 \times 1$  y hex) respectivamente.

Diferentes condiciones iniciales para las simulaciones fueron probadas, pero dado un cierto tiempo de transiente, se encontró que todas convergían a la misma situación estacionaria en el tiempo. Por esto, y para simplificar el análisis, en todas las simulaciones presentadas usaremos como condición inicial una superficie hex limpia.

Utilizamos un retículo cuadrado  $L \times L$  con  $L = 200$  y condiciones de borde periódicas. Dado que la distancia media para Pt-Pt es  $\approx 0,25 \text{ nm}$ , nuestro tamaño representa unos  $\approx 50 \text{ nm}$ ; para esta magnitud el tiempo de cálculo computacional es razonable y al mismo tiempo resulta apropiada para una comparación con resultados experimentales.

La medida del tiempo utilizada es el *paso Monte Carlo* o *Monte Carlo step (MCS)*, que involucra generalmente  $L^2$  intentos de cualquier tipo, de modo que cada sitio es visitado al menos una vez durante cada unidad de tiempo (cf. sec. 3.3 del cap. 3). Los procesos de difusión son por lejos los más rápidos, por lo tanto si utilizáramos la definición general del MCS descrita arriba, obtendríamos una escala temporal conectada principalmente con intentos de difusión. En lugar de esto, seguimos la aproximación de Zhdanov [82] y usamos una escala temporal basada en eventos de (*adsorción-reacción-desorción*)-(reconstrucción

*superficial*); de este modo, solo consideraremos un paso Monte Carlo cada vez que se realicen  $L^2$  intentos de este subconjunto de eventos.

## 6.5. Resultados y discusión

### 6.5.1. Simulaciones incluyendo la transición de fase $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$

Las simulaciones realizadas mostraron un comportamiento dinámico muy variado. A medida que la temperatura se incrementa desde  $370\text{ K}$  hasta  $500\text{ K}$  con los parámetros de presión parcial fijos en  $p_{\text{NO}}/p_{\text{NH}_3} = 0,5$ , cuatro diferentes regímenes fueron observados. En la fig. 6.1 se ilustra esto esquemáticamente.

En la primera etapa de la evolución se observa un régimen caracterizado por una superficie casi completamente en el estado hex sin actividad catalítica. Esta última magnitud se cuantifica por medio del llamado *turnover frequency* (*TOF*) o número de eventos de reacción por unidad de área por unidad de tiempo. Al régimen envenenado descrito lo denominaremos (*P1*).

La última etapa mostrada en la fig. 6.1 comienza cuando  $T > 500\text{ K}$ , y también es un régimen con  $\text{TOF} = 0$ , i.e, sin actividad catalítica. En este caso la superficie se encuentra en un estado inactivo  $\text{NO} - 1 \times 1$  al que denominamos (*P2*). En la fig. 6.2 mostramos la evolución temporal de los cubrimientos de las especies para los estados (*P1*) y (*P2*).

En medio de estos dos regímenes aparecen dos regiones con interesantes comportamientos dinámicos. En la fig. 6.3 se muestra el detalle del régimen que denominamos de *oscilaciones aperiódicas* (*AO*) obtenido cuando  $400\text{ K} > T > 430\text{ K}$ . El valor de  $\text{TOF}$  es bajo, pero la actividad catalítica no es nula, puede observarse en la fig. 6.3 que la razón aparente para esto es el bajo cubrimiento de  $\text{NH}_3$  ( $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}$ ) en la superficie. En las imágenes de la superficie puede observarse también la aparición de islas  $1 \times 1$  totalmente cubiertas por  $\text{NO}$  con límites bien definidos. El diámetro medio de estas islas es  $\approx 5\text{ nm}$ , este tamaño es razonable teniendo en cuenta resultados experimentales obtenidos en sistemas

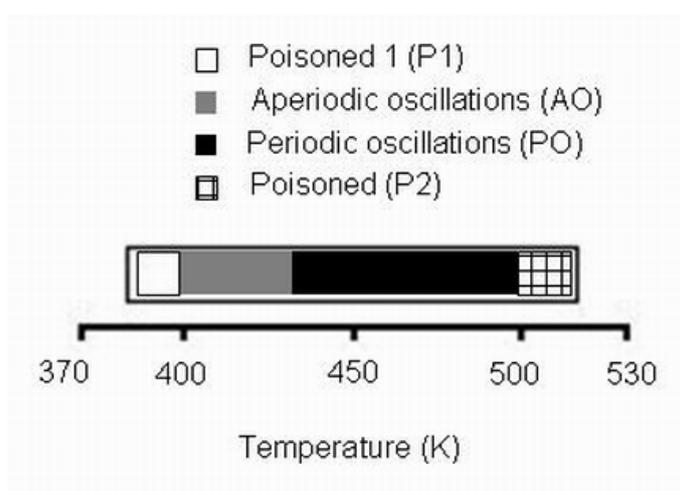


Figura 6.1: Diferentes regímenes para la evolución temporal encontrados a medida que se aumenta la temperatura. Relación de los parámetros  $p_{\text{NO}}$  y  $p_{\text{NH}_3}$  fijada en  $p_{\text{NO}}/p_{\text{NH}_3} = 0,5$ . Adaptado de [84]

similares [85].

Si la temperatura se incrementa y se mantiene en el rango entre  $430\text{ K}$  y  $500\text{ K}$  un nuevo comportamiento aparece. Los cubrimientos y la velocidad de reacción muestran variaciones periódicas y por eso al régimen lo denominamos de *oscilaciones periódicas* (*PO*). Esto se muestra en la fig. 6.4 donde pueden verse oscilaciones con período y amplitud constantes en el cubrimiento de las especies y en TOF. Para realizar un análisis más detallado de la evolución de los cubrimientos presentamos en la fig. 6.4(c) una sección ampliada de la fig. 6.4(a) donde todas las variables se incluyen. Notablemente, es posible establecer una racionalización similar a la presentada en la discusión del mecanismo LFI (cf. 4.1.2, cap. 4).

Comenzando desde el mínimo en  $1\times 1$  ( $\theta_{1\times 1}$ ) podemos observar un decaimiento de NO en la fase hex ( $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$ ), esto indica el comienzo de la reconstrucción superficial. En la fase  $1\times 1$  el  $\text{NH}_3$  puede ahora adsorberse y reaccionar, esto se puede ver claramente en el abrupto incremento de  $\theta_{\text{NH}_3}^{1\times 1}$ , coincidente con el pico en la actividad catalítica indicado por el TOF. Ahora, el NO ha sido removido por reacción de la superficie, por lo tanto la fase  $1\times 1$  deja de ser estabilizada y gradualmente retorna al estado inicial de máximo  $\theta_{\text{hex}}$ .

En la fig. 6.5 presentamos el estado de la superficie para tres etapas en el transcurso de una oscilación, para el mínimo, intermedio y máximo valor de TOF ( $t = 3400, 3450, 3500\text{ MCS}$  respectivamente). Aquí, la diferente cantidad de NO sobre la superficie entre el máximo y el mínimo es evidente; en la imagen a  $t = 3500\text{ MCS}$  puede verse también como la cantidad de sitios  $1\times 1$  creados causan un incremento en la velocidad de reacción. Resulta evidente también observando la fisonomía de las islas formadas, la diferencia con el régimen *AO*, en cuanto al mayor porcentaje de la superficie en el estado  $1\times 1$  para el régimen *PO*.

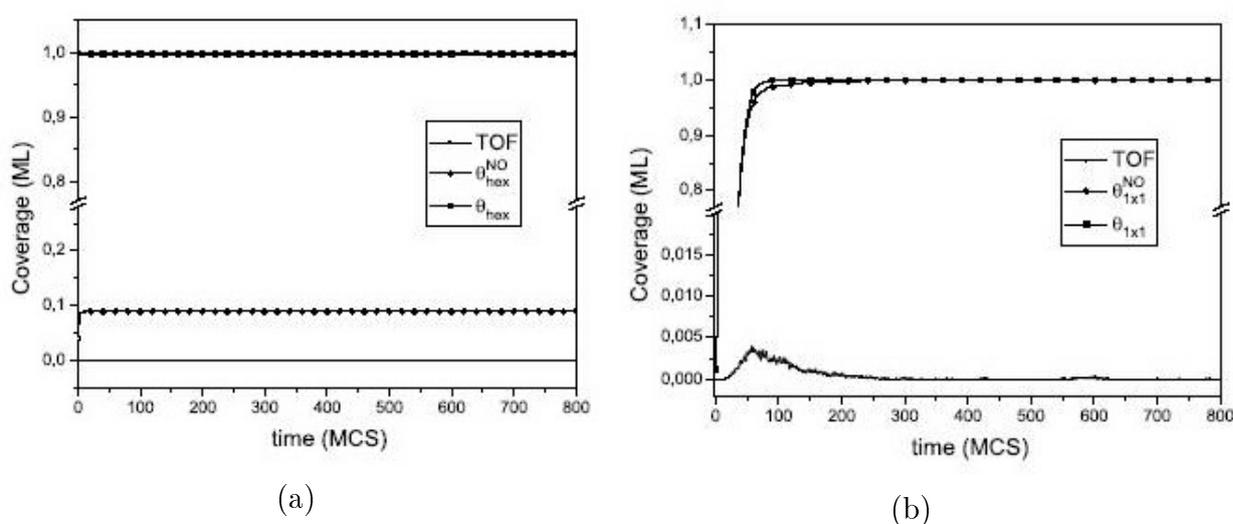


Figura 6.2: Evolución temporal para , (a) *P1* estado envenenado con  $T = 370\text{ K}$ , y (b) *P2* estado envenenado con  $T = 500\text{ K}$ . La relación  $p_{\text{NO}}/p_{\text{NH}_3} = 0,5$  y el tamaño del retículo  $L = 200$  como se discutió en la sec. 6.3

### 6.5.2. Simulaciones sin transición de fase $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$

Consideramos en esta sección una versión modificada del modelo presentado en la sec. 6.2 que excluye la posibilidad de la reconstrucción superficial  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ . Así probamos la hipótesis alternativa propuesta por Nieuwenhuys [48] para la ocurrencia de oscilaciones cinéticas.

Introducimos los siguientes cambios. La superficie completa se supone permanentemente en un estado "pseudo- $1 \times 1$ ", donde ambos reactivos pueden adsorberse y reaccionar. Los coeficientes de sticking se mantuvieron como en la sec. 6.2; y ahora, como cada sitio es equivalente, la difusión de ambas especies se convierte en un proceso no activado. Para poder comparar el resultado de estas simulaciones con los presentados en la sec. 6.5.1 utilizamos los mismos parámetros energéticos presentados en la sec. 6.3.

El comportamiento dinámico observado fue sustancialmente diferente; se hallaron dos estados envenenados (recordando de algún modo a los regímenes  $P1$  y  $P2$  de la sección

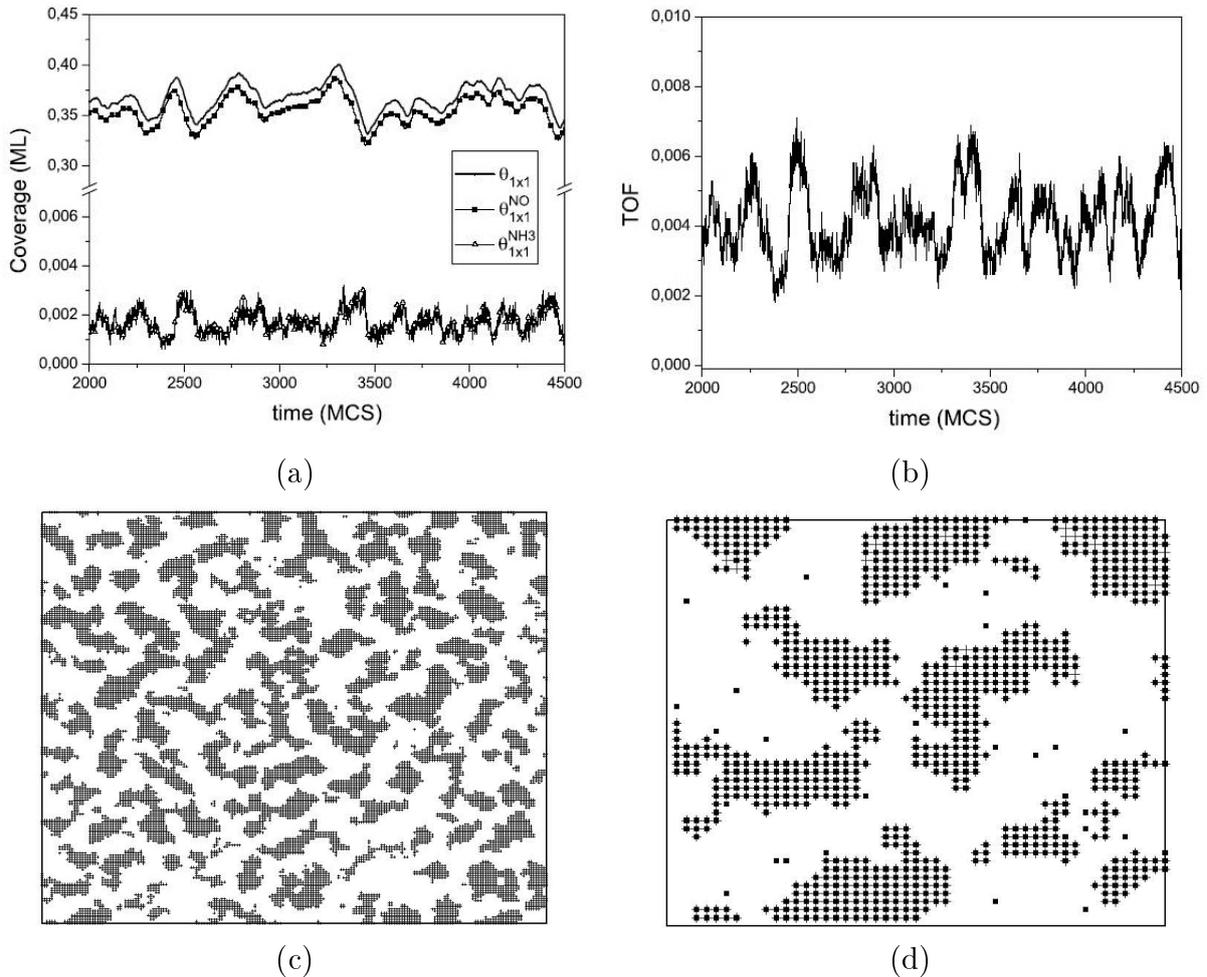


Figura 6.3: Evolución temporal para el régimen de oscilaciones aperiódicas (AO),  $T = 400 K$ ,  $p_{\text{NO}}/p_{\text{NH}_3} = 0,5$  y  $L = 200$ . Se muestra la evolución temporal para (a) cubrimientos y (b) TOF. Los paneles (c) y (d) muestran imágenes de la superficie para  $t = 2450 \text{ MCS}$ . En (c), + representa los sitios en el estado  $1 \times 1$  y los sitios hex son los vacíos,  $L = 200$ . El panel (d) corresponde a un área ampliada con  $L = 50$  del panel (c), aquí el símbolo ■ se usa para representar NO adsorbido. Adaptado de ref. [84]

anterior) en los extremos del rango de temperaturas exploradas, y para los valores intermedios un estado donde existe actividad catalítica ( $\text{TOF} \neq 0$ ). Cuando  $T < 420 \text{ K}$  el estado envenenado obtenido se caracteriza por presentar una superficie con alto cubri-

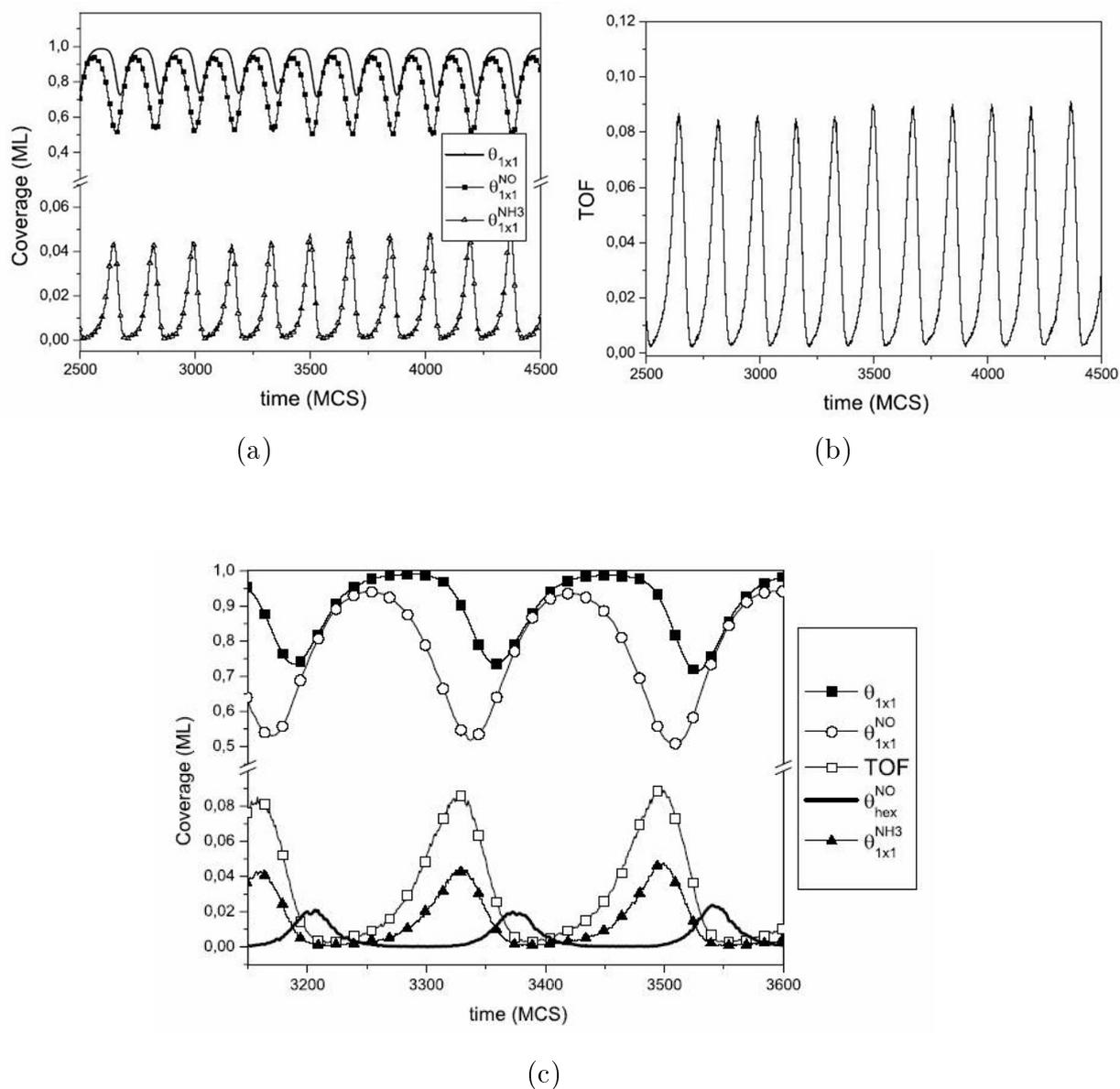


Figura 6.4: Evolución temporal para el régimen de oscilaciones periódicas ( $PO$ ). Todos los parámetros como en la fig. 6.2 excepto por la temperatura fijada en  $460 \text{ K}$ . En el panel (a) y (b) se muestran cubrimientos y TOF respectivamente. El panel (c) es un segmento ampliado de aproximadamente dos períodos. Adaptado de ref. [84].

miento de  $\text{NH}_3$ , mientras que para  $T > 540 \text{ K}$  tiene un alto cubrimiento de  $\text{NO}$ .

