



Catalisis, cinética y reactores



## ESTUDIO DEL EFECTO DE SITIOS INERTES EN LA REACCIÓN $\text{CO}+\text{O}_2$ EN $\text{Pt}(100)$ POR SIMULACIONES DE MONTE CARLO DINÁMICO

### EFFECT OF INERT SITES IN $\text{CO}+\text{O}_2$ REACTION ON $\text{Pt}(100)$ SURFACE BY DYNAMIC MONTE CARLO SIMULATION

S. J. Alas \*

Departamento de Ciencias Naturales, UAM - Cuajimalpa, C. P. 01120, México, D.F.

Recibido 11 de Noviembre 2013; Aceptado 26 de Junio de 2014

#### Resumen

La reacción catalítica de oxidación de CO por  $\text{O}_2$  en  $\text{Pt}(100)$ , a condiciones de ultra alto vacío (UHV), forma diferentes tipos de fenómenos no lineales como oscilaciones químicas y patrones espaciales. La mayoría de los trabajos teóricos se han enfocado en estudiar este sistema utilizando superficies totalmente limpias. Es por ello, que en este trabajo se analiza el efecto de impurezas superficiales (sitios inertes) sobre estos fenómenos utilizando simulaciones de Monte Carlo dinámico. En este estudio se ha observado que la frecuencia de las oscilaciones y el ancho de los frentes de reacción que forman los patrones, en este caso de tipo célula, disminuyen cuando la cantidad de impurezas aumenta. Esto ocurre principalmente porque la adsorción de  $\text{O}_2$  disminuye y la difusión de CO adsorbido es obstruida. Tanto las oscilaciones como los patrones espaciales desaparecen cuando la cantidad de impurezas sobre el sustrato es mayor a 15%.

*Palabras clave:* oscilaciones, patrones espaciales, reconstrucción de superficie, sitios inertes, Monte Carlo dinámico.

#### Abstract

A dynamic Monte Carlo simulation is proposed to explore the effect of inert surface impurities on the oscillatory behavior and pattern formation in the CO oxidation by oxygen on  $\text{Pt}(100)$  surface at ultra high vacuum conditions (UHV) and relatively high temperature conditions. In this study it was found that the oscillation frequencies and the pattern reaction fronts, in this case cell type, decrease when the amount of impurities increases. This occurs mainly because the adsorption of  $\text{O}_2$  from gas phase decreases and the diffusion process of adsorbed CO is delayed. Thus oscillations and spatial patterns disappear when the amount of impurities on the substrate is greater than 15 %.

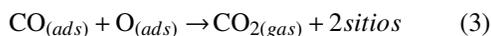
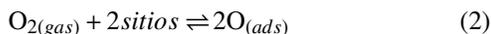
*Keywords:* oscillations, pattern formation, surface restructuring, inert sites, dynamic Monte Carlo.

## 1 Introducción

Entender el mecanismo de reacción de la oxidación catalítica de CO sobre diferentes metales ha sido de gran importancia para controlar la calidad del aire. El CO es uno de los principales causantes para que los catalizadores se envenenen y no funcionen de manera eficiente, por lo tanto es necesario removerlo de la superficie catalítica utilizando un agente oxidante como oxígeno. Además, de su importancia ambiental esta reacción presenta un interés científico debido a que en condiciones alejadas del equilibrio termodinámico exhibe una rica variedad de fenómenos

no lineales como oscilaciones cinéticas y la formación de patrones espaciales (Imbihl y Ertl, 1995; Zhdanov, 2002). Esta reacción ha sido extensamente estudiada en las décadas pasadas utilizando catalizadores de Pt, Pd e Ir en condiciones isotérmicas y de ultra alto vacío (UHV) y se ha confirmado que procede vía un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood (LH), por tanto ha sido posible establecer bien los pasos elementales de reacción, el cual está descrito por las tres ecuaciones siguientes (Imbihl y Ertl, 1995; Ertl 2000; Imbihl, 2005):

\*Autor para la correspondencia. E-mail: salas@correo.cua.uam.mx  
Tel. 26-36-38-00, ext. 3818



en donde “sitio” significa un átomo libre reactivo sobre la superficie catalítica, en donde puede ocurrir la adsorción o disociación de una molécula.

En particular, cuando esta reacción se lleva a cabo sobre la superficie de un monocristal de Pt(100) se observan comportamientos oscilatorios, los cuales están acompañados por la propagación de ondas químicas. Además, se conoce que la superficie limpia de Pt(100) a  $T > 400$  K presenta en su última capa de átomos un estado estable con arreglo cuasi-hexagonal (hex), el cual puede ser reestructurado, por la adsorción de moléculas como CO, hacia un estado metaestable con arreglo  $1 \times 1$ . Esta estructura  $1 \times 1$  puede reconstruir de manera inversa hacia la fase hex cuando se crean sitios vacíos por la desorción de los productos, en este caso  $\text{CO}_2$ . Este fenómeno forma una transición de fase de la superficie (STP) del tipo  $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$ ; la cual está directamente involucrada con la formación de oscilaciones durante el transcurso de las reacción de  $\text{CO} + \text{O}_2$  a  $T > 430$  K (Imbihl y Ertl, 1995; Zhdanov, 2002).