En el rango de temperaturas intermedias  $420 \text{ K} < T < 540 \text{ K}$  aparece un régimen con actividad catalítica y un valor de TOF constante (a diferencia de los regímenes *AO* o *PO*

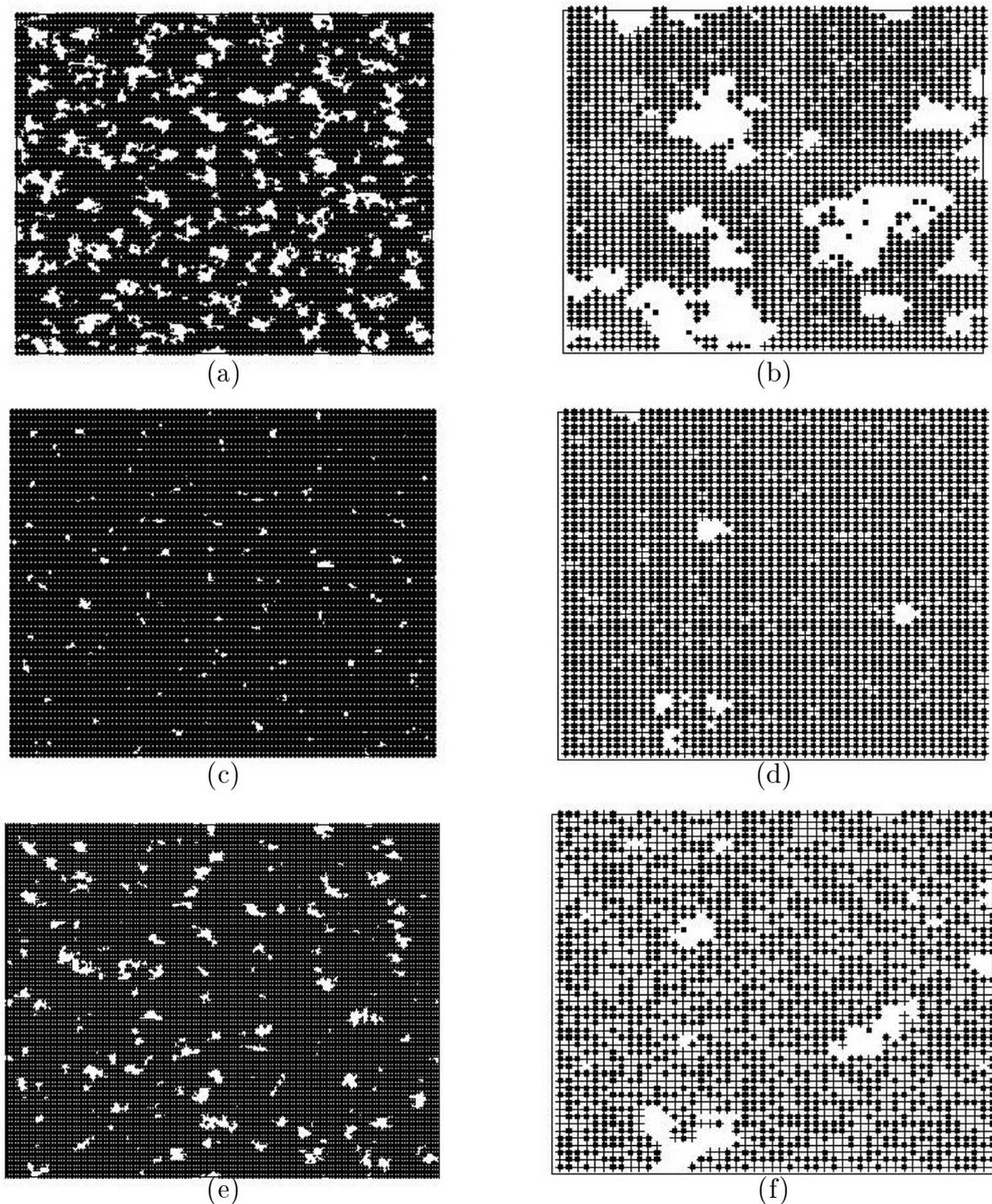


Figura 6.5: Superficie durante el régimen *PO* para TOF mínimo, intermedio, y máximo ( $t = 3400, 3450, 3500 \text{ MCS}$  respectivamente); demás condiciones como en la fig. 6.4. Para (a), (c) y (e)  $L = 200$ , sitios  $1 \times 1$  y hex representados con + y lugares vacíos respectivamente. Los paneles (b), (d) y (f) muestran zonas ampliadas con  $L = 50$  de (a), (c) y (e) respectivamente. Sitios ocupados por  $\text{NO}$  simbolizados con ■. Adaptado de ref. [84]

encontrados para el modelo con reestructuración superficial).

En la fig. 6.6 se muestran imágenes de la superficie para valores de temperatura en los extremos y dentro del rango donde se observa actividad catalítica, i.e., 430, 470 y 530  $K$ . No aparecen estructuras organizadas en el retículo como en las fig. 6.3 y 6.5; al tiempo que resultan evidentes los estados envenenados con preponderancia de amoníaco y NO, y el estado reactivo donde ambos adsorbatos están sobre la superficie.

## 6.6. Conclusiones

El modelo aproximado para el sistema de reacción que proponemos, permite realizar simulaciones MC que toman en cuenta detalles experimentales tales como la transición de fase entre dos estructuras con diferentes propiedades de interacción con los adsorbatos. Además, incorpora la dependencia con la temperatura a través de relaciones tipo Arrhenius para las energías de activación de los procesos elementales planteados y por supuesto,

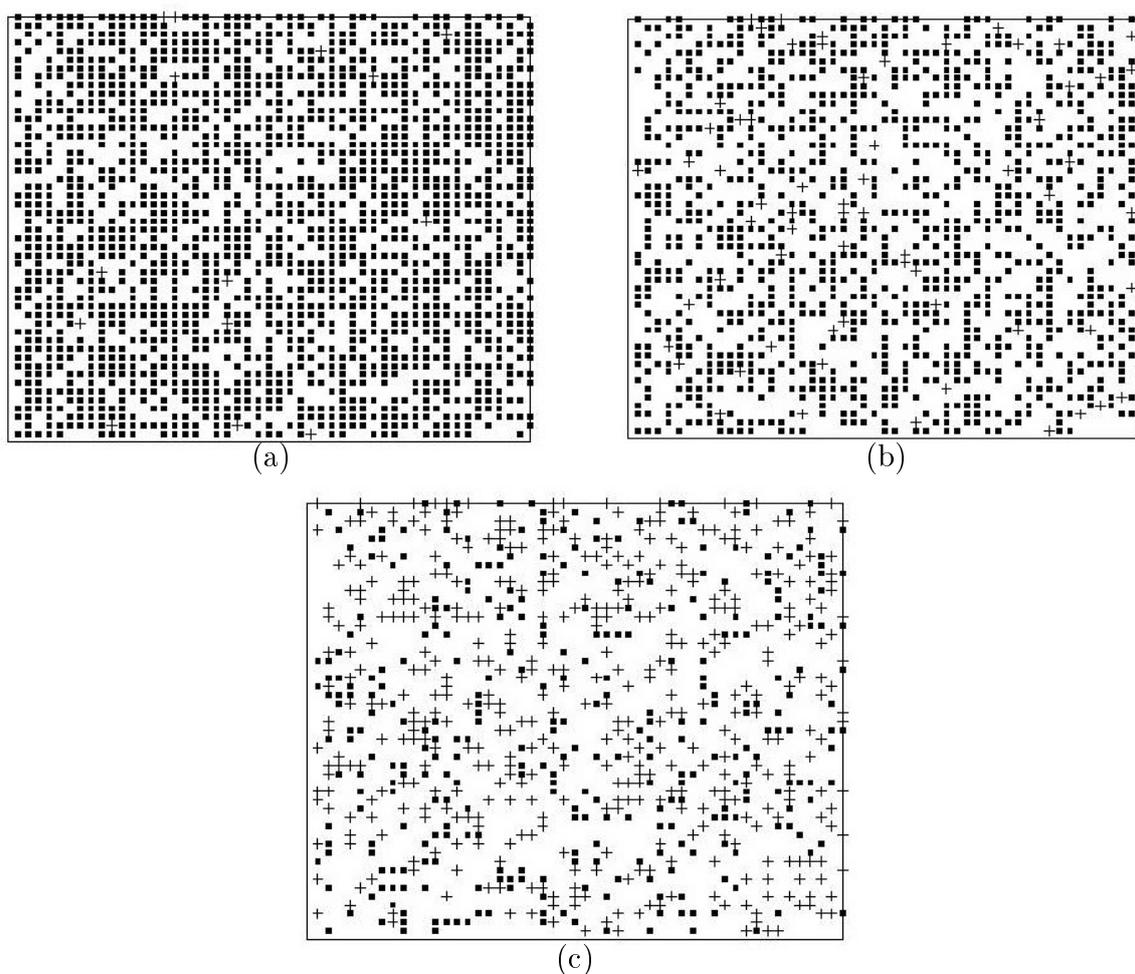


Figura 6.6: Imágenes de la superficie para un área agrandada con  $L = 50$  (total  $L = 200$ ) para el modelo sin reestructuración. Los símbolos  $\blacksquare$  y  $+$  representan  $\text{NH}_3$  y NO respectivamente. Los paneles (a), (b) y (c) muestran estados estacionarios obtenidos cuando la temperatura se fija en 430, 470 y 530  $K$ . Los valores para  $p_{\text{NO}}/p_{\text{NH}_3}$  se mantienen como en la fig. 6.4

el efecto de bloqueo de sitios de las especies coadsorbidas.

A pesar de su relativa simplicidad (e.g., no consideramos interacciones adsorbato–adsorbato, o dependencia con la temperatura de los coeficientes de sticking entre otras aproximaciones), el modelo es capaz de reproducir algunas características del comportamiento observado experimentalmente. A medida que la temperatura se incrementó en el rango de  $[400 - 500 K]$ , pudieron identificarse diferentes regímenes envenenados y catalíticamente activos; estos últimos con oscilaciones aperiódicas y periódicas en los cubrimientos y en la velocidad de reacción. Al aumentar la temperatura las simulaciones muestran transiciones desde respuestas no sincronizadas a respuestas sincronizadas, i.e., transición desde el régimen *AO* al régimen *PO* (cf. sec. 5.2.1, cap. 5). En el régimen *PO* pudo racionalizarse la evolución temporal obtenida con el mecanismo LFI.

Las simulaciones realizadas en la sec. 6.5.2 con un modelo alternativo que no considera la ocurrencia de la transición de fase  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ , nos permiten identificar la importancia del proceso para el comienzo de las oscilaciones en la superficie de Pt(100).

Nuestros resultados están de acuerdo con recientes experimentos de McMillan y col. [54]; en este trabajo los autores realizan experimentos para el sistema de reacción sobre una superficie policristalina de Pt, e identifican el rol esencial de la reconstrucción superficial sobre la cara cristalina (100) para la aparición de oscilaciones cinéticas.

# Capítulo 7

## Resumen y Conclusiones de la Parte II

En los capítulos 4, 5 y 6, realizamos simulaciones numéricas para el sistema de reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$ . Partiendo de la base de los resultados experimentales obtenidos por el grupo de Imbihl [55, 45, 67], que presentaron un mecanismo aproximado (mecanismo LFI) y caracterizaron el comportamiento espaciotemporal por medio de imágenes de Microscopía de Emisión de Fotoelectrones (PEEM); hemos explorado la posibilidad de modelar el sistema.

Debido a la gran cantidad de variables (siete) que considera el mecanismo LFI y a la dificultad que esto trae aparejado para el análisis del comportamiento y la implementación de las simulaciones; hemos intentado reducir adiabáticamente el sistema de ecuaciones en el capítulo 4. Se demostró que es posible a priori, reproducir el comportamiento utilizando sólo tres variables verdaderas o principales del sistema: los cubrimientos de  $\text{NO}$ –hex ( $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$ ),  $\text{NO} - 1 \times 1$  ( $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ) y el porcentaje de la fase en el estado  $1 \times 1$  ( $\theta_{1 \times 1}$ ).

En el capítulo 5, realizamos simulaciones extendidas en el espacio para modelar el comportamiento observado en PEEM. En una primera aproximación, se intentó utilizar el sistema derivado de la reducción adiabática del capítulo 4. Encontramos que, aunque útil en cuanto a la discusión teórica del mecanismo de reacción, la reducción no permite reproducir el mismo comportamiento observado cuando se usa el sistema completo de siete variables. Los resultados de las simulaciones 1–D demostraron que resulta esencial para una reproducción exitosa de los resultados experimentales la inclusión de efectos de interacción adsorbato–adsorbato. Hemos demostrado que, aun en su forma más sencilla (i.e., efecto de bloqueo de las especies coadsorbidas) la inclusión de estas interacciones permite una reproducción cuasi–cuantitativa de las observaciones PEEM para el sistema de reacción.

Finalmente, en el capítulo 6, exploramos un modelo Monte Carlo aproximado que incluye algunos efectos realistas como la transición de fase  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ , la dependencia de los coeficientes de sticking con la estructura o el efecto del oxígeno coadsorbido sobre la adsorción disociativa de  $\text{NH}_3$ . De este modo pudimos analizar el sistema de reacción a una escala microscópica. A pesar de la falta de datos experimentales para realizar comparaciones cuantitativas, el modelo logra reproducir al menos en parte el comportamiento dinámico del sistema a diferentes temperaturas (i.e., se observan transiciones desde regímenes no-sincronizados a sincronizados cuando se aumenta la temperatura). Al mismo tiempo, las simulaciones realizadas excluyendo la posibilidad de la transición de

fase, muestran un satisfactorio acuerdo con las hipótesis de Imbihl y col. [45] en cuanto al rol fundamental de la misma en cuanto a la aparición de oscilaciones cinéticas.

La hipótesis del efecto del oxígeno sobre la adsorción disociativa del amoníaco se ha aplicado aquí por comparación con otros sistemas químicamente similares o por datos obtenidos en experimentos sin resolución espacial [86, 46]. De este modo, resulta evidente el gran interés que posee para la comprensión del sistema de reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$ , el estudio del comportamiento de un sistema muy relacionado donde se reemplaza el agente oxidante por oxígeno, i.e.,  $\text{NH}_3 + \text{O}_2\text{-Pt}(100)$ . En la siguiente parte del presente trabajo de tesis, investigamos el sistema mencionado por medio de experimentos de Desorción y Reacción con Temperatura Programada (TPD y TPR); y de medida de la función trabajo local y global con PEEM y con el método del capacitor oscilante de Kelvin.

## Parte III

# Experimentos de Oxidación de $\text{NH}_3$ sobre Pt(100)

[SISTEMA  $\text{O}_2 + \text{Pt}(100)$ , INTERACCIÓN DE AMONÍACO CON LA  
SUPERFICIE EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE  $\text{O}_2$ , REACCIÓN DE  
 $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  SOBRE Pt(100)]



# Capítulo 8

## Experimentos para $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ sobre Pt(100)

” Ciertamente no había nada *tan* notable en aquel Conejo Blanco; ni Alicia creyó eso aunque lo oyó decirse a sí mismo, ‘¡Dios mío, voy a llegar demasiado tarde!’ ... pero cuando vió que se apuraba luego de mirar un reloj que sacó del bolsillo de su chaleco, entonces se incorporó.”

*L. Carroll*

*(Aventuras de Alicia en el País de las Maravillas)*

En este capítulo presentamos los resultados experimentales obtenidos al estudiar la oxidación de amoníaco sobre un monocristal de Pt(100). Se observan transiciones de fase homogéneas y frentes de reacción; además, el estudio permite realizar algunas conclusiones en cuanto al comportamiento general de la superficie para las otras reacciones estudiadas.

### 8.1. Introducción

#### 8.1.1. Sistema de reacción

Se han discutido en los capítulos anteriores, el interés industrial que tienen las reacciones de eliminación de amoníaco en desechos industriales y el notable comportamiento dinámico que se observa al estudiarlas en reactores de flujo bajo regímenes de ultra alto vacío. Un sistema de reacción estrechamente relacionado con el que estudiamos antes ( $\text{NH}_3 + \text{NO} - \text{Pt}(100)$ ), y que constituye además un paso principal en la síntesis de ácido nítrico a través del proceso de Ostwald es el de  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ .

Hasta ahora, el sistema de reacción había sido estudiado sobre superficies cristalinas de varios metales de transición (e.g., Ir, Ru, Pt) y se habían identificado diversos mecanismos de reacción con distintos productos, dependiendo de los parámetros externos (temperatura, relación  $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{O}_2}$ , estructura superficial). En cualquier caso, al utilizar métodos espacialmente resueltos, no se habían observado comportamientos dinámicos tales como

frentes de reacción o transiciones de fase.

En las siguientes secciones presentaremos resultados experimentales donde, además de identificar el rol principal del oxígeno preadsorbido para la interacción del  $\text{NH}_3$  con la superficie de  $\text{Pt}(100)$ , se observa la aparición de estructuras espaciotemporales por primera vez en este sistema de reacción.

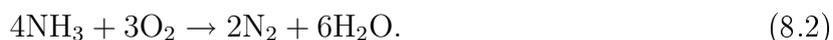
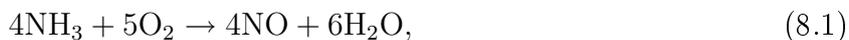
### 8.1.2. Mecanismos para $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ sobre $\text{Pt}(100)$

Numerosos estudios experimentales se han realizado en los últimos años sobre la oxidación de amoníaco en el rango de presiones correspondientes al ultra alto vacío. Por ejemplo, Carabineiro y col. han caracterizado la diferente actividad catalítica encontrada cuando la reacción se lleva a cabo sobre superficies de platino y de iridio [87, 88].

Imbihl y col. estudiaron este sistema de reacción sobre superficies "stepped" o escalonadas de platino,  $\text{Pt}(533)$  y  $\text{Pt}(443)$  (i.e., superficies compuestas por escalones y terrazas de diferentes caras cristalinas). La superficie de  $\text{Pt}(533)$  está compuesta por series de terrazas (111) conectadas por escalones (100), mientras que la superficie de  $\text{Pt}(443)$  puede ser descompuesta en terrazas (111) separadas por escalones también (111) [89, 46]. En estos trabajos, se demuestra la fuerte dependencia con la estructura superficial (particularmente la alta reactividad de la cara (100)) de los productos y de las condiciones óptimas de reacción. Además, Imbihl y col. detectaron, con experimentos de Microscopía de Efecto Túnel, una reestructuración de la estructura superficial del platino y evaluaron la influencia que ella ejerce sobre el sistema de reacción. Los autores realizaron también en esta serie de trabajos, simulaciones computacionales con un modelo aproximado del sistema de reacción que permite en parte reproducir la dinámica observada [90].

King y col. realizaron experimentos TPR, TPD y de Haces Moleculares para la oxidación de amoníaco específicamente sobre  $\text{Pt}(100)$ [86, 91]. En estos estudios se demostró la dependencia de la velocidad de reacción y de la ruta preferida con la relación de presiones de los reactivos, la temperatura y la estructura ( $1 \times 1$  ó hex) de la superficie.

Las observaciones detalladas arriba pueden resumirse de un modo general como sigue. El  $\text{NH}_3$  reacciona con  $\text{O}_2$  para dar principalmente  $\text{N}_2$  a bajas temperaturas y  $\text{NO}$  a altas temperaturas ( $T > 800 \text{ K}$ ). Las rutas principales que compiten (despreciando la mínima cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  detectada) son:



Los productos de reacción son también dependientes de la composición de la mezcla de reactivos; con altas (bajas) proporciones de  $\text{O}_2$  se favorece la ruta con producción de  $\text{NO}$  ( $\text{N}_2$ ) [86]. Un análisis en profundidad utilizando espectroscopía vibracional [91] revela que ambos mecanismos incluyen la formación de la especie  $\text{NO}_{\text{ads}}$  como intermediario (aun a temperaturas tan bajas como  $\approx 300 \text{ K}$ ), y que el cubrimiento de  $\text{O}_{\text{ads}}$  es el que determina si esta especie se desorbe como  $\text{NO}$  o permanece en la superficie para generar  $\text{N}_2$  (i.e., bajos cubrimientos de oxígeno favorecen la ruta que produce  $\text{N}_2$  y altos cubrimientos la correspondiente a  $\text{NO}$ , el cubrimiento límite fue estimado por King y col. en  $\theta_{\text{O}} \approx 0,2 \text{ ML}$ ).

## 8.2. Superficie de Pt(100) + O<sub>2</sub>

### 8.2.1. Estudios preliminares

Espectros Auger (AES) y medidas de Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED) confirmaron la limpieza e integridad del monocristal de Pt(100), luego de realizar ciclos de limpieza por bombardeo de iones Ar<sup>+</sup> ( $p_{\text{Ar}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ,  $E = 1 \text{ keV}$ ,  $I = 1,8 \mu\text{A}$ ), oxidación ( $p_{\text{O}_2} = 7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ,  $t = 90 \text{ min}$ ,  $T = 600 \text{ K}$ ) y calentamiento en vacío hasta  $1300 \text{ K}$ . La presión base obtenida en la cámara fue de  $2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ . En la figura 8.1 se muestra un patrón LEED de la superficie limpia hexagonal.

La superficie de Pt(100) sufre una reconstrucción superficial  $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$  como se ha discutido previamente; esta transición se inicia cuando algunas especies (e.g., NO, CO) alcanzan un determinado cubrimiento crítico. Debido a experimentos de Haces Moleculares realizados por King y col. [56], se sabe que la estructura hex inicial limpia es casi inactiva para la adsorción de NH<sub>3</sub>. Mas aun, por cuestiones energéticas, el amoníaco adsorbido no puede estabilizar a la fase  $1 \times 1$  [45].

### 8.2.2. Medidas de función trabajo y TPD

Norton y col. [49, 50] estudiaron por medio de medidas de función trabajo y Desorción con Temperatura Programada (TPD) el efecto de la adsorción de O<sub>2</sub> sobre Pt(100). Los espectros TPD demostraron la existencia de tres estados para las moléculas adsorbidas, llamados  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$ , asociados con transiciones de fase entre la superficie inicial limpia hex y otras dos estructuras; una fase 'pseudo- $1 \times 1$ ' llamada  $(3 \times 1)$  y otra denominada "compleja". Los autores también demostraron la existencia de estas transiciones de fase realizando medidas de función trabajo al tiempo que aplicaban una rampa de temperatura lineal. Es por la existencia de estas modificaciones en la superficie que la reacción entre NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> es posible sobre Pt(100).

Para constatar la actividad de la superficie realizamos experimentos TPD y de medida de función trabajo que se muestran en la figura 8.2. De acuerdo a la discusión de la sec.

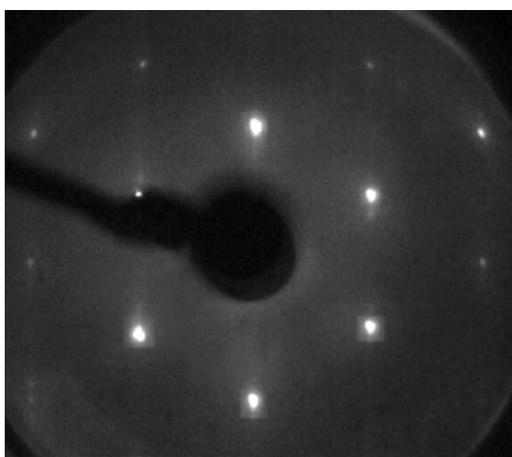
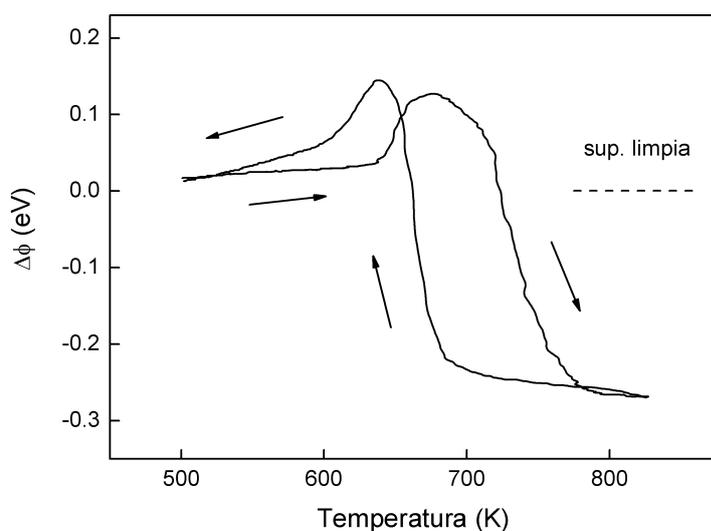
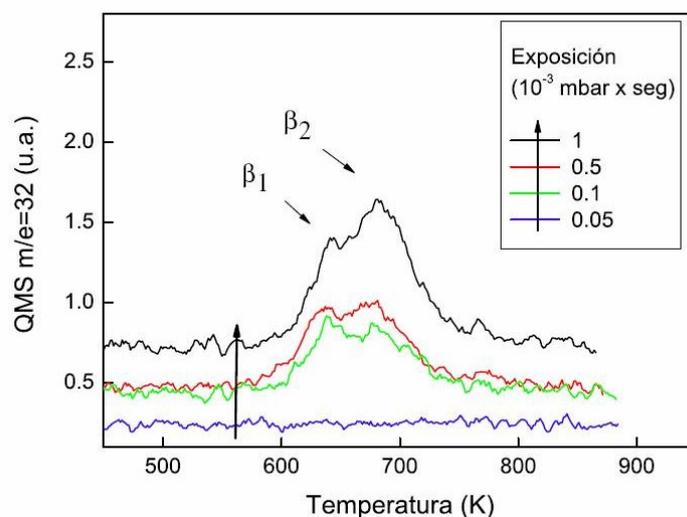


Figura 8.1: Imagen LEED de la superficie limpia de Pt(100) en la fase hex reconstruida. La energía del haz incidente para el patrón de difracción mostrado es  $90 \text{ eV}$ .

2.3.4; el eje  $y$  ( $\Delta\phi$ ) en los gráficos de medida de la función trabajo de esta y las siguientes secciones, representa los valores de la diferencia entre la función trabajo de la superficie catalítica ( $\Delta\phi_A$ , con A la superficie) y el electrodo de Au de la sonda de Kelvin ( $\Delta\phi_B$ , con B la sonda). Dado que la medida no es absoluta, se señala en todos los casos con líneas punteadas el valor de referencia fijado con la superficie limpia ( $\Delta\phi = 0$ ).



(a)



(b)

Figura 8.2: Experimentos para evaluar la actividad de la superficie de  $\text{Pt}(100)$  preparada. (a) Evolución de la función trabajo en un ciclo de calentamiento-enfriamiento con  $p_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  y velocidad de incremento de  $T$ ,  $r = 0,5 \text{ K s}^{-1}$ . (b) Espectro TPD mostrando la presencia de los estados  $\beta_1$  y  $\beta_2$  para  $\text{O}_2$  preadsorbido sobre la superficie a  $T = 573 \text{ K}$ ; rampa aplicada  $r = 10 \text{ K s}^{-1}$  y tiempos de exposición en orden creciente señalados con flechas.

Los resultados mostrados en la fig. 8.2(a) guardan un excelente acuerdo con aquellos presentados por Norton y col. para el mismo sistema, se observa la aparición de las transiciones de fase antes descritas en la estructura superficial del platino. El aumento inicial de la función trabajo con la temperatura evidencia el carácter de proceso activado que tiene la adsorción de  $\text{O}_2$ ; el cambio en la pendiente y la abrupta disminución posterior, se deben a las transiciones de fase que sufre la superficie de Pt(100).

Los espectros de desorción (TPD) de la figura 8.2(b) presentan, en coincidencia notable también con los trabajos de Norton y col., los estados  $\beta_1 + \beta_2$  superpuestos a  $\approx 650$  y  $700\text{ K}$  respectivamente, que aparecen con menor población relativa a medida que la exposición disminuye.

Habiendo constatado de este modo la integridad y actividad del monocristal, procedemos entonces a estudiar la reacción de oxidación de amoníaco.

## 8.3. Experimentos TPR y Kelvin para $\text{NH}_3 + \text{O}_2$

### 8.3.1. Productos de reacción

Estudiamos la reacción en el rango de temperaturas menores a  $700\text{ K}$  donde la ruta preferida es aquella que genera como productos  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , utilizando presiones parciales de los reactivos  $p_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-6}\text{ mbar}$  y  $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ , i.e., relación de reactivos (1 : 2). En la figura 8.3 se observa la evolución de la velocidad de desorción del producto de la reacción ( $\text{N}_2$ ) con la temperatura.

La señal QMS  $m/e = 28$  que se utiliza para monitorear la producción de  $\text{N}_2$ , es también la relación masa correspondiente al monóxido de carbono. Para descartar cualquier contribución debida a CO generado por reacción del oxígeno en los filamentos dentro de la cámara, presentamos también en la figura 8.3 experimentos TPR realizados en ausencia de  $\text{NH}_3$ .

La figura 8.4 muestra el ciclo de histéresis observado en la velocidad de producción de  $\text{N}_2$  y en la función trabajo de la superficie cuando el cristal se somete a un aumento/descenso de la temperatura en una atmósfera de  $\text{NH}_3/\text{O}_2$  y la relación ( $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ ) se fija en (1 : 1). Notar que se conservan los mismos dos picos TPR en la rama de calentamiento que aparecían en la figura 8.3 para una relación de presiones diferente (1 : 2).

En la rama de calentamiento del espectro TPR de la fig. 8.4(b) se observa un pico angosto a  $\approx 400\text{ K}$ . Picos similares alrededor de  $400\text{ K}$  han sido encontrados en otras reacciones catalíticas sobre Pt(100), como  $\text{NO} + \text{CO}$ ,  $\text{NO} + \text{H}_2$  y  $\text{NO} + \text{NH}_3$ ; a este fenómeno se lo conoce como "explosión superficial" [92, 93, 47, 45] (cf. cap. 4). Luego de un máximo relativo a  $470\text{ K}$  la velocidad decrece monótonamente con excepción de un pequeño hombro a  $550\text{ K}$ . El ciclo de histéresis encontrado está conectado con la transición de fase  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ . La rama de calentamiento con su elevada actividad puede relacionarse con una fase mixta  $1 \times 1/\text{hex}$  mientras que la rama de enfriamiento de baja actividad está asociada a una superficie totalmente hex reconstruida. La gran diferencia en actividad catalítica es esperable si se considera el diferente coeficiente de sticking del oxígeno para ambas superficies; 0,1 en la fase  $1 \times 1$  y sólo  $\approx 10^{-3}$  en la fase hex [50].

Los experimentos de medida de la función trabajo de la superficie ( $\Delta\phi$ ) se muestran en la figura 8.4(a). La ignición de la reacción en la rama de temperatura ascendente está

asociada a un descenso de  $\Delta\phi$  de  $\approx 400 \text{ meV}$  y el plateau en  $\Delta\phi$ , que se alcanza cuando  $T > 550 \text{ K}$ , puede asociarse con una superficie casi limpia de  $\text{Pt}(100)$ -hex. La marcada disminución de  $\Delta\phi$  en la rama descendente por debajo de  $T = 450 \text{ K}$  puede atribuirse a la adsorción amoníaco. El experimento en el que se detiene la rampa inmediatamente luego del abrupto descenso y luego se reinicia, revela que las especies causantes del descenso en  $\Delta\phi$  permanecen en la superficie y *no son removidas a menos que la temperatura supere el valor de 450 K*.

Una característica sorprendente de los experimentos con la sonda de Kelvin de la fig. 8.4(a), es que  $\Delta\phi$  nunca sobrepasa el nivel de la superficie hex limpia. La adsorción de oxígeno puede provocar un aumento de  $\Delta\phi$  de hasta  $600 \text{ meV}$ , mientras que el amoníaco adsorbido tiene un reconocido efecto de disminución en  $\Delta\phi$ . Aparentemente, la contribución de las especies intermediarias de la disociación ( $\text{NH}_x$ ,  $x = 0, 1, 2$ ) compensan el efecto del oxígeno adsorbido. Surgen entonces dos interrogantes, ¿Cómo cambia  $\Delta\phi$  con la adsorción de  $\text{NH}_3$  al aumentar la temperatura? ¿Cuál es el efecto del oxígeno coadsorbido?

Para responder estas preguntas realizamos experimentos en diferentes condiciones. En la figura 8.5 se muestra la evolución de  $\Delta\phi$  para distintas  $p_{\text{NH}_3}$  en ausencia de oxígeno. A la mínima temperatura investigada, el descenso de  $\Delta\phi$  es de  $\approx 0,7 \text{ eV}$  por debajo del nivel de la superficie limpia. Resulta evidente el aumento de  $\Delta\phi$  debido a la desorción de alguna cantidad de  $\text{NH}_3$  cuando se incrementa la temperatura, pero es notable también,

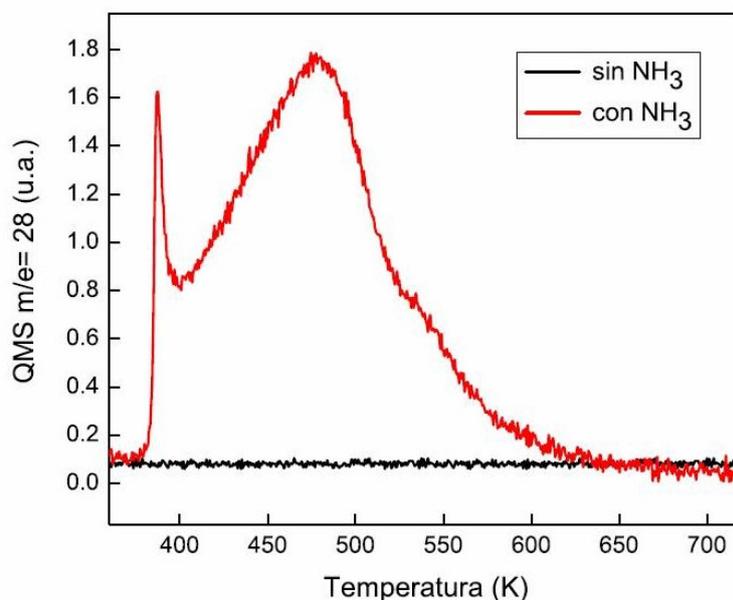


Figura 8.3: Experimentos TPR para determinar la reactividad de la superficie en la ruta que genera  $\text{N}_2$  como producto principal. Las trazas muestran experimentos en presencia y ausencia de  $\text{NH}_3$  para descartar contribución de  $\text{CO}$  en  $m/e = 28$ .  $p_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  y  $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ , i.e., relación  $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2} = (1 : 2)$ , rampa aplicada  $r = 1 \text{ K s}^{-1}$ .

la ausencia de la marcada disminución a  $\approx 400 \text{ K}$  que se observaba en la fig. 8.4.

Cuando se realizan experimentos incrementando  $p_{\text{O}_2}$  para un valor fijo de  $p_{\text{NH}_3}$ , se puede ver que existe un valor umbral a partir del cual aparece alguna actividad catalítica, la figura 8.6 ilustra esto por medio de experimentos TPR y de función trabajo. La aparición del pico a  $\approx 400 \text{ K}$  en TPR junto con el marcado descenso en  $\Delta\phi$  de  $\approx 1 \text{ eV}$  permite inferir que las especies responsables deben ser fragmentos de la disociación de  $\text{NH}_3$  sobre la superficie. Otra conclusión a la que se puede llegar, es que el anterior proceso (i.e., la disociación del  $\text{NH}_3$ ) está facilitado por la presencia de una cierta cantidad de oxígeno coadsorbido dado que, en los experimentos con  $p_{\text{O}_2} = 0$  de la fig. 8.5, se observaba solamente un incremento monótono de  $\Delta\phi$ .

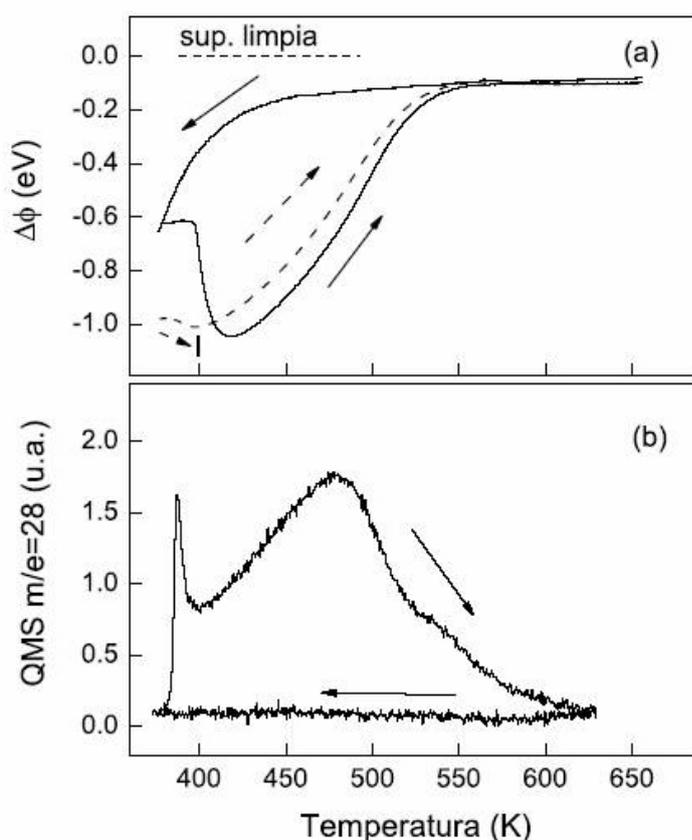


Figura 8.4: (a) Medida de la función trabajo ( $\Delta\phi$ ) con la sonda de Kelvin. Se muestra también con línea a trazos ( $-\rightarrow$ ) el resultado de detener la rampa ascendente en el valor mínimo, y reiniciar el ciclo. (b) Espectro TPR. Las flechas indican el sentido de cambio de la temperatura que se cicla entre  $350 < T < 700 \text{ K}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  y  $p_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , i.e., relación (1 : 1). Rampa aplicada ascendente  $r = 1 \text{ K s}^{-1}$ . Adaptado de ref. [79].

### 8.3.2. Experimentos Kelvin y TPR: régimen no-estacionario

Con el objetivo de caracterizar el comportamiento dinámico del sistema en el espacio de los parámetros, realizamos de medida de  $\Delta\phi$  y de TPR para distintas relaciones ( $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ ). En la figura 8.6 de la sección anterior, se podía advertir un incremento en la actividad catalítica a medida que la mezcla de reactivos se hacía más rica en  $\text{O}_2$ . Con esto último en mente, exploramos relaciones del orden de (1 : 10). Los resultados revelaron la existencia de un comportamiento peculiar que se ilustra en la fig. 8.7. Para un rango intermedio de valores de la relación de los reactivos, la evolución con la temperatura de la velocidad de reacción y de la función trabajo de la superficie muestra, más que una variación monótona, un comportamiento *no-estacionario* que recuerda las oscilaciones discutidas en capítulos anteriores.

Investigamos la posibilidad de obtener el comportamiento oscilatorio descrito como una respuesta estable en el tiempo, deteniendo la rampa de temperatura en los valores de los parámetros adecuados según la fig. 8.7, i.e., relación de presiones  $\approx(1 : 8)$  y  $T \approx (410 - 480) \text{ K}$ . En todos los casos las oscilaciones se detienen luego de un corto transiente, por lo que se puede concluir que no constituyen para la reacción de  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  un estado estacionario estable.