Por otra parte, el interés en estudiar esta reacción no sólo ha sido desde el punto de vista experimental, sino que también teórico. Una gran variedad de modelos han sido desarrollados para simular y entender la formación de oscilaciones y patrones espaciales en este sistema. Principalmente se han implementado ecuaciones cinéticas derivadas de aproximaciones de campo medio (MF) (Imbihl y Ertl, 1995), autómatas celulares (CA) (Chávez y col., 1998; 1999) y métodos de Monte Carlo (MC) (Gelten y col., 1998; Zhdanov, 2002; Alas y Zgrablich, 2007).

En la mayoría de las investigaciones teóricas realizadas acerca de la oxidación catalítica de CO sobre Pt(100) se asume que la adsorción de CO y la adsorción disociativa de  $\text{O}_2$  ocurre sobre un sustrato perfectamente periódico, es decir, no se toman en cuenta impurezas y defectos superficiales. Sin embargo, en un sistema real es imposible remover las impurezas completamente por lo que siempre hay una fracción de sitios inactivos que impiden que los procesos fisicoquímicos se lleven a cabo. Por tanto, estos lugares no homogéneos sobre la superficie catalítica pueden afectar la adsorción de las especies desde la fase gas, obstruir los procesos de difusión y de nucleación (Asakura y col., 1997). Además,

en muchas reacciones catalíticas industriales algunos átomos se depositan de manera intencional sobre el sustrato para formar un catalizador compuesto que tenga un uso especial.

Por estas razones, el presente trabajo tiene como objetivo analizar algunos aspectos del efecto de los sitios inertes debido a impurezas, principalmente durante la formación de oscilaciones y patrones espaciales, en la reacción de oxidación de CO sobre una superficie de Pt(100) utilizando un método de Monte Carlo dinámico. Además se toman en cuenta los parámetros experimentales de cada proceso involucrado en la reacción y se utiliza el esquema de reacción del mecanismo de LH.

## 2 Modelo y método de simulación

### 2.1 Modelo

Este análisis está basado en la versión “on-top” del modelo HS (Hexagonal-Square), el cual fue originalmente desarrollado por Gelten y col. (1998). En el modelo HS la superficie del monocristal de Pt(100) se representa como una red regular en 2D con condiciones de contorno periódicas (ccp). La red consiste de  $L \times L$  celdas, en donde una celda indica un sitio reactivo de un átomo de Pt(100). Cada celda está identificada con una coordenada  $(x, y)$  de la red total y cada estado de la celda se describe con dos etiquetas: la etiqueta 1 (E1) identifica el tipo de molécula o de átomo que se encuentra adsorbido sobre esa celda, pero también puede representar una celda vacía, mientras que la etiqueta 2 (E2) corresponde a la presencia de una de las geometrías, ya sea hexagonal ( $H = \text{hex}$ ) o cuadrada ( $S = 1 \times 1$ ), en dicha celda. En la fase S cada celda tiene 4 celdas como primeros vecinos (nn) y en la fase H cada celda tiene 6 celdas a nn. Existen diferentes combinaciones entre las etiquetas (E1:E2) que indican las condiciones en las cuales se encuentra cada celda y por lo tanto los procesos posibles que pueden ocurrir sobre ésta. Así, (H:H) indica una celda vacía en la fase hex; (X:H) es una especie X adsorbida sobre una celda en la geometría hex ( $X = \text{CO}$ ); (S:S) es una celda vacía en la fase  $1 \times 1$ ; (X:S) es una especie X adsorbida sobre una celda en la geometría  $1 \times 1$  ( $X = \text{CO}, \text{O}$ ). Otros detalles del modelo pueden ser encontrados en (Alas, 2006).

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

### 2.1.1 Adsorción

Una molécula de CO u O<sub>2</sub> se elige de la fase gas. El flujo de las moléculas que pegan sobre la superficie se determina de acuerdo a la ecuación de Hertz-Knudsen:

$$J_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i kT}} \quad (4)$$

donde  $J_i$  es el flujo de moléculas de CO u O<sub>2</sub> en m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>,  $p_i$  es la presión parcial de CO<sub>(gas)</sub> o de O<sub>2(gas)</sub>,  $m_i$  es la masa de CO u O<sub>2</sub>,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. La velocidad de adsorción  $W_i$  de las partículas que pegan sobre la superficie por celda y por segundo, se obtiene de la siguiente forma:

$$W_i = J_i \times A \times S_{0i} \quad (5)$$

donde  $A$  es el número de celdas por m<sup>2</sup> de superficie, en este caso de Pt(100), y  $S_{0i}$  es el coeficiente de adsorción inicial de CO u O<sub>2</sub>.

### 2.1.2 Desorción

La desorción se considera como un proceso activado con una velocidad  $W$  dada por la ecuación de Arrhenius:

$$W_i = \nu_i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{kT}\right) \quad (6)$$

donde  $\nu_i$  es el factor de frecuencia de la especie  $i$  en s<sup>-1</sup> y  $E_{ai}$  es la energía de activación del CO<sub>(ads)</sub> u O<sub>(ads)</sub> en kJ mol<sup>-1</sup>.