Con el objetivo de obtener imágenes de la evolución temporal de la superficie, para el rango de parámetros en donde se observa este comportamiento no-estacionario, realizamos experimentos de medida de función trabajo con resolución espacial a través de la microscopía PEEM.

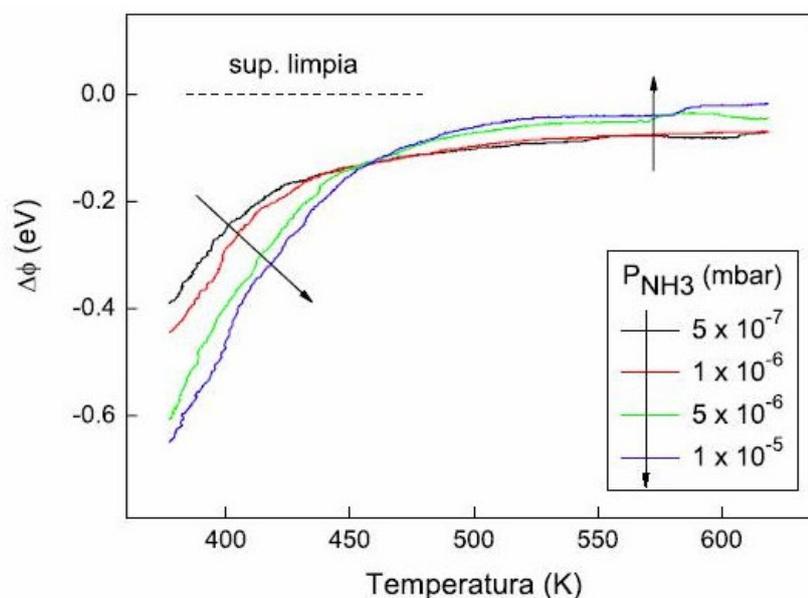


Figura 8.5: Efecto del aumento de  $p_{\text{NH}_3}$  sobre la evolución de la función trabajo con la temperatura en ausencia de  $\text{O}_2$ . Con flechas se indica la dirección de incremento de  $p_{\text{NH}_3}$ . Rampa ascendente aplicada  $r = 1 \text{ K s}^{-1}$ . Adaptado de ref. [79].

## 8.4. Experimentos PEEM para $\text{NH}_3 + \text{O}_2$

### 8.4.1. Frentes de Reacción y Transiciones Homogéneas

Las imágenes de la superficie que presentaremos en esta sección, fueron obtenidas mediante Microscopía de Emisión de Fotoelectrones (PEEM) durante ciclos de incremento/disminución de la temperatura, para el rango de presiones parciales donde el com-

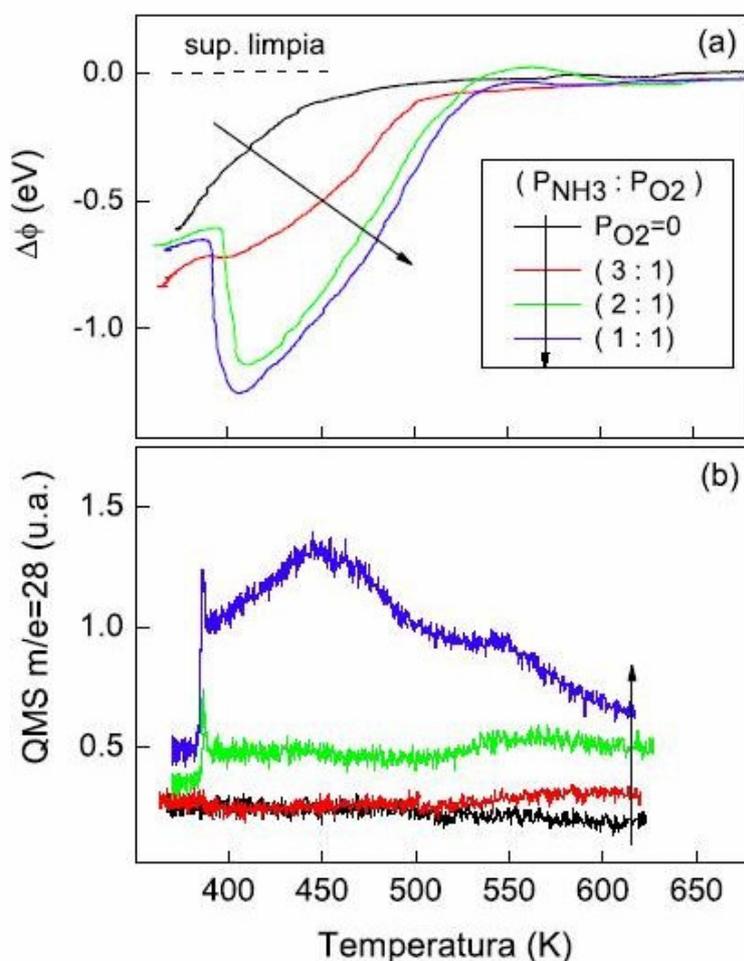


Figura 8.6: Efecto del aumento de  $p_{\text{O}_2}$  con  $p_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-5}$  mbar fija. (a) Experimentos de medida de  $\Delta\phi$ . (b) Espectros TPR. La dirección de incremento de  $p_{\text{O}_2}$  se indica con flechas. Rampa ascendente aplicada  $r = 1 \text{ K s}^{-1}$ .

portamiento no-estacionario fue encontrado, i.e.,  $(\text{NH}_3 : \text{O}_2) \approx (1 : 8)$ . En las imágenes PEEM los tonos brillantes (oscuros) significan alto (bajo) rendimiento de emisión de fotoelectrones, i.e., menor (mayor)  $\Delta\phi$ . Aunque no es fácil una asignación cuantitativa del valor de la función trabajo basada solamente en el análisis de las imágenes obtenidas, la microscopía PEEM combinada con algún método cuantitativo como la sonda de Kelvin brinda valiosa información acerca del estado de la superficie en condiciones de reacción (i.e., presiones totales de hasta  $5 \times 10^{-4}$  mbar dependiendo de la conductividad de los gases en la cámara).

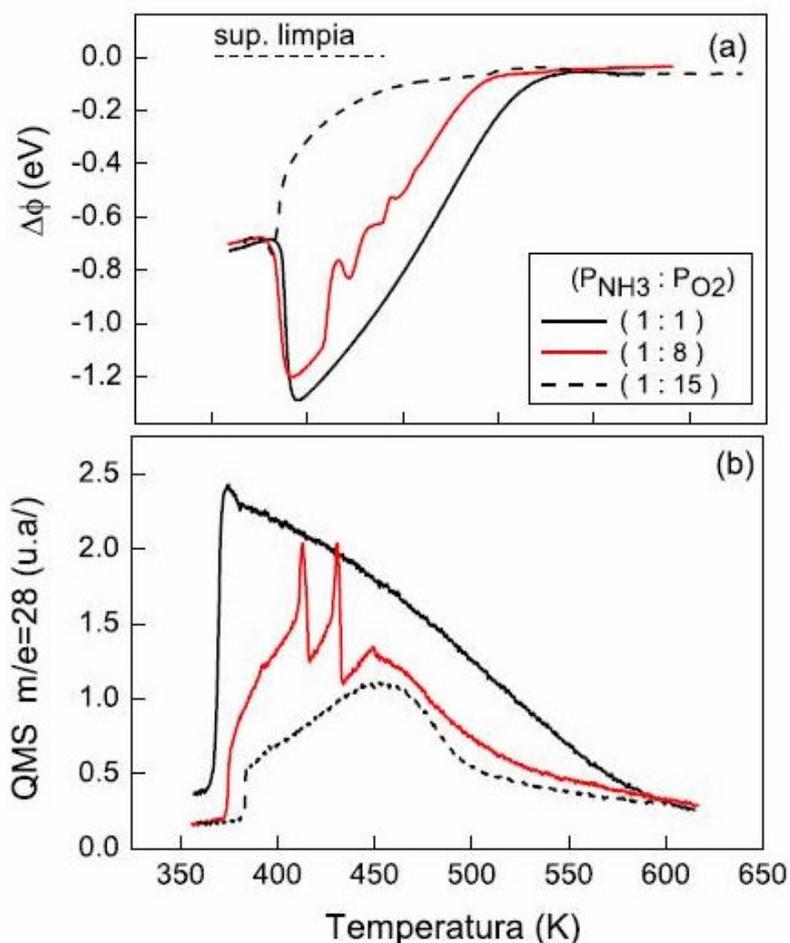


Figura 8.7: (a) Medidas de  $\Delta\phi$  y (b) espectros de TPR para distintas relaciones de  $(\text{NH}_3 : \text{O}_2)$ . Se muestra la rama de temperaturas ascendentes entre  $350 < T < 600$  K. Las presiones parciales de  $\text{O}_2$  según las leyendas para  $p_{\text{NH}_3} = 3 \times 10^{-6}$  mbar constante. Rampa de temperaturas como en 8.6. Adaptado de ref. [79].

La evolución del sistema durante un ciclo de calentamiento se puede resumir como sigue. El estado inicial es una superficie gris a  $T = 340 \text{ K}$ , en el estado hex, que a medida que  $T$  aumenta comienza a tornarse cada vez menos opaca; este cambio está asociado con la adsorción de  $\text{NH}_3$  que disminuye el valor de  $\Delta\phi$ . Cuando se alcanza una temperatura de  $\approx 380 \text{ K}$  ocurre una transición homogénea ( $TH$ ) que torna la superficie *muy* brillante. Esto puede ser directamente relacionado con la disminución abrupta de  $\Delta\phi$  de la fig. 8.7. Luego de la transición  $TH$  la superficie se va oscureciendo gradualmente, los experimentos de medida de función trabajo también reflejan esto como un aumento gradual cuando  $T > 380 \text{ K}$ .

Entre  $410 \text{ K}$  y  $480 \text{ K}$  ocurren dos transiciones de fase que transforman la superficie desde el gris oscuro resultante del final de  $TH$ , este comportamiento corresponde a los valores de los parámetros del régimen de variación no-estacionaria de los experimentos de TPR y Kelvin discutidos en la sección anterior. A  $T = 410 \text{ K}$  comienzan a nuclearse pequeñas islas negras en toda la superficie, que crecen hasta que los frentes transforman toda el área y la dejan en un estado oscuro homogéneo; a esta transición la denominamos *Frente de reacción I (FRI)* y puede observarse una secuencia de imágenes tomadas durante este proceso en la fig. 8.8(a).

En la superficie oscura homogénea luego de completada la transición  $FRI$ , se observa a  $T = 450 \text{ K}$ , la nucleación de islas grises en un entorno negro. Las islas crecen en este proceso que denominaremos *Frente de reacción II (FRII)* hasta que toman toda el área del catalizador de Pt(100). En la fig. 8.8(b) mostramos una secuencia de imágenes PEEM donde aparece la transición  $FRII$ .

La última etapa de la evolución dinámica del sistema con el aumento de la temperatura ocurre cuando  $T = 480 \text{ K}$ . En el entorno gris oscuro resultante del final de la transición  $FRII$ , comienzan a nuclearse islas oscuras que crecen y generan frentes que, eventualmente, transforman toda la superficie del catalizador en una fase oscura presumiblemente rica en oxígeno (aumento de  $\Delta\phi$ ). La velocidad de propagación pudo estimarse en  $\approx 0,5 \mu\text{ms}^{-1}$ , y a esta transición la denominaremos *Frente de reacción III (FRIII)*. Ni la función trabajo ni el espectro TPR muestran características notables durante la transición  $FRIII$ , sólo presentan un aumento y descenso monótono, respectivamente; en la fig. 8.8(c) presentamos una secuencia de imágenes PEEM para este proceso.

Todas las transiciones arriba discutidas se observan únicamente durante la rama de calentamiento de la rampa de temperatura. De modo notable, cuando se fija una rampa muy lenta ( $< 0,5 \text{ Ks}^{-1}$ ) solamente las transiciones  $TH$  y  $FRIII$  siguen apareciendo, i.e., la ocurrencia de las transiciones  $FRI$  y  $FRII$  es extremadamente dependiente de la rampa de temperatura aplicada. Discutiremos más adelante los posibles motivos para este comportamiento peculiar.

Las temperaturas de las transiciones no varían significativamente para valores de la relación de presiones dentro del rango (1 : 8) donde las variaciones no-estacionarias fueron detectadas y para el que se muestran las imágenes PEEM en la figura 8.8

### 8.4.2. Diagrama de fases

Realizamos una serie de experimentos PEEM con el objetivo de sistematizar el comportamiento observado para distintas relaciones de presiones parciales de los reactivos y

presiones totales. El resultado de estos estudios realizados utilizando las mismas rampas de temperatura que en la sec. 8.4.1, se muestran en el diagrama de fases de la fig. 8.9.

Se encontraron tres comportamientos bien diferenciados.

- (a) Cambios homogéneos en el brillo cuando hay un fuerte exceso de oxígeno.
- (b) Régimen con cuatro transiciones descrito en la sección anterior para relaciones ( $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ ) entre (1 : 6) y (1 : 9).
- (c) Cuando la relación se encuentra entre (1 : 1) y (1 : 5), sólo observamos la transición homogénea ( $TH$ ) a  $\approx 400 \text{ K}$ .

Los tres regímenes corresponden a tres evoluciones distintas de la función trabajo y de la señal QMS 28 en los experimentos TPR de las fig. 8.7(a) y (b). El diagrama muestra que

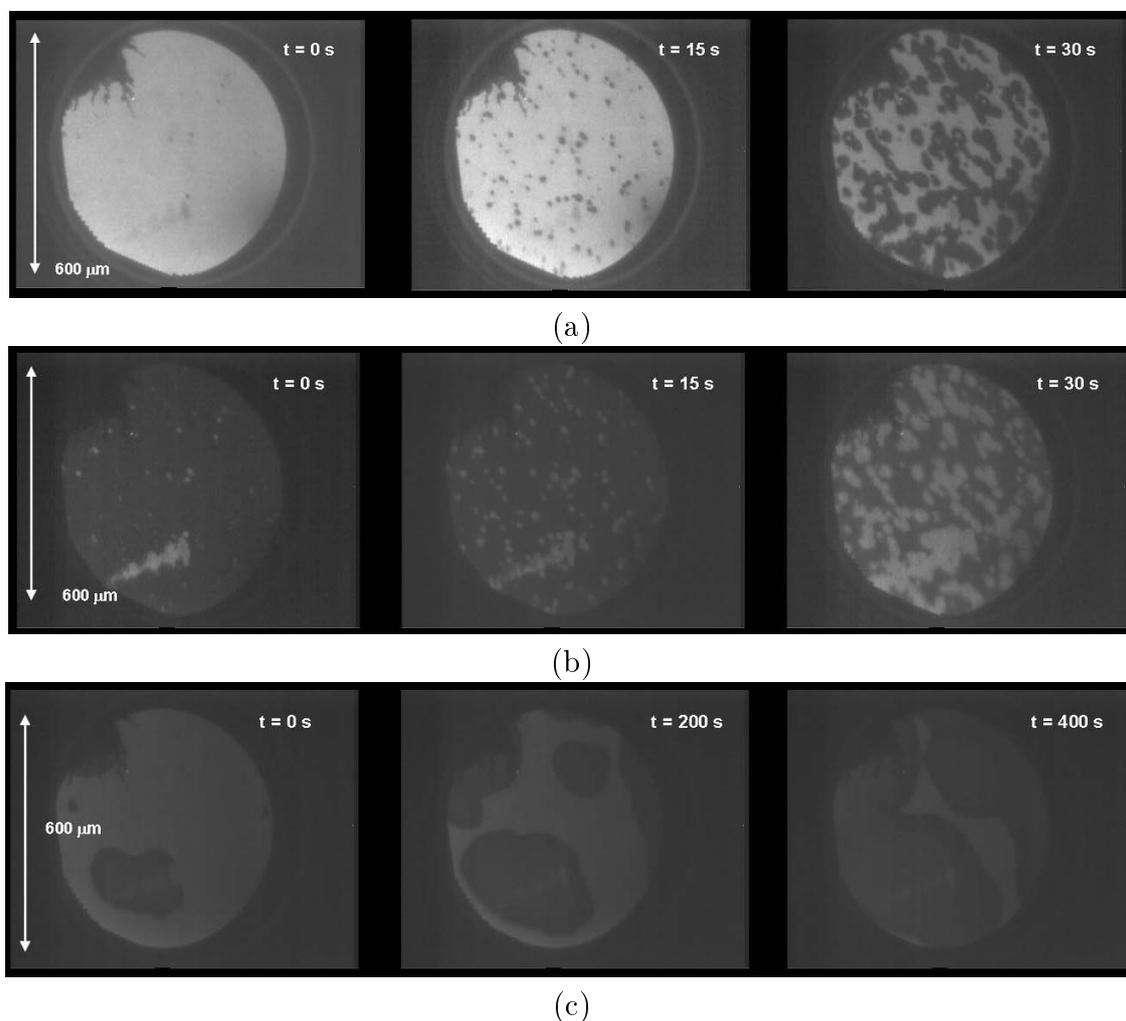


Figura 8.8: Experimentos de PEEM para las transiciones observadas al aplicar rampas de temperatura ascendentes de velocidad  $r = 1 \text{ K s}^{-1}$  en (a) y (b); y  $T = 480 \text{ K}$  fija en (c). El resto de las condiciones idénticas a las de la fig. 8.7. (a) Frente de reacción I,  $T = 410 \text{ K}$ ,  $t = 0, 15, 30 \text{ s}$ . (b) Frente de reacción II,  $T = 450 \text{ K}$ ,  $t = 0, 15, 30 \text{ s}$ . (c) Frente de reacción III,  $T = 480 \text{ K}$ ,  $t = 0, 200, 400 \text{ s}$ . El ancho de la imagen mostrada es  $600 \mu\text{m}$ . La mancha oscura en el extremo superior izquierdo de todas las imágenes se debe a un defecto en la pantalla de fósforo del microscopio. Adaptado de ref. [79].

las transiciones que sufre el sistema no sólo están controladas por la relación de presiones, sino que también son función de la presión total en la cámara. Con el aumento de la presión total, las transiciones vía frentes (*RFI*, *RFII* y *RFIII*) desaparecen.

## 8.5. Discusión

La reacción estudiada guarda un gran número de similitudes con la familia de reacciones de NO con H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> sobre la superficie de Pt(100). La ignición se inicia cuando comienza la disociación de NO a  $\approx 400\text{ K}$ . En ambas reacciones de reducción de NO, se observa un marcado descenso de  $\Delta\phi$  al aumentar la temperatura hasta valores cercanos a  $400\text{ K}$ .

En la reacción de NO + NH<sub>3</sub> sobre Pt(100), medidas de PEEM revelaron transformaciones cíclicas en la superficie a través de diferentes frentes de reacción y una transición homogénea. La superficie exhibía (como se discutió en el cap. 5) tres niveles de contraste, oscuro, gris y brillante; que podían asociarse con superficies NO/O-1×1, limpia-hex y NH<sub>x</sub>/H respectivamente. Una gran diferencia con el sistema NO + O<sub>2</sub> es que el amoníaco

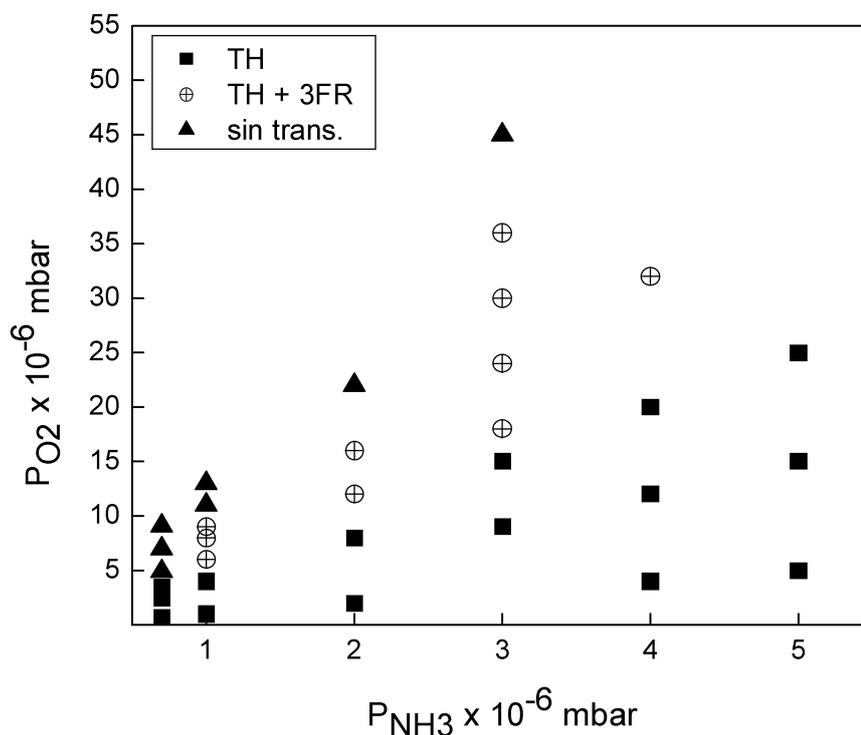


Figura 8.9: Diagrama de fases donde se representan en el espacio de las presiones parciales de los reactivos, los distintos comportamientos dinámicos encontrados. A  $p_{\text{O}_2}$  altas, sólo se observan cambios homogéneos sin transiciones ( $\blacktriangle$ ), en el rango de  $(p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}) \approx (1 : 8)$ , las 3 transiciones vía frentes (FR) más una TH ( $\oplus$ ); y finalmente a valores menores que  $(1 : 5)$ , sólo una TH ( $\blacksquare$ ). Rampa de temperatura fija en el mismo valor que en las fig. 8.7. Adaptado de ref. [79].

no puede comenzar la reconstrucción superficial  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ . A presiones suficientemente altas, el oxígeno puede iniciar este proceso, pero un posible mecanismo adicional presente en nuestro sistema podría involucrar el efecto adicional de estabilización de los productos de la disociación del amoníaco.

El papel principal del paso de disociación autocatalítica del NO sobre la superficie de Pt(100) para la aparición de oscilaciones cinéticas fue demostrado en diferentes trabajos experimentales y teóricos [17], por lo que la ausencia de este reactivo en nuestro sistema constituye una diferencia fundamental con las reacciones arriba discutidas. Aunque la desorción de NO no fue detectada en el rango de temperaturas que estudiamos (cf. fig. 8.3), esto no permite asegurar que no se encuentre en alguna medida sobre la superficie y se descomponga antes de desorberse, como proponen King y col. en su análisis del sistema de reacción [86]. Reacciones secundarias entre el amoníaco y el NO quimisorbido pueden tener un papel importante en la explicación del comportamiento no-estacionario observado en los experimentos TPR y de medida de  $\Delta\phi$ .

Hasta ahora no se habían observado frentes de reacción para la oxidación de amoníaco sobre superficies de Pt(533) y Pt(443)[46], esto sugiere que la transición de fase resulta esencial para la ocurrencia de las transiciones que observamos. Mas aun, medidas de las velocidades de reacción para estos sistemas no produjeron ningún tipo de transiente oscilatorio como el que observamos en Pt(100), y cuya existencia está aparentemente ligada a la presencia de los frentes que observamos en los experimentos PEEM. Similarmente a otras reacciones sobre Pt(100) con comportamientos no lineales, podemos asumir que en este caso la transición de fase esta asociada con una activación/desactivación de la superficie, que brinda así una posible explicación para las variaciones observadas en la velocidad de reacción.

Un punto crucial que aun permanece sin explicación es por qué las transiciones *RFI* y *RFII* desaparecen al disminuir la velocidad de la rampa de temperatura. La transición de fase  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$  y también la formación de intermediarios adsorbidos como  $\text{NH}_x$  o NO son procesos lentos, y por lo tanto, dependiendo de las diferentes velocidades de calentamiento pueden alcanzarse diferentes concentraciones superficiales. Si se asume que para la nucleación de los frentes de reacción debe generarse un estado metaestable en el cual, una de las especies intermediarias/fases no esté en equilibrio, entonces son necesarias velocidades altas de la variación de temperatura. Así, podemos racionalizar en parte las observaciones antes descritas por las que, las rampas lentas provocaban la desaparición de las transiciones por frentes.

Para la interpretación de las observaciones PEEM, podemos utilizar algunas premisas del análisis de la reacción de  $\text{NO} + \text{NH}_3$ , i.e., las áreas oscuras predominantemente ocupadas por oxígeno adsorbido y las brillantes por fragmentos de la disociación de amoníaco. Para las zonas grises no pueden hacerse asignaciones definitivas, porque las zonas hex reconstruidas y zonas con contribuciones de oxígeno (aumento de  $\Delta\phi$ ) y amoníaco (disminución de  $\Delta\phi$ ) podrían tener niveles similares. Comparando la traza PEEM con los experimentos Kelvin y TPR resulta evidente que la zona ocupada por  $\text{NH}_x$  (área brillante) es altamente reactiva. El área negra en PEEM es menos activa.

De acuerdo a cálculos DFT de Offermans y col. [94, 95], y experimentos realizados por Imbihl y col. [46, 90], el oxígeno adsorbido sobre una superficie promueve la disociación de  $\text{NH}_3$ . Este resultado fue corroborado en los presentes estudios para Pt(100).

## 8.6. Conclusiones

La reacción de  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  fue estudiada sobre Pt(100) con métodos integrales como QMS y sonda de Kelvin y con PEEM como método con resolución espacial. Hallamos que la velocidad de reacción, la estructura de la superficie y los valores de los cubrimientos sufren un marcado efecto de histéresis al realizar una variación cíclica de la temperatura. De modo notable, la reacción parece estabilizar la fase  $1 \times 1$  a través de la formación de intermediarios  $\text{NH}_x$ .

Una transición de fase homogénea y tres transiciones por frentes de reacción fueron observadas durante la rampa de incremento de la temperatura, cuando la relación ( $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ ) se mantuvo entre los valores (1 : 6) y (1 : 9). Los frentes de reacción vienen acompañados por una variación no-estacionaria de la velocidad de producción de  $\text{N}_2$  y de la función trabajo. Dos de las transiciones por frentes se desvanecen si el valor de la rampa de temperatura se mantiene suficientemente bajo. Este comportamiento se relacionó con la presencia de NO sobre la superficie en diferentes concentraciones que son función a su vez, de la velocidad utilizada para el incremento de temperatura.

Para un estudio detallado del mecanismo y una identificación más precisa de los intermediarios es necesaria la realización de medidas espectroscópicas in situ.



## Parte IV

### Parte Final

[CONCLUSIONES, APÉNDICE MATEMÁTICO, LISTA DE  
ABREVIATURAS, PUBLICACIONES INCLUIDAS EN LA TESIS,  
BIBLIOGRAFÍA E ÍNDICE ALFABÉTICO]



# Capítulo 9

## Conclusiones Generales

La reacción de  $\text{NO} + \text{NH}_3$  sobre  $\text{Pt}(100)$ , como otras reacciones catalíticas heterogéneas sobre superficies monocristalinas, muestran la formación de estructuras temporal y espacialmente ordenadas que parecen contradecir el Segundo Principio de la Termodinámica, ya que todo proceso espontáneo debería estar asociado a un aumento de entropía. La contradicción es aparente pues dicho principio se aplica a sistemas aislados, mientras que estas reacciones se producen en sistemas abiertos, con un flujo constante de materia y energía que los lleva lejos del equilibrio termodinámico. A estas estructuras se las denomina estructuras disipativas debido al trabajo de I. Prigogine.

Los estudios experimentales, mediante espectrometría de masas, medidas de función trabajo locales y globales y LEED, de la reacción de  $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  sobre un monocristal de  $\text{Pt}(100)$  a presiones de UAV ( $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ), temperaturas entre  $300 - 750 \text{ K}$ , y condiciones de flujo constante revelan la presencia de oscilaciones cinéticas asociadas a transformaciones periódicas de la estructura superficial así como la formación de *islas* y propagación de *ondas químicas* sobre dichas superficies.

En la parte II del presente trabajo de tesis, formulamos diferentes modelos que son aplicables a fenómenos observados a distintas escalas espaciales, comenzando con el rango de las escalas mesoscópicas ( $\mu\text{m}$ ), para pasar a las macroscópicas ( $1 \times 10^2 \mu\text{m}$ ) y finalmente descender a las microscópicas ( $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ ). El objetivo fue establecer, en primer lugar una relación entre estos modelos al pasar de una escala a otra, sobre la base de la información experimental y de los distintos pasos elementales que involucra la reacción (adsorción, desorción, reacción superficial, transformaciones estructurales inducidas por el adsorbato); y, en segundo lugar, analizar el efecto de estos pasos elementales en los resultados *observados* en esa escala.

En el rango mesoscópico, comenzamos estableciendo un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que dieran cuenta de la cinética de todo el proceso dentro de la celda de trabajo donde vale la hipótesis de campo medio. En dicha celda se describió al sistema a través de un número limitado de variables que determinaban, o bien el porcentaje de superficie que tienen las dos fases ( $\theta_{1 \times 1}$  y  $\theta_{\text{hex}} = 1 - \theta_{1 \times 1}$ ), o bien la fracción de sitios ocupados por las distintas especies sobre cada fase ( $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$ ,  $\theta_{\text{NH}_3}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{O}}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{N}}^{1 \times 1}$ ,  $\theta_{\text{H}}^{1 \times 1}$ ). Tomando en cuenta los pasos elementales antes mencionados, la evolución temporal de dichas variables viene dada por un sistema de siete ecuaciones diferenciales acopladas (el mecanismo LFI). La solución numérica de dicho sistema permitió comprobar que este

modelo describía las oscilaciones experimentales en el rango de temperaturas observado (siendo la temperatura el parámetro de orden). Posteriormente se pudo reducir el número de variables independientes (reducción adiabática), encontrándose así una versión simplificada del modelo, en la que la evolución temporal es gobernada por el cubrimiento de tres especies ( $\theta_{1\times 1}$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{1\times 1}$ ,  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}$ ). Así, pudimos realizar un tratamiento analítico y estudiar el comportamiento del sistema de reacción, dando una descripción cualitativa sobre la producción de oscilaciones temporales. Con este modelo simplificado se encontraron, como en el sistema real, estados estacionarios y oscilaciones cinéticas de acuerdo al rango de temperaturas y presiones explorado. Entre 400 y 420 K, se reprodujeron los picos observados experimentalmente para la velocidad reacción (dados por la señal  $m/e = 28$  del  $\text{N}_2$  en experimentos TPR). De la misma manera se encontraron tanto la cinética de las oscilaciones, como las transiciones de fase  $1\times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$  en la superficie de Pt(100), para el rango de temperaturas entre 420 y 445 K.

Para pasar a la escala macroscópica, acoplamos difusionalmente (de forma Fickeana y no Fickeana) un conjunto de celdas como las descritas en la aproximación mesoscópica. En este caso, a diferencia del anterior, no fue posible reducir el número de variables del sistema, pero se encontró que la solución numérica de las ecuaciones de reacción-difusión reproducen las más importantes características espaciotemporales observadas experimentalmente. Se reprodujeron tanto los patrones correspondientes a oscilaciones periódicas globales, características de las transiciones  $1\times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ , como los frentes asociados a la formación de islas.

Finalmente, para estudiar el sistema en la escala microscópica, se debió pasar de los modelos continuos (ecuaciones diferenciales, meso-macroscópicas) a uno discreto, que identificara cada una de las especies sobre cada sitio del sustrato (procesos Markovianos y métodos Monte Carlo). En este caso, al igual que en el mesoscópico, se pudieron caracterizar distintos comportamientos de acuerdo al rango de temperaturas utilizadas, desde oscilaciones y transiciones de fase  $1\times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ , a regímenes no sincronizados y de envenenamiento de la superficie.

El desarrollo de los distintos modelos presentados, no sólo permitió explicar algunos de los resultados más relevantes observados experimentalmente, sino que a su vez dio origen a nuevos interrogantes en el campo de la catálisis heterogénea para reacciones similares a las de NO con  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$  sobre la superficie de Pt(100). Dentro de los más importantes figuran el papel que desempeñan la reconstrucción superficial inducida por los adsorbatos (activación-desactivación del catalizador)  $1\times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$  en las transiciones observadas (oscilaciones, ondas químicas, etc.), y el efecto de los distintos intermediarios de reacción sobre el proceso catalítico ( $\text{NH}_x$ , O, etc.). Con el objetivo de dilucidar algunos de estos interrogantes, presentamos en la parte III una serie de experimentos sobre la oxidación de  $\text{NH}_3$  sobre Pt(100) y comparamos nuestros resultados con otros obtenidos por Imbihl y col. [46, 90] al practicar la misma reacción sobre diferentes superficies monocristalinas tipo "stepped" como Pt(533) y Pt(443), en las que no se observan transiciones de fase.

Encontramos por primera vez en este sistema de reacción, patrones espaciotemporales al aplicar una variación lineal de la temperatura y mantener presiones parciales de los reactivos fijas en una relación siempre rica en  $\text{O}_2$ . Estos resultados se relacionan con dos factores; en primer lugar, con la posible aparición de especies intermediarias NO adsor-

bidas sobre la superficie más allá de un cubrimiento umbral dado, y en segundo lugar, con la influencia de los fragmentos de la disociación incompleta del amoníaco sobre la estabilización de la fase  $1 \times 1$ . Este efecto también constituye un resultado reportado por primera vez en el presente trabajo de tesis.

Los experimentos permitieron constatar la hipótesis utilizada en las simulaciones Monte Carlo realizadas en la parte II, i.e., el efecto acelerador del oxígeno coadsorbido sobre la adsorción disociativa de  $\text{NH}_3$ .

El presente trabajo de tesis ha abierto la puerta a diferentes emprendimientos futuros. Desde el punto de vista teórico, los resultados servirán como punto de partida en la búsqueda de una única ecuación maestra (master equation) que describa globalmente al sistema, y de la cuál, los tres modelos presentados aquí resulten aproximaciones obtenidas a distintas escalas. Resulta prometedor también el estudio del efecto de mecanismos de acoplamiento global (i.e., gas global coupling) en los patrones espaciotemporales observados al realizar simulaciones 1-D [33].

En cuanto a los experimentos, los resultados obtenidos podrán enriquecerse con medidas espectroscópicas in situ, que permitan identificar claramente la presencia y concentración de cada uno de los intermediarios de la reacción (i.e., experimentos MEM, LEEM y  $\mu\text{XPS}$ ). Otro aspecto interesante en el que se trabaja actualmente es el de las reacciones catalíticas realizadas sobre superficies de Pt donde se ha depositado algún promotor como K o Na. Estos sistemas han demostrado poseer una gran riqueza en cuanto a los comportamientos dinámicos inducidos por la presencia de un metal alcalino [96, 97]. En ambos aspectos actualmente se continúan realizando esfuerzos conjuntos tanto en La Plata como en Hannover.



# Apéndice A

## Apéndice Matemático

### A.1. Breves notas sobre generadores de números pseudoaleatorios

Generar verdaderos números aleatorios es en general una tarea tan indeseable como carente de practicidad. A continuación y en forma abreviada (para más detalles ver ref. [98, 99]), detallaremos las propiedades teóricas que deben tener dichos generadores para que sus salidas se comporten, a priori, como secuencias de verdaderos números aleatorios de acuerdo a una definición precisa. Describiremos algunos generadores de números pseudoaleatorios distribuidos uniformemente y por último, mencionaremos un conjunto de monitoreos estadísticos de aleatoriedad a que pueden someterse dichos generadores.

Los generadores de números pseudo aleatorios tienen la gran ventaja de que las secuencias de números aleatorios pueden reproducirse exactamente, sin necesidad de tener que almacenarlos. Es suficiente con comenzar con la misma semilla, el primer número de la secuencia. También resultan de gran importancia para depurar programas de simulación, dado que es posible repetir las corridas, en caso de comportamientos anormales.

#### A.1.1. Propiedades de los Números Aleatorios

La mayoría de las definiciones de *aleatoriedad* involucran examinar secuencias más y más largas, buscando patrones o la ausencia de los mismos. Todos los generadores prácticos de *números aleatorios* producen sólo secuencias finitas que luego se repiten. Obviamente estas secuencias periódicas no son aleatorias. De manera que lo que en realidad se tienen son generadores de números pseudo aleatorios, de cuyas secuencias es necesario establecer cuán buenas resultan respecto a secuencias de *verdaderos* números aleatorios.

¿Cómo se puede establecer la bondad de una secuencia de números pseudo aleatorios digamos, distribuidos en el intervalo  $[0,1]$ ? Una forma es empleando las siguientes aproximaciones cualitativas:

*Condición 1.* Cuando se considera la secuencia de números como puntos sobre un segmento de recta de 0 a 1, quedan distribuidos en forma aproximadamente uniforme.

*Condición 2.* Cuando se consideran la secuencia de pares (disjuntos) como puntos en un cuadrado de lado 1 quedan distribuidos en forma aproximadamente uniforme.

⋮

*Condición n.* Cuando se consideran la secuencia de  $n$ -uplas (disjuntas) como puntos en un hipercubo  $n$ -dimensional de lado 1 quedan distribuidos en forma aproximadamente uniforme.

Desde un punto de vista práctico un generador es considerado suficientemente aleatorio cuando satisface estas  $n$  condiciones para  $n$  suficientemente grande respecto a las aplicaciones que se harán usando el mismo. Desafortunadamente el control empírico no es estadísticamente poderoso y resulta prohibitivo para  $n > 10$ .

Una definición alternativa de aleatoriedad es considerar que una secuencia es aleatoria si, informalmente, no se puede especificar un algoritmo que requiere menos bits que la secuencia misma. Por ejemplo la secuencia,

$$01010000001010011011\dots,$$

es aleatoria porque la forma más simple de describirla es simplemente su misma escritura. En cambio la secuencia,

$$010101010101010101\dots,$$

puede especificarse con un algoritmo muy corto. Si bien matemáticamente interesante, esta aproximación no sugiere cómo encontrar generadores de números aleatorios para un computadora real.

### A.1.2. Algunos generadores de números pseudo-aleatorios

Existen varias formas de generar números aparentemente aleatorios. Dentro de los que se pueden mencionar:

- (a) salida de dispositivos aparentemente aleatorios, e.g., tiradas de monedas, salidas de un contador de radiación cósmica, etc.;
- (b) tablas de números aleatorios;
- (c) medios del cuadrado y Fibonacci;
- (d) congruencia lineal;
- (e) recursión lineal *mod* 2;
- (f) híbridos o combinaciones.

Excepto el caso (a), los demás son en general el resultado de salidas de una computadora. Dado que toda computadora sólo tiene un número finito de estados, debe finalmente volver a un estado previo y a partir de allí, repetir el ciclo. Por lo tanto un criterio de bondad de un generador es la longitud de su ciclo.

Los dos primeros métodos fueron populares antes que surgieran las computadoras pero sus limitaciones son evidentes; para el caso (a) resulta imposible reproducir las secuencias de una salida (a menos que se la almacene) y para el caso (b) se aplican las restricciones lógicas de una tabla.