### 2.1.3 Difusión

La difusión de CO ocurre cuando en una celda se encuentra adsorbido CO y tiene una celda vacía como nn, así el CO<sub>(ads)</sub> difunde por medio de saltos entre celdas que estén como nn. El proceso de difusión puede llevarse a cabo sobre cualquiera de las dos fases y también a través de las fronteras entre éstas. La velocidad de difusión se calcula con un factor de frecuencia apropiado y es independiente de la temperatura.

En el modelo, la difusión de los átomos de oxígeno no se toma en cuenta, debido a que el O<sub>(ads)</sub> se enlaza fuertemente con los átomos de platino a  $T < 600$  K (Rotermund, 1997), la temperatura que se va a utilizar en las simulaciones es de 490 K, por tanto la velocidad de este proceso es muy baja comparada con el resto de los procesos que ocurren en el sistema.

### 2.1.4 Producción de CO<sub>2</sub>

Este proceso es posible cuando la reacción ocurre entre un CO<sub>(ads)</sub> y un átomo de O<sub>(ads)</sub> que se encuentre en celdas a nn. El CO<sub>2</sub> desorbe hacia la fase gas inmediatamente después de la formación. La reacción se lleva a cabo en la fase 1 × 1, pero también puede tomar lugar en las condiciones de frontera, esto es, cuando una partícula de CO<sub>(ads)</sub> se encuentra en la fase hex y tiene como nn a un O<sub>(ads)</sub> en el arreglo 1 × 1 pueden formar CO<sub>2(gas)</sub>. La velocidad de reacción entre las dos especies se calcula con un factor de frecuencia y una energía de activación apropiados de acuerdo a la Ec. (6).

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

Los resultados experimentales indican que la transición de fase hex → 1 × 1 se lleva a cabo por fenómenos de nucleación y entrampamientos de las moléculas de CO<sub>(ads)</sub> sobre la superficie de Pt(100). Las observaciones muestran que 4 o 5 moléculas de CO<sub>(ads)</sub> forman pequeños núcleos sobre el arreglo hex que a un cierto tamaño se reacomodan para formar islas con una geometría 1 × 1, las cuales crecen por la migración y entrampamiento de moléculas de CO<sub>(ads)</sub> que permanecen en la fase hex (Thiel y col., 1982; Hopkinson y col., 1993).

Incorporando estos hechos en el modelo, se asumen los dos mecanismos siguientes: i) nucleación: el cual toma lugar si hay un cúmulo de 5 moléculas de CO<sub>(ads)</sub> y ii) las islas de CO<sub>(ads)</sub> crecen en la fase 1 × 1 por un mecanismo de entrampamiento, esto es, cuando una molécula de CO<sub>(ads)</sub> se encuentra en una celda en el arreglo hex y dicha celda tiene como nn a una isla de CO<sub>(ads)</sub> en la fase 1 × 1, entonces esa molécula es atrapada por la isla y su celda se reestructura de la fase hex hacia la fase 1 × 1. Las velocidades para estos dos procesos son determinadas directamente por un factor de frecuencia apropiado, tales mecanismos de reestructuración de la superficie no dependen de la temperatura.

La transformación inversa 1 × 1 → hex se lleva a cabo por celdas vacías en el arreglo 1 × 1, debido a que la geometría 1 × 1 es metaestable comparada con la geometría del arreglo hex. En el modelo se requiere sólo una celda vacía para que la transformación se realice, el cual es considerado como un proceso activado con un factor de frecuencia y una energía de activación apropiada (Fink y col., 1991a; 1991b; Yeo y col., 1995).

Para contar con un modelo relativamente simple

y manejable es necesario incorporar las siguientes restricciones adicionales:

- a) Es importante señalar que los coeficientes iniciales de adsorción para el oxígeno son muy diferentes en las dos fases; tienen un valor muy bajo en la fase hex ( $S_0 \approx 10^{-3} - 10^{-4}$ ) mientras que en la fase  $1 \times 1$  el valor es bastante grande ( $S_0 \approx 0.1-0.3$ ). Por otra parte, el valor del coeficiente de adsorción para el  $\text{CO}_{(gas)}$  es casi el mismo para ambas fases ( $S_0 \approx 0.8$ ) (Gruyters y King, 1997). Por tanto, no se toma en cuenta la adsorción disociativa de oxígeno sobre la fase hex.
- b) La reacción entre dos átomos de oxígeno y su siguiente desorción como  $\text{O}_{2(gas)}$  no son tomados en cuenta en el modelo, ya que estos procesos ocurren arriba de 600 K (Barteau y col., 1981).
- c) Los estudios experimentales de Asakura y col. (1997) muestran que el oxígeno adsorbido no es afectado por la presencia de átomos de Au adyacentes. Inclusive, la función trabajo del oxígeno adsorbido sobre el substrato de Pt(100) limpio únicamente es menor a la función trabajo en presencia de impurezas de Au cuando  $T > 510$  K. Por tanto, en el modelo no se toma en cuenta