El método del medio cuadrado propuesto por von Neumann consistía en, a partir de una semilla (8234 por ejemplo), tomar su cuadrado (67798756 en este caso), y conservar el

mismo número de dígitos de la semilla correspondiente al centro de dicho cuadrado (7987 en el ejemplo). Se obtendría para este caso la secuencia 8234, 7987, 7921, 7422, 0860. Este método resulta estadísticamente pobre y totalmente limitado a una cuidadosa elección de la semilla, por lo que sólo se menciona más por su interés histórico que práctico.

Dados dos o más números, si se los suma y se toma el resto de la división por otro, llamado módulo, se obtiene la forma general conocida como aditiva congruencial. La notación  $\text{mod } m$  significa tomar el resto de la división por  $m$ ; dos números  $X$  e  $Y$  con el mismo resto de división por  $m$  se llaman *congruentes módulo  $m$* , i.e.,  $X \equiv Y \pmod{m}$ .

Si se suman los dos números precedentes de la secuencia se obtiene el método de Fibonacci, llamado así por su similitud con la forma de recurrencia con que se genera la serie de Fibonacci. Si la secuencia es  $X_i$  y  $m$  es el módulo, el método de Fibonacci resulta,

$$X_i = (X_{i-1} + X_{i-2}) \pmod{m}.$$

En estas secuencias nunca aparecen las permutaciones

$$X_{i-1} < X_{i+1} < X_i \quad \text{y} \quad X_i < X_{i+1} < X_{i-1},$$

a pesar que deberían tener probabilidad  $1/6$ . Además aparecen ciertas correlaciones que no existirían en una verdadera secuencia de números aleatorios, e.g., si  $m = 1000$  con  $X_0 = X_1 = 1$ ; resulta la secuencia

$$2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, 377, 610, 987, 497, 584, 181, \dots,$$

donde se ve la tendencia de que números pequeños siguen a números pequeños.

Los generadores congruenciales lineales son los más comunmente utilizados en la actualidad, todos ellos son casos especiales del esquema introducido por Lehmer ([100]). Se eligen cuatro números enteros:

$$\begin{array}{ll} m, \text{ el modulo,} & m > 0 \\ a, \text{ el multiplicador,} & 0 \leq a < m \\ c, \text{ el incremento,} & 0 \leq c < m \\ X_0, \text{ el valor de partida,} & 0 \leq X_0 < m. \end{array}$$

(A.1)

El  $i$ -ésimo entero  $X_i$  de una secuencia pseudo aleatoria se calcula a partir del  $X_{i-1}$  recursivamente a partir de,

$$X_i = (a X_{i-1} + c) \pmod{m}, \quad i \geq 1.$$

Tomar el resto  $\text{mod } m$  es algo así como determinar donde caerá la bola luego de girar en la rueda de la ruleta. Por ejemplo, la secuencia para  $m = 10$  y  $X_0 = a = c = 7$  es,

$$7, 6, 9, 0, 7, 6, 9, 9, \dots,$$

esto muestra que las secuencias no siempre son "aleatorias" para cualquier elección de  $m, a, c$  y  $X_0$ ; por lo que la elección de los cuatro números debe investigarse cuidadosamente. En otras palabras, los parámetros  $a, c$  y  $m$  determinan las bondades estadísticas del generador.

El ejemplo anterior muestra que las secuencias congruenciales siempre caen en un lazo. Este es el ciclo de números que se repiten indefinidamente. Esta propiedad es común a todas las secuencias que tiene la forma general  $X_i = f(X_{i-1})$ , cuando  $f$  transforma un conjunto finito en sí mismo. La secuencia anterior tiene período 4 y desde luego la utilidad de una secuencia depender de cuán relativamente largo sea su período.

**Elección del módulo:** para poder encontrar una adecuada secuencia congruencial lineal se deben buscar buenos valores de los parámetros que la definan. Respecto al módulo  $m$  se pretende que el mismo sea grande, dado que el período no podrá tener más que  $m$  elementos.

**Velocidad de generación:** se pretende un valor para el que el cálculo de

$$(a X_i + c) \bmod m$$

sea rápido. Para esto se debe tomar en cuenta que, cómo las operaciones de división son relativamente lentas, seleccionando valores que sean la longitud de palabra de la computadora  $w$ ,  $2^e$  en una binaria de  $e$  bits ó  $10^e$  para una decimal de  $e$  dígitos, dichas operaciones pueden reducirse a otras más simples y rápidas [98]. Otra alternativa es tomar como  $m$  al mayor número primo menor que  $w$ , aunque en la mayoría de las aplicaciones la elección de  $m = w$  es bastante satisfactoria.

**Elección del multiplicador:** si  $c$  es cero, el generador resultante se llama congruencial multiplicativo (puro). Los generadores multiplicativos más usados emplean  $m = 2^{31} - 1 = 2147483647$  con  $a = 16807$  (sistemas *APL*, *IBM*) o  $a = 630360016$  (sistemas *Simsript II.5* y *Fortran DEC-20*). A finales de los años 1960 eran muy usados los generadores congruenciales lineales con  $m = 2^{31}$  ó  $m = 2^{35}$  con  $a = 5^{13}$  (*UNIVAC 1108*). Este último tiene una longitud de ciclo de  $2^{33}$ .

Cuando  $m$  es una potencia de 2, se puede efectuar la operación  $\bmod m$  reteniendo los últimos  $\log_2 m$  bits de  $a X_{i-1} + c$ . Por ejemplo, consideremos que la longitud de palabra de la computadora es de 32 ó 36 bits. Un bit representará el signo del número, dejando los restantes 31 ó 35 bits. De manera que  $\bmod 2^{31}$  ó  $\bmod 2^{35}$  son operaciones particularmente fáciles de efectuar. Una versión popular muy usada (*RANDU*) considera,

$$X_i = 65539 X_{i-1} (\bmod 2^{31}),$$

pero desafortunadamente produce salidas notablemente no aleatorias.

Marsiglia [101] señaló algunas de las mayores debilidades de los generadores congruenciales lineales mostrando que la mayoría de las sucesivas secuencias no disjuntas de  $n$  números, que resultan de un generador multiplicativo, caen en  $(n! m)^{(1/n)}$  hiperplanos paralelos. Los valores aproximados de  $(n! m)^{(1/n)}$  para  $m = 2^{31}$  son:

$$(n! m)^{(1/n)} \left| \begin{array}{c|c|c|c|c|c} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 2^{31} & 2^{16} & 2344 & 476 & 192 & 108 \end{array} \right.$$

Para ciertas aplicaciones, un pequeño número de hiperplanos puede dar resultados muy toscos. Si  $c = 0$ , se busca que  $X_i$  sea primo a  $m$  para todo  $i$  [98]; esta condición limita la longitud del período al número  $\phi(m)$  de enteros entre 0 y  $m$  que son primos a  $m$ . Para la situación general se pueden considerar: el caso  $m = 2^3$ , con  $e \geq 4$ , la condición es  $a \equiv 3 \pmod{8}$  ó  $5 \pmod{8}$  y el período resulta igual a  $m/4$ , siendo a su vez dicho número el máximo posible para  $c = 0$ ; y el caso  $m = 10^e$ , con  $e \geq 5$ , en que si  $c = 0$ , y  $X_0$  no es múltiplo de 2 ó 5, el período de la secuencia es  $(5 \times 10^e) - 2$  si y sólo si  $a \pmod{200}$  toma alguno de los valores:

$$3, 11, 13, 19, 21, 27, 29, 37, 53, 59, 61, 67, 69, 77, 83, 91, 109, 117, \\ 123, 131, 133, 139, 141, 147, 163, 171, 173, 179, 181, 187, 189, 197.$$

Resumiendo, el método congruencial lineal tiene la ventaja de ser muy rápido, requiriendo pocas operaciones por llamada, por lo que se ha convertido en el más usado. A su vez su desventaja es no estar libre de las correlaciones que producen las sucesivas llamadas. Si las constantes  $m, a$  y  $c$  no se eligen con cuidado, el período puede ser muy inferior al ideal. Existen evidencias, teóricas y experimentales, de que el método congruencial multiplicativo simple,

$$X_i = a X_{i-1} \pmod{m}$$

puede ser tanto o más bueno que muchos congruenciales lineales generales ( $c \neq 0$ ), si el multiplicador  $a$  y el módulo  $m$  se eligen con sumo cuidado. Park y Miller [102] han propuesto un generador estándar mínimo basado en la elección  $a = 7^5 = 16807$ ,  $m = 2^{31} - 1 = 2147483647$ . Si bien no es posible su implementación directa en lenguajes de alto nivel, dado que el producto de  $a$  y  $m - 1$  exceden el valor máximo para los enteros de 32 bits. Lenguajes de 64 bits (assembler) permiten obtener registros directos, pero no resultan útiles para llevar de una máquina a otra.

Schrage [103] ha propuesto el truco de multiplicar dos enteros de 32 bits módulo una constante de 32 bits, sin usar intermediarios más grandes que 32 bits. Dicho algoritmo se basa en la factorización aproximada de  $m$ :

$$m = aq + r, \quad \text{i.e., } q = [m/a], \quad r = m \pmod{a} \quad (\text{A.2})$$

con  $q = 127773$  y  $r = 2836$ . Su implementación es:

```
FUNCTION ran0(idum)
INTEGER idum, IA, IM, IQ, IR, MASK
REAL ran0, AM
PARAMETER (IA=16807, IM=2147483647, AM=1./IM,
            IQ=127773, IR=2836, MASK=123449876)
c  Generador aleatorio mínimo de Park y Miller.
c  Devuelve secuencia aleatoria uniformemente
c  distribuida entre 0.0 y 1.0.
```

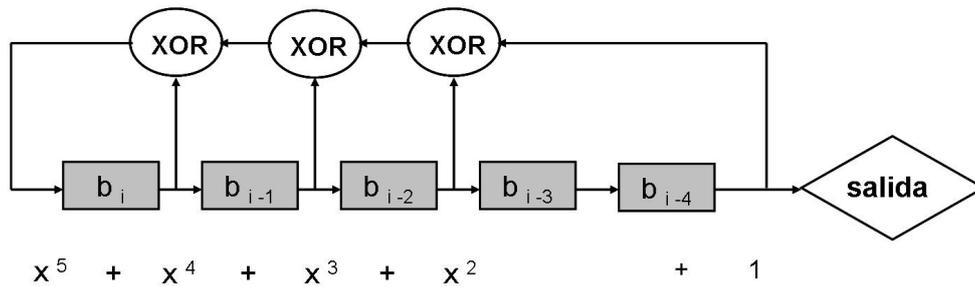


Cada caja contiene una memoria con el registro de un bit, 0 ó 1. En cada iteración el registro se desplaza un lugar hacia la derecha y se suma (módulo 2) los términos de las cajas determinadas por  $h$ , luego dicha suma realimenta la caja de la izquierda. La salida satisface la relación,

$$b_i = (b_{i-3} + b_{i-4}) \pmod{2}.$$

De la misma forma el polinomio

$$h(x) = x^5 + x^4 + x^3 + x^2 + 1,$$



determina la salida

$$b_i = (b_{i-1} + b_{i-2} + b_{i-3} + b_{i-5}) \pmod{2}.$$

Como cada una de las  $k$  cajas puede guardar un 0 ó un 1, hay  $2^k$  estados posibles para los registros. De manera que la secuencia  $\{b_i\}$  debe ser periódica. Dado que el caso de todos los estados con ceros sólo genera ceros, el máximo período es  $2^k - 1$ . De manera que, utilizando la definición anterior, se puede afirmar que, si  $h$  es el polinomio primitivo de la correspondiente realimentación con desplazamiento de registros, entonces  $h$  generará una secuencia con período  $2^k - 1$ .

Hay un polinomio primitivo de grado  $k$  para cada  $k$  y los mismos están tabulados [106]. Las secuencias de  $n$  bits  $\{b_i\}$  así generados se llaman secuencias pseudo aleatorias, secuencias de pseudo ruido, o secuencias de registros por corrimientos de máxima longitud. Las secuencias de  $n$  bits generados de esta forma pueden considerarse como enteros de  $n$  bits, de manera que dichos enteros se encuentren aproximadamente distribuidos uniformemente, pues poseen una correlación aproximada de series de ceros de un paso, y no tienen ciertas no uniformidades multidimensionales asociadas con generadores congruenciales lineales [107]. Una forma de generar tales enteros es tomar  $k$  igual al número de bits como el largo de palabra de la computadora (sin incluir el bit del signo) y un polinomio primitivo de tres términos como,

$$h(x) = x^k + x^q + 1,$$

tal que  $k \geq 2q$ . Los mismos existen para la mayoría de los  $k$ . Luego, si la computadora puede calcular operaciones lógicas de palabra completa, es posible generar secuencias  $\{b_i\}$

de  $k$  bits por vez, como requeriría, usando sólo dos desplazamientos y dos operaciones **OR** excluyentes:

- (1)  $Y \leftarrow X$  ( $X$  formado por los bits  $b_{i+k-1} b_{i+k-2} \dots b_i$ ).
- (2) Desplazamiento de  $Y$ ,  $q$  bits a la derecha, completando con ceros.
- (3)  $Y \leftarrow X \leftarrow Y \mathbf{XOR} X$  (los bits de orden más bajo de  $X$  son actualizados).
- (4) Desplazamiento de  $Y$ ,  $k - q$  bits a la izquierda, completando con ceros.
- (5)  $X \leftarrow Y \mathbf{XOR} X$  (ahora se forma  $X$  con los  $b_{i+2k-1} b_{i+2k-2} b_{i+k}$ , es decir,  $X$  es el siguiente entero buscado).

Si la palabra que almacena  $X$  tiene un bit con el signo, se lo pone positivo antes de emplear  $X$ . Para palabras de 32 bits incluyendo el de signo,  $k = 31$ , y se puede tomar  $q = 3, 6, 7, 13$ . En este caso el generador es de ciclo completo, es decir se producen todos los enteros en el intervalo  $[1, 2^{31} - 1]$ .

Knuth ha señalado [98] las limitaciones de este generador cuando se lo usa solo, y por otra parte se recomienda su empleo cuando se utilizan combinaciones de generadores. Se han sugerido refinamientos de este generador [108]. Para ello se comienza seleccionando un polinomio primitivo adecuado. En general, por razones estadísticas, se busca un trinomio y con un valor de  $k$  de manera que  $2^k - 1$  sea primo. Por ejemplo,

$$X^{89} + X^{38} + 1,$$

es un polinomio primitivo y  $2^{89} - 1$  es primo. Para generar enteros "aleatorios" se usa la recurrencia,

$$X_i = X_{i-k+q} \mathbf{XOR} X_{i-k},$$

donde  $X_i$  ahora computa palabras, y **XOR** es la operación **OR** excluyente de palabra completa. De manera que cada bit individual de  $X$  con ciclos de período  $2^k - 1$  son generados por desplazamientos de registros, como al principio.

Para implementarlo se emplea un arreglo  $X[1 : k]$  y el algoritmo siguiente,

- (1) Inicializar  $X[1]$  a  $X[k]$
- (2) Inicializar  $j \leftarrow (k - q)$ ,  $i \leftarrow k$ .
- (3) Poner  $X[i] \leftarrow X[j] \mathbf{XOR} X[i]$ , y salida  $X[i]$ .
- (4) Disminuir  $j$  e  $i$  en 1. Si  $j = 0$ , poner  $j \leftarrow k$ ; si  $i = 0$ , poner  $i \leftarrow k$ .
- (5) Si se han generado suficientes enteros aleatorios, parar; sino volver a (3).

Estos generadores son rápidos, fáciles de implementar y ofrecen ciclos bastante largos independiente de la longitud de palabra de la computadora usada. Combinar dos secuencias pseudoaleatorias  $\{X_i\}$  e  $\{Y_i\}$  para producir una tercer secuencia  $\{Z_i\}$  puede reducir la no aleatoriedad. Si  $X_i$  e  $Y_i$  están distribuidos entre los enteros de 0 a  $m - 1$ , se pueden proponer:

- (a)  $Z_i = (X_i + Y_i) \text{ mod } m$ .
- (b) Usar los  $\{Y_i\}$  para mezclar los  $\{X_i\}$  y tomar como  $\{Z_i\}$  la secuencia mezclada.
- (c)  $Z_i = X_i \mathbf{XOR} Y_i$ .

Con respecto a (a) o (c), si  $\{X_i\}$  o  $\{Y_i\}$  de hecho son perfectamente aleatorias y ambas son estadísticamente independientes, entonces  $(X_i + Y_i) \bmod m$  y  $X_i \mathbf{XOR} Y_i$  también están distribuidas aleatoriamente. De manera que ni (a) ni (c) dañarán un buen generador, siempre que los otros generadores utilicen mecanismos totalmente diferentes. Desafortunadamente, en este contexto, no se puede definir en forma precisa la noción de totalmente diferente. Desde un punto de vista ideal, uno desearía que los dos generadores produjeran secuencias estadísticamente y lógicamente independientes. El criterio optimista que (a) o (c) mejoran dos generadores no muy eficientes se basa, en parte, en un análisis [109] sobre un modelo idealizado de generadores aleatorios. Con respecto a (b), se ha sugerido [110], usando  $\{X_i\}$  para inicializar una tabla. Cuando se necesita un nuevo número aleatorio, se genera un nuevo  $Y_i$  y se lo escala adecuadamente para dar un índice dentro de la tabla. La salida es el número en esa posición y otro  $X_i$  es generado y almacenado en la posición establecida. Tomando los ciclos  $\{X_i\}$  e  $\{Y_i\}$  primos se generan secuencias de salidas con longitud de ciclo igual al producto de ambos.

### A.1.3. Monitoreos estadísticos de aleatoriedad

Para que un generador de números pseudo aleatorio sea aceptado, debe superar una batería de monitoreos empíricos. Una secuencia aleatoria de bits debe cumplir que

$$P[\text{un bit} = 1] = P[\text{un bit} = 0] = 0,5.$$

Cuando en un generador congruencial lineal  $m$  es una potencia de 2, se supone que los bits de mayor orden cumplen esta propiedad. Cuando  $m$  tiene la forma  $2^n - 1$  y  $n$  es grande, se supone que los bits de mayor orden difieren muy poco de una secuencia con esta propiedad. Todo esto puede usarse para monitorear una secuencia de números pseudo aleatorios, descomponiendo los números en bits.

Algunas pruebas de aleatoriedad para generadores uniformes de números aleatorios se basan en el test *chi-cuadrado*. Aunque el mismo no es muy potente, pues rechaza una proporción muy pequeña de casos correspondientes a los que violan la hipótesis chequeada. Si bien permite justificar el rechazo de unas hipótesis, no brinda elementos para poder aceptar otras. Sin embargo, en general, se lo utiliza, y los cálculos estadísticos, como parte del test, pueden proporcionar una útil escala de plausibilidad frente a hipótesis alternativas, aun cuando no permita rechazar ninguna. Se supone que el espacio de los eventos (los posibles valores de los números aleatorios obtenidos) se puede particionar en  $n$  subconjuntos ( $U \leq 0,1$ ,  $0,1 < U \leq 0,2$ , etc.). De una muestra de  $M$  observaciones independientes llamamos  $\phi$  al número de salidas que caen en el conjunto  $i$  y  $\langle \phi \rangle$  al valor esperado del  $i$ -ésimo intervalo bajo la hipotética distribución. Si esto es cierto, entonces a medida que  $M$  crece el estadístico,

$$\chi^2 = \text{SUM}(i = 1, \dots, n)(\phi - \langle \phi \rangle)^2 / \langle \phi \rangle,$$

tiene, asintóticamente, una distribución chi-cuadrado con  $(n - k - 1)$  grados de libertad, donde  $k$  es el número de parámetros estimados en los datos; para testear una distribución uniforme sobre un rango conocido,  $k = 0$ . Esta aproximación es razonable si  $\min\{\langle \phi \rangle\} \geq 5$ . Si  $\chi^2$  es grande, se rechaza.

Por ejemplo, para examinar un generador uniforme se pueden definir celdas que dividan el intervalo  $(0, 1)$  en distintos subintervalos. No todas las celdas deben tener la misma probabilidad, es decir, no tienen por qué tener las mismas longitudes. Por ejemplo, puede interesar tener intervalos más cortos cerca de 0 y cerca de 1 por ser, en general, los extremos los valores más importantes. Un programa para el test chi-cuadrado es el siguiente,

```

SUBROUTINE chsone(bins,ebins,nbins,knstrn,df,chsq,prob)
  INTEGER knstrn,nbins
  REAL chsq,df,prob,bins(nbins),ebins(nbins)
c  Usa gammq
c  Dado el arreglo bins(1:nbins) que contiene los números de los eventos
c  observados, y un arreglo ebins(1:nbins) que contiene los valores esperados
c  de los eventos, y dado el número de restricciones knstrn (normalmente uno),
c  esta subrutina devuelve el número de grados de libertad, df, el chi cuadrado
c  chsq y la significancia prob. Un valor pequeño de prob indica un importante
c  diferencia entre las distribuciones bins y ebins. Tanto bins como ebins
son
c  arreglos reales, aunque bins normalmente contendrá valores enteros.
  INTEGER j
  REAL gammq
  df=nbins-knstrn
  chsq=0
  do j =1,nbins
  if(ebins(j).le.0.) pause 'valor de chsone incorrecto'
  chsq=chs+(bins(j)-ebins(j))**2/ebins(j)
  endo
c  función de probabilidad chi - cuadrado
  prob=gammq(0.5*df,0.5*chs)
  return
END

```

Otro test para distribuciones continuas es el de Kolmogorov - Smirnov. Dadas  $n$  observaciones  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , se las ordena de manera que  $X_{i+1} \geq X_i$  para  $i = 1, \dots, n-1$ . Se calculan,

$$\begin{aligned}
 K_{n+} &= \sqrt{n} \max(j) [(j/n) - F(X_j)], & j = 1, 2, \dots, n \\
 K_{n-} &= \sqrt{n} \max(j) [F(X_j) - (j-1)/n], & j = 1, 2, \dots, n.
 \end{aligned}$$

Estas son las máximas diferencias positivas y negativas, respectivamente, entre las función distribución acumulada empírica e hipotética. Se comparan  $K_{n+}$  y  $K_{n-}$  con valores tabulados [98]. Si  $K_{n+}$  o  $K_{n-}$  son muy grandes o muy pequeños en todo los niveles de confianza, se rechaza la hipótesis que  $F$  es la función distribución acumulada. Si  $F$  es continua y no contiene parámetros calculados a partir de los datos, el test de Kolmogorov-Smirnov es mejor que el chi-cuadrado. Además el test de Kolmogorov-Smirnov es exacto para todo valor de  $n$ , mientras que en el chi-cuadrado la aproximación es buena sólo para valores

de  $n$  grandes. Un programa para una y dos distribuciones es el siguiente,

```

SUBROUTINE ksone(data,n,func,d,prob)
  INTEGER n
  REAL d,data(n),func,prob
  EXTERNAL func
c  Usa probks,sort
c  Dado un arreglo data(1:n) y una función
c  de una variable func, que es una
c  distribución acumulada, entre 0 y 1, esta
c  subrutina devuelve la estadística
c  de  $K - Sd$ , y el nivel de significancia probabilidad
c  Valores bajos de prob muestran
c  que la distribución acumulada de los datos de
c  significativamente distinta de función
c  El arreglo data es modificado ordenándoselo
c  en forma creciente.
  INTEGER j
  REAL dt,en,ff,fn,fo,probks
  call sort(n,data)
  en=n
  d=0
  f0=0
  do j=1,n
    fn=j/en
    ff=func(data(j))
    dt=max(abs(f0-ff),abs(fn-ff))
    if(dt.ge.d) d=dt
    f0=fn
  enddo
  en=sqrt(en)
  prob=probks((en+0.12+0.11/en)*d)
  return
END

```

## A.2. Modificaciones al sistema de R-D

### A.2.1. Uso de los cubrimientos locales

Para explicar las razones por las cuales seguimos a Ertl y col. [16] y utilizamos cubrimientos locales ( $\Theta$ ) en lugar de los totales ( $\theta$ ) en la parte difusiva de las ecuaciones de reacción-difusión del sistema, comenzaremos por definir a ambos. Al referirnos a áreas ( $A$ ) cubiertas por cierto adsorbato o fase nos estamos refiriendo al número de sitios; entonces podemos definir al cubrimiento total de NO en la fase  $1 \times 1$  ( $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ) como la razón entre el

área ocupada por el NO ( $A_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ ) y el área total disponible ( $A_T$ ),

$$\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} = \frac{A_{\text{NO}}^{1 \times 1}}{A_T}, \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}} = \frac{A_{\text{NO}}^{\text{hex}}}{A_T}, \dots, \theta_{\text{H}}^{1 \times 1} = \frac{A_{\text{H}}^{1 \times 1}}{A_T}. \quad (\text{A.3})$$

Los cubrimientos locales se definen de la siguiente manera,

$$\Theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} = \frac{A_{\text{NO}}^{1 \times 1}}{A_{\text{hex}}}, \Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}} = \frac{A_{\text{NO}}^{\text{hex}}}{A_{1 \times 1}}, \dots, \Theta_{\text{H}}^{1 \times 1} = \frac{A_{\text{H}}^{1 \times 1}}{A_{1 \times 1}}. \quad (\text{A.4})$$

Así, resulta evidente que los cubrimientos locales van a depender del área de la superficie en cada uno de los estados o fases, esto es fundamental para la correcta descripción del fenómenos de difusión cuando existe dicha diferenciación entre las fases. Para ilustrar lo anterior presentamos en la figura A.1 dos situaciones en las que dos pares de compartimientos vecinos con distintos grados de cubrimiento de NO en fase hex son considerados. La fuerza impulsora para que ocurra un proceso difusivo es la existencia de un gradiente de concentración; ahora, si se utilizan los cubrimientos totales para describir la situación se llegará a conclusiones erróneas. Por ejemplo, en el caso de la fig. 5.3(a) se muestran dos

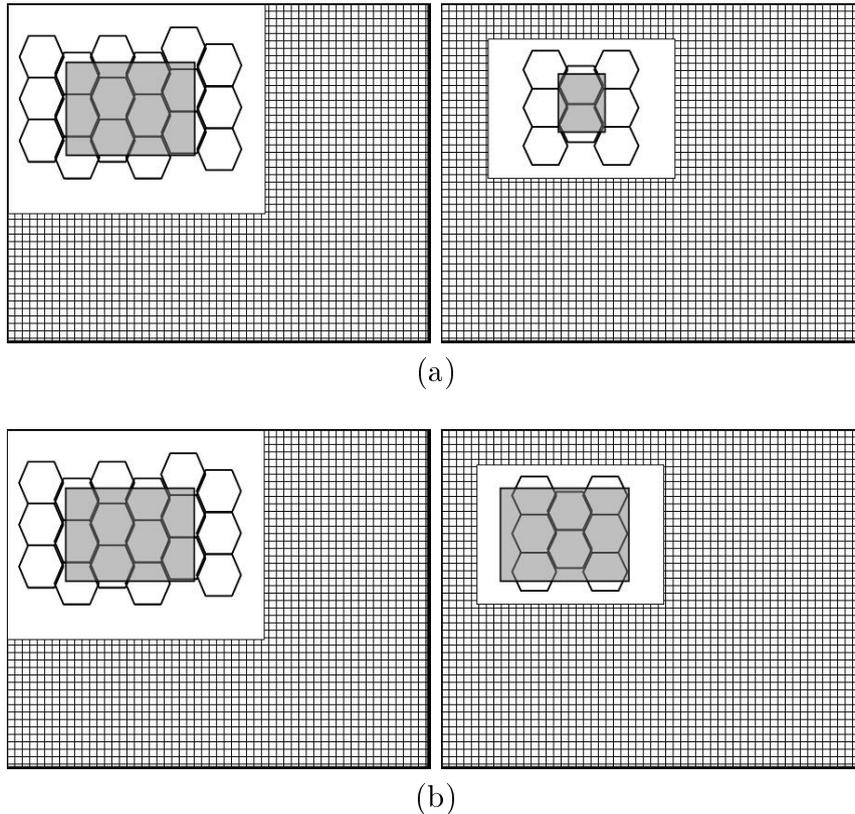


Figura A.1: En los paneles (a) y (b) se muestran diferentes situaciones de compartimientos vecinos. Las zonas con cuadros representan sitios en el estado  $1 \times 1$  y las ocupadas por hexágonos zonas hex. Las zonas sombreadas representan el cubrimiento de NO en la fase hex. En el ejemplo (a) se cumplen las relaciones  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(\text{izq}) > \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(\text{der})$  y  $\Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(\text{izq}) > \Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(\text{der})$ ; mientras que en el panel (b) los cubrimientos son tales que  $\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(\text{izq}) = \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(\text{der})$  y  $\Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(\text{izq}) < \Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(\text{der})$ .

paneles para los cuales los cubrimientos locales son evidentemente diferentes,

$$\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(izq) > \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(der).$$

Basados en esta observación, podríamos predecir el establecimiento de un flujo difusivo de NO desde el panel izquierdo al derecho. Esta predicción sería errónea, dado que sólo deben considerarse los cubrimientos locales en la fase hex, para los que se verifica,

$$\frac{\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}}{\theta_{\text{hex}}}(izq) = \Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(izq) = \Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(der) = \frac{\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}}{\theta_{\text{hex}}}(der).$$

En el caso de los paneles mostrados en la figura 5.3(b), se ilustra el efecto contrario. Si se tomaran en cuenta los cubrimientos totales, se llegaría a la conclusión de que no debería haber flujo entre los paneles. Ahora, resulta evidente que aparecerá un flujo desde el panel derecho al izquierdo, como surge de la expresión,

$$\Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(izq) < \Theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}(der).$$

### A.2.2. Ecuaciones de "site blocking"

En la sec. 5.4.1 fue introducida una modificación en las ecuaciones de reacción-difusión con el objetivo de considerar el efecto de "site blocking" (i.e., la no idealidad del medio donde los adsorbatos deben difundir dada por la presencia de otras especies que bloquean algunos sitios). Para ilustrar la forma en la que estas ecuaciones modificadas surgen, utilizaremos un modelo de reacción simple,



Sea un retículo unidimensional denso, donde el gas reticular formado por las especies A(g) y B(g) puede adsorberse y donde no hay interacciones entre las especies salvo por la restricción de que debe haber un adsorbato por sitio. Sea  $h_A$  ( $h_B$ ) la velocidad para el salto de A (B) entre sitios vecinos vacíos E, y  $h_{AB}$  la velocidad de intercambio para sitios A-B vecinos. La probabilidad de que los sitios del retículo estén ocupados por A, B o vacíos se denotan como  $A_i$ ,  $B_i$  y  $E_i$  respectivamente;  $A_i B_{i+1}$  es la probabilidad de encontrar un par AB en un par de sitios  $i$ ,  $i+1$ , etc.

Entonces, podemos escribir la ecuación para la variación temporal de  $A_i$  por difusión

desde y hacia sitios vecinos, como una suma de contribuciones,

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}A_i = h_A & \left\{ \left( \underbrace{\square}_{i-1} \quad \underbrace{E}_{i} \leftarrow \underbrace{A}_{i+1} \right) - \left( \underbrace{\square}_{i-1} \quad \underbrace{A}_{i} \rightarrow \underbrace{E}_{i+1} \right) + \right. \\
& \left. \left( \underbrace{A}_{i-1} \rightarrow \underbrace{E}_{i} \quad \underbrace{\square}_{i+1} \right) - \left( \underbrace{E}_{i-1} \leftarrow \underbrace{A}_{i} \quad \underbrace{\square}_{i+1} \right) \right\} + \\
h_{AB} & \left\{ \left( \underbrace{\square}_{i-1} \quad \underbrace{B}_{i} \leftarrow \underbrace{A}_{i+1} \right) - \left( \underbrace{\square}_{i-1} \quad \underbrace{A}_{i} \rightarrow \underbrace{B}_{i+1} \right) + \right. \\
& \left. \left( \underbrace{A}_{i-1} \rightarrow \underbrace{B}_{i} \quad \underbrace{\square}_{i+1} \right) - \left( \underbrace{B}_{i-1} \leftarrow \underbrace{A}_{i} \quad \underbrace{\square}_{i+1} \right) \right\}. \quad (A.9)
\end{aligned}$$

Esto es, en la notación antes introducida,

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}A_i = h_A (E_i A_{i+1} - A_i E_{i+1} + A_{i-1} E_i - E_{i-1} A_i) + \\
h_{AB} (B_i A_{i+1} - A_i B_{i+1} + A_{i-1} B_i - B_{i-1} A_i). \quad (A.10)
\end{aligned}$$

Una expresión idéntica puede escribirse para B. Ahora podemos utilizar la condición para los sitios

$$A_i + B_i + E_i = 1,$$

y restringiendo la atención a los regímenes de variación temporal suave, donde se espera que la correlación entre pares sea débil, i.e.,

$$[E_i A_{i+1}] = [E_i] [A_{i+1}];$$

se puede reescribir la ecuación A.10 de la siguiente forma.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}A_i = h_A (E_i [A_{i+1} + A_{i-1}] - A_i [E_{i+1} + E_{i-1}]) + \\
h_{AB} (B_i A_{i+1} - A_i B_{i+1} + A_{i-1} B_i - B_{i-1} A_i) \quad (A.11)
\end{aligned}$$

Reordenando A.11 se llega a la siguiente ecuación para la evolución temporal de A,

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}A_i = h_A (A_{i+1} - 2A_i + A_{i-1}) - \\
(h_{AB} - h_A) (B_i [A_{i+1} + A_{i-1}] - A_i [B_{i+1} + B_{i-1}]), \quad (A.12)
\end{aligned}$$

que, tomando el límite continuo apropiado, se convierte en la forma modificada del flujo difusivo para A y B dada en la ecuación siguiente,

$$\begin{aligned}
D_A \nabla^2 A + (D_{AB} - D_A) (B \nabla^2 A - A \nabla^2 B), \\
D_B \nabla^2 B + (D_{AB} - D_B) (A \nabla^2 B - B \nabla^2 A). \quad (A.13)
\end{aligned}$$

Los parámetros  $D_A$  y  $D_B$  están asociados a los intercambios entre pares de sitios  $[A,E]$  y  $[B,E]$  y  $D_{AB}$  a pares  $[A,B]$ . Uno puede recuperar la forma usual de las ecuaciones de difusión fickianas simplemente imponiendo  $D_A = D_B = D_{AB}$ .

# Apéndice B

## Lista de Abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Nombre Completo</b>
<i>PEEM</i>	Espectroscopía de emisión de fotoelectrones
<i>LEED</i>	Difracción de electrones de baja energía
<i>TPD</i>	Desorción con temperatura programada
<i>TPR</i>	Reacción con temperatura programada
<i>QMS</i>	Espectroscopía de masas con detector de cuadrupolo
<i>AES</i>	Espectroscopía de electrones Auger
<i>HEE</i>	Hipótesis de Estado Estacionario
<i>EDO</i>	Ecuaciones diferenciales ordinarias
<i>EDP</i>	Ecuaciones diferenciales parciales
<i>ELPM</i>	Esquema Lineal de Pasos Múltiples
<i>KMC</i>	Monte Carlo Cinético
<i>LFI</i>	Lombardo Fink e Imbihl
<i>ASR</i>	Análisis de Sistema Restringido
<i>MC</i>	Monte Carlo
<i>MCS</i>	Paso Monte Carlo
<i>VC</i>	Vecinos cercanos
<i>TOF</i>	Turnover frequency
<i>AO</i>	Oscilaciones Aperiódicas
<i>PO</i>	Oscilaciones Periódicas
<i>P1</i>	Estado Envenenado 1
<i>P2</i>	Estado Envenenando 2
<i>TH</i>	Transición Homogénea
<i>FRI,II,III</i>	Transición de Frentes de Reacción I, II, III



# Apéndice C

## Publicaciones Incluidas en la Tesis

[65] "Adiabatic reduction and hysteresis of the LFI model for  $\text{NO} + \text{NH}_3$  on  $\text{Pt}(100)$ ", H. Uecker, R. Imbihl, M. Rafti, I. M. Irurzun, J. L. Vicente and E. E. Mola. *Chemical Physics Letters*, vol. 382, pp. 232-244 (2003).

[74] "Simulation of the life cycle of adsorbate islands on the  $\text{Pt}(100)$  surface during the  $\text{NO} + \text{NH}_3$  reaction", H. Uecker, R. Imbihl, M. Rafti and J. L. Vicente. *Chemical Physics Letters*, vol. 421 no. 4-6, pp. 577-583 (2006).

[84] "Catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  on a  $\text{Pt}(100)$  surface: Monte Carlo simulations", M. Rafti and J.L. Vicente (enviado para publicación en *Physical Review E*), ref. EY10206

[79] "Homogeneous and front-induced surface transformations during catalytic oxidation of ammonia over  $\text{Pt}(100)$ ", R. Imbihl, M. Rafti and F. Lovis (enviado para publicación en *Surface Science*).



# Bibliografía

- [1] I Prigogine and G Nicolis. *Self Organization in nonequilibrium systems*. Wiley, 1977.
- [2] A M Zhabotinsky. A history of chemical oscillations and waves. *Chaos*, 1(4):379–386, 1991.
- [3] G Nicolis and P Davies. *The New Physics*, chapter Physics of far from equilibrium systems and self organization. Cambridge Press, 1989.
- [4] S K Scott. *Oscillations, Waves and Chaos in Chemical Kinetics*. Oxford Science Publications, 1994.
- [5] R J Field, E Köros, and R M Noyes. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. *J. Am. Chem. Soc.*, 94:8649–8664, 1972.
- [6] A T Winfree. Scroll-shaped waves of chemical activity in three dimensions. *Science*, 181(4103):937–939, 1973.
- [7] A Mikhailov. *Synergetics*. Springer, 1999.
- [8] A C Scott. The electrophysics of a nerve fiber. *Rev. Mod. Phys.*, 47:487–533, 1975.
- [9] A Makeev, M Hinz, and R Imbihl. Modeling anisotropic chemical wave patterns in the  $\text{NO} + \text{H}_2$  reaction on a Rh(110) surface. *J. Chem. Phys.*, 114(20):9083–9098, 2001.
- [10] H Haken. Cooperative phenomena in systems far from thermal equilibrium and in nonphysical systems. *Rev. Mod. Pyhs.*, 47(1):67–119, 1975.
- [11] EPA-Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Medioambiental) (EE.UU.). Clean Air Act. (<http://www.epa.org/region5/defs/html/caa.htm>), (1970).
- [12] P Hugo. Stabilität und Zeitverhalten von Durchfluss-Kreislauf-Reaktoren. *P. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 74:121, 1970.
- [13] H Beusch, P Fieguth, and E Wicke. Thermisch un Kinetisch verursachte Instabilitäten im Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkörner. *Chem. Ing. Tec. – CIT*, 44(7):445–451, 1972.

- [14] G Ertl. Oscillatory kinetics and spatio-temporal self organization in reactions at solid surfaces. *Science*, 254:1750–1755, 1991.
- [15] G Ertl, P R Norton, and J Rüstig. Kinetic oscillations in the Pt catalyzed oxidation of CO. *Phys. Rev. Lett.*, 49(2):177–180, 1982.
- [16] M P Cox, R Imbihl, and G Ertl. Spatial self-organization of surface structure during an oscillating catalytic reaction. *Phys. Rev. Lett.*, 54(15):1725, 1985.
- [17] R Imbihl and G Ertl. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, 95:697–733, 1995.
- [18] G Attard and C Barnes. *Surfaces*. Oxford Science Publications, 1998.
- [19] L Smart and E Moore. *Química del estado sólido*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1992.
- [20] H Over. Crystallographic study of interaction between adspecies on metal surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 58:249–376, 1998.
- [21] G Blyholder. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. *J. Phys. Chem.*, 68:2772–2777, 1964.
- [22] K Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Springer, 1991.
- [23] W Engel, M E Kordesch, H H Rotermund, S Kubala, and A von Oertzen. A UHV compatible photoelectron emission microscope for application in surface science. *Ultramicroscopy*, 36:148–153, 1991.
- [24] G Ertl and Küpers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH Weinheim, 1985.
- [25] D P Woodruff and T A Delchar. *Modern Techniques in Surface Science*. Cambridge University Press, 1994.
- [26] J M Lafferty. *Foundations of Vacuum Science and Technology*. John Wiley and Sons, 1998.
- [27] G L Weissler and R W Carlsson. *Methods of Experimental Physics*, volume 14 of *Vacuum Physics and Technology*. Academic Press, 1979.
- [28] P A Redhead. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12(4):203–211, 1963.
- [29] A Michaelides, P Hu, M H Lee, A Alavi, and D A King. Resolution of an ancient surface science problem: work function change induced by nitrogen adsorption on W(100). *Phys. Rev. Lett.*, 90(24):246103–1, 2003.
- [30] A Migani, C Sousa, and F Illas. Chemisorption of atomic chlorine on metal surface and the interpretation of the induced work function changes. *Surf. Sci.*, 574:297–305, 2005.

- [31] H H Rotermund. Imaging of dynamic processes on surfaces by light. *Surf. Sci. Rep.*, 29(7-8):265–364, 1997.
- [32] G Ritz, M Schmid, P Varga, A Borg, and M Ronning. Pt(100) quasihexagonal reconstruction: a comparison between scanning tunneling microscopy data and effective medium theory simulation calculations. *Phys. Rev. B*, 56(16):10518–10525, 1997.
- [33] M Falcke and H Engel. Influence of global coupling through the gas phase on the dynamics of CO oxidation on Pt(110). *Phys. Rev. E*, 50(2):1353–1359, 1994.
- [34] M Leffler. Concurso de matemática, Oscar II de Suecia. Premisa del concurso: *Given a system of arbitrarily many mass points that attract each according to Newton's law, under the assumption that no two points ever collide, try to find a representation of the coordinates of each point as a series in a variable that is some known function of time and for all of whose values the series converges uniformly.*, 1890.
- [35] J Barrow Green. *Poincare and the three body problem. History of mathematics, vol. 11.* Am. Math. Soc., 1953.
- [36] L N Trefethen. *Finite Difference and Spectral Methods for Ordinary and Partial Differential Equations.* Cornell University, <http://web.comlab.ox.ac.uk/oucl/work/nick.trefethen/pdetext.html>, 1996.
- [37] C A J Fletcher. *Computational techniques for fluid dynamics*, volume I of *Springer Series in Computational Physics*. Springer, 1997.
- [38] K Binder and D W Heermann. *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, volume 80 of *Springer Series in Solid State Sciences*. Springer, 1988.
- [39] N Metropolis, A W Rosenbluth, M N Rosenbluth, A H Teller, and E Teller. Equations of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087, 1953.
- [40] A P J Jansen. *An introduction to Monte Carlo simulations of surface reactions.* Eindhoven University of Technology, Schuit Institute of Catalysis, Eindhoven, NL., 2005.
- [41] O Kortlüke, V Kuzokov, and W von Niessen. Simulation of kinetic oscillations in surface reactions on reconstructing surfaces. *J. Chem. Phys.*, 110:11523, 1999.
- [42] A R Leach. *Molecular modelling: principles and applications.* Longman, Singapore, 1996.
- [43] V P Zhdanov. Monte Carlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation in heterogenous catalytic reactions. *Surf. Sci. Rep.*, 45(7-8):231–326, 2002.
- [44] M Shelef. Nitric oxide surface reactions and removal from auto exhaust. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 11:1212, 1975.

- [45] S J Lombardo, T Fink, and R Imbihl. Simulations of the  $\text{NO} + \text{NH}_3$  and  $\text{NO} + \text{H}_2$  on Pt(100): steady state and oscillatory kinetics. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5526, 1993.
- [46] A Scheibe, U Lins, and R Imbihl. Kinetics of ammonia oxidation on stepped platinum surfaces. I. Experimental results. *Surf. Sci.*, 577:1–14, 2005.
- [47] A Hopkinson and D A King. Surface restructuring dynamics in CO adsorption desorption and reaction with NO over Pt(100). *Chem. Phys.*, 177:433–452, 1993.
- [48] M F H van Tol, J Siera, P Cobden, and B E Nieuwenhuys. Oscillatory behaviour of the reduction of nitric oxide by ammonia over the Pt(100) single crystal surface: the role of oxygen, comparison with NO-H<sub>2</sub> reaction and a general reaction mechanism for NO reduction by NH<sub>3</sub> over Pt. *Surf. Sci.*, 274:63–81, 1992.
- [49] K Griffiths, T E Jackman, J A Davies, and P R Norton. Interaction of O<sub>2</sub> with Pt(100). I. Equilibrium measurements. *Surf. Sci.*, 138:113–124, 1984.
- [50] P R Norton, K Griffiths, and P E Binder. Interaction of O<sub>2</sub> with Pt(100). II. Kinetics and energetics. *Surf. Sci.*, 138:125–147, 1984.
- [51] M Gruyters and D A King. Effects of restructuring in adsorption and reaction dynamics at metal surfaces. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(17):2947–2956, 1997.
- [52] Y Y Yeo, C E Wartnaby, and D A King. Calorimetric measurement of the energy difference between two solid surface phases. *Science*, 268:1731–1734, 1995.
- [53] M Gruyters, T Ali, and D A King. Theoretical inquiry into the microscopic origins of the oscillatory CO oxidation reaction on Pt(100). *J. Phys. Chem.*, 100:14417–14423, 1996.
- [54] N M McMillan, C Snively, and J Lauterbach. Spatio-temporal dynamics of the  $\text{NO} + \text{NH}_3$  reaction on polycrystalline platinum. *Surf. Sci.*, 601:772–780, 2007.
- [55] S J Lombardo, F Esch, and R Imbihl. The  $\text{NO} + \text{NH}_3$  reaction on Pt(100): steady state and oscillatory kinetics. *Surf. Sci. Lett.*, 271(3):L367–L372, 1992.
- [56] J M Bradley, A Hopkinson, and D A King. A molecular beam study of ammonia adsorption on Pt(100). *Surf. Sci.*, 371:255–263, 1997.
- [57] M Asscher, W L Guthrie, T H Lin, and G A Somorjai. A molecular beam surface scattering study of ammonia oxidation on the Pt(111) crystal face. *J. Phys. Chem.*, 88:3233–3238, 1984.
- [58] G B Fisher. The electronic structure of two forms of molecular ammonia adsorbed on Pt(111). *Chem. Phys. Lett.*, 79:452–456, 1981.
- [59] A Hornung, D Zemlyanov, M Muhler, and G Ertl. The catalytic reduction of NO by hydrogen on ruthenium, observation of NH<sub>x</sub> species. *Surf. Sci.*, 600:370–379, 2006.

- [60] A R Cholach and N. N. Bulgakov. Adsorbed  $\text{NH}_x$  species on Pt(111) and Pt(100) surfaces studied by the semiempirical method of interacting bonds. *Cat. Lett.*, 58:183–187, 1999.
- [61] E Shustorovich and A T Bell. Synthesis and decomposition of ammonia on transition metal surfaces: bond–order–conservation–Morse–potential analysis. *Surf. Sci. Lett.*, 259(3):L791–L796, 1991.
- [62] J J Tyson. Scaling and reducing the FKN mechanism of the Belousov-Zhabotinsky reaction. *J. Phys. Chem.*, 86:3006–3012, 1982.
- [63] R Ehrig, U Nowak, L Oeverdieck, and P Deuffhard. Advanced extrapolation methods for large scale differential algebraic problems. In H J Bungartz, F Durst, and C Zenger, editors, *High Performance Scientific and Engineering Computing*, volume 8, pages 233–244. Lecture Notes in Computational Science and Engineering, Springer, 1999.
- [64] R Ehrig, U Nowak, and P Deuffhard. Highly scalable parallel linearly implicit extrapolation algorithms. Technical report, ZIB, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, <http://www.zib.de/publications/reports/TR-96-11.ps>, 1996.
- [65] H Uecker, R Imbihl, M Rafti, I M Irurzun, J L Vicente, and E E Mola. Adiabatic reduction and hysteresis of the LFI model for  $\text{NO} + \text{NH}_3$  on Pt(100). *Chem. Phys. Lett.*, 382:232–244, 2003.
- [66] E E Mola, J L Vicente, I M Irurzun, and R Imbihl. An analysis of turbulent states in the  $\text{NO} + \text{NH}_3$  reaction on Pt(100). *Chem. Phys. Lett.*, 389:212–217, 2004.
- [67] G Vesper, F Esch, and R Imbihl. Regular and irregular spatial patterns in the catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  on Pt(100). *Cat. Lett.*, 13:371–382, 1992.
- [68] H Uecker. Standing waves, clustering and phase waves in 1D simulations of kinetic relaxation oscillations in  $\text{NO} + \text{NH}_3$  on Pt(100) coupled by diffusion. *Physica D*, 190:249–265, 2004.
- [69] H Uecker. Pattern formation for  $\text{NO} + \text{NH}_3$  on Pt(100) - 2D numerical results. *Phys. Rev. E*, (71):16207–16230, 2005.
- [70] R Imbihl. Nonlinear dynamics on catalytic surfaces. *Catal. Today*, 105:206–222, 2005.
- [71] J W Evans, M Sabella, and M Tammaro. Hybrid treatment of spatiotemporal behavior in surface reactions with coexisting immobile and highly mobile reactants. *J. Chem. Phys.*, 103(23):10277–10285, 1995.
- [72] A Makeev and R Imbihl. Simulations of anisotropic front propagation in the  $\text{O}_2 + \text{H}_2$  reaction on a Rh(110) surface. *J. Chem. Phys.*, 113(9):3854–3863, 2000.
- [73] V P Zhdanov. Impact of surface science on the understanding of heterogeneous catalytic reactions. *Surf. Sci.*, 500:966, 2002.

- [74] M Rafti, J L Vicente, H Uecker, and R Imbihl. Simulation of the life cycle of adsorbate islands on the Pt(100) surface during the NO + NH<sub>3</sub> reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 421(4-6):577–583, 2006.
- [75] J B Barth. Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors. *Surf. Sci. Rep.*, 40:75–149, 2000.
- [76] N M H Janssen, P Cobden, and B E Nieuwenhuys. Non-linear behaviour of the nitric oxide reduction reactions over metal surfaces. *J. Phys. Condens. Matter*, 9:1889–1917, 1997.
- [77] S J Alas, F Rojas, I Kornhauser, and G Zgrablich. Dynamic Monte Carlo simulation of oscillations and pattern formation during the NO+CO reaction on the Pt(100) surface. *J. Mol. Cat. A*, 244:183–192, 2006.
- [78] E V Albano. On the influence of reactant's induced surface transformations in the behavior of an heterogenously catalyzed dimer-monomer reaction model. *J. Chem. Phys.*, 109(17):7498–7505, 1997.
- [79] M Rafti, F Lovis, and R Imbihl. Homogeneous and front-induced surface transformations during catalytic oxidation of ammonia over Pt(100). *Surf. Sci.*, 2007. enviado para publicación.
- [80] C J Weststrate, J W Bakker, E D L Rienks, C P Vinod, S Lizzit, L Petaccia, A Baraldi, and B E Nieuwenhuys. Synchrotron XPS and desorption study of the NO chemistry on a stepped Pt surface. *Surf. Sci.*, 600:1991–2001, 2006.
- [81] R M Ziff, E Gulary, and Y Barshad. Kinetic phase transitions in an irreversible surface reaction model. *Phys. Rev. Lett.*, 56(24):2553–2556, 1986.
- [82] V P Zhdanov. Surface restructuring, kinetic oscillations, and chaos in heterogeneous catalytic reactions. *Phys. Rev. E*, 59:6292–6305, 1999.
- [83] V P Zhdanov. Surface restructuring and kinetic oscillations in heterogeneous catalytic reactions. *Phys. Rev. E*, 60(6):7554–7558, 1999.
- [84] M Rafti and J L Vicente. Catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> on a Pt(100) surface: Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. E*, 2007. enviado para publicación.
- [85] T E Jackman, K Griffiths, J A Davies, and P R Norton. Absolute coverages and hysteresis phenomena associated with the CO induced Pt(100) 1×1 ⇌ hex phase transition. *J. Chem. Phys.*, 79(7):3529–3533, 1983.
- [86] J M Bradley, A Hopkinson, and D A King. Control of a biphasic surface reaction by oxygen coverage: the catalytic oxidation of ammonia over Pt(100). *J. Phys. Chem.*, 99:17032–17042, 1995.
- [87] S A Carabineiro and B E Nieuwenhuys. Selective oxidation of ammonia over Ir(110). *Surf. Sci.*, 505:163–170, 2002.

- [88] C J Westrate, J W Bakker, E D L Rienks, J R Martinez, C P Vinod, S Lizzit, L Petraccia, A Baraldi, and B E Nieuwenhuys. Selective  $\text{NH}_3$  oxidation on Ir(110) and Ir(111) surfaces. *J. Cat.*, 235:92–102, 2005.
- [89] A Scheibe, S Günter, and R Imbihl. Selectivity changes due to restructuring of the Pt(533) surface in the  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  reaction. *Catal. Lett.*, 86(1-3):33–37, 2003.
- [90] A Scheibe, M Hinz, and R Imbihl. Kinetics of ammonia oxidation on stepped platinum surfaces. II. Simulation results. *Surf. Sci.*, 576:131–144, 2005.
- [91] M Kim, S J Pratt, and D A King. In situ characterization of the surface reaction between chemisorbed ammonia and oxygen on Pt(100). *J. Am. Chem. Soc.*, 122:2409–2410, 2000.
- [92] G Vesser and R Imbihl. Spatial pattern formation in the oscillatory  $\text{NO} + \text{CO}$  reaction on Pt(100) surface and its vicinal orientations. *J. Chem. Phys.*, 96(9):7155–7163, 1992.
- [93] T Fink, J P Dath, R Imbihl, and G Ertl. Kinetic oscillations in the  $\text{NO} + \text{CO}$  reaction on Pt(100): Experiments and mathematical modeling. *J. Chem. Phys.*, 95(3):2109–2126, 1991.
- [94] M Baerns, R Imbihl, R Kraehnert, V A Kondratenko, W K Offermans, R A van Santen, and A Scheibe. Bridging the pressure and material gap in the catalytic ammonia oxidation: structural and catalytic properties of different platinum catalysts. *J. Catal.*, 232:226–238, 2005.
- [95] W K Offermans, A P J Jansen, and R A van Santen. Ammonia activation on platinum 111: A density functional theory study. *Surf. Sci.*, 600:1714–1734, 2006.
- [96] H Marbach, T Neubrand, S Günther, and R Imbihl. Mass transport of alkali metal with pulses: catalytic  $\text{NO}$  reduction with hydrogen on Rh(110)/K. *Chem. Phys. Lett.*, 395:64–66, 2004.
- [97] H Marbach, T Neubrand, S Günther, R Imbihl, L Gregoratti, M Kikinova, and R Hoyer. Photoelectron spectromicroscopy of potassium redistribution in the  $\text{O}_2 + \text{H}_2$  reaction on Rh(110). *J. Phys. Chem.*, 108:15182–15191, 2004.
- [98] D E Knuth. *The Art of Computer Programming*. Addison Wesley, 1981.
- [99] H Niederreiter. Quasi-monte carlo methods and pseudo-random numbers. *Bull. Amer. Math. Soc.*, 84:957–1042, 1978.
- [100] D H Lehmer. Scale digital calculating machinery. In *Proc. 2nd Symp. On Large-Scale Digital Calculating Machinery*, pages 141–146, Cambridge, Mass., 1951. Harvard University Press.
- [101] G Marsaglia. Random numbers fall mainly in the planes. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 60:25–28, 1968.

- [102] S K Park and K W Miller. Random number generators: Good ones are hard to find. *Commun. ACM*, 31:1192–1201, 1988.
- [103] L Schrage. Random numbers. *ACM Trans. Math. Softw.*, 5:132–138, 1979.
- [104] W T Vetterling, S A Teukolsky, W H Press, and B P Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1995.
- [105] M H Martin. A problem of arrangements. *Bull. Amer. Math. Soc.*, 40:859–864, 1934.
- [106] W Stahnke. Primitive binary polynomials. *Math. Comp.*, 27:977–980, 1973.
- [107] R C Tausworthe. Random numbers generated by linear recurrence modulo two. *Math. Comp.*, 19:201–209, 1965.
- [108] T G Lewis and W H Payne. Generalized feedback shift register pseudo random number algorithm. *J. ACM*, 20:456–468, 1973.
- [109] M Brown, H Solomon, and R C Tausworthe. On combining pseudorandom number generators. *Ann. Stat.*, 1:691–695, 1979.
- [110] G Marsiglia and T A Bray. On-line random number generators and their use in combinations. *Commun. ACM*, 11:757–759, 1968.

# Índice alfabético

<b>A</b>	
adsorción .....	21
AES .....	24, 38
aleatoriedad .....	131
algoritmo de Euler .....	47
análisis de estabilidad local .....	8
análisis de sist. restringido .....	67
asintóticamente estable .....	2
ASR .....	67
autocatálisis .....	5
autómata .....	14
autoorganización .....	1
<b>B</b>	
balance detallado de masas .....	4
bifurcación .....	8
bifurcación de Hopf .....	10
Bomba de Captura de Iones .....	27
Bomba de Sublimación de Ti .....	28
Bombas Turbomoleculares .....	26
<b>C</b>	
Campo Medio .....	45
caos .....	73
celdas de Bénard .....	3
chi-cuadrado .....	139
clustering .....	87
coeficiente de adsorción .....	61
condición de Lipschitz .....	47
conducción térmica .....	3
consistencia .....	48, 49
convección térmica .....	1, 3
convergencia .....	50
CPD .....	35
cubrimientos locales, $\Theta$ .....	82, 141
cubrimientos totales, $\theta$ .....	82, 141
<b>D</b>	
diagramas de densidad .....	81
diagramas de fases .....	67
Difrac. de Electrones de Baja Energía ...	24
difusión de Fick .....	13
difusión no ideal .....	83
<b>E</b>	
Ecuación Maestra .....	52
ecuaciones de reacción difusión .....	45
ecuaciones diferenciales .....	43
ecuaciones diferenciales ordinarias .....	46
EDO .....	44, 46
EDO homogénea .....	46
EDO lineal .....	46
EDP .....	45
electron overspill .....	32
eliminación adiabática .....	66
ELPM .....	47
error de redondeo .....	45
error por truncamiento .....	45
errores de redondeo .....	45
Espectrosc. de Electrones Auger .....	24
esq. lineales de pasos múltiples .....	47
estabilidad .....	48, 50
estado estacionario .....	7
existencia y unicidad .....	47
explosión superficial .....	59, 72
explosión superficial .....	113
<b>F</b>	
fase cuadrada .....	58
fase hexagonal .....	58
Fermi, nivel .....	22
fisisorción .....	21
foco estable .....	10
foco inestable .....	10
fórmula de Euler implícita .....	48
frentes de reacción .....	80
FRI .....	119



TH..... 119  
TPD ..... 31  
TPR ..... 31  
trapping ..... 62, 65  
turbulencia ..... 3  
Turnover frequency (TOF)..... 98

U

Ultra Alto Vacío..... 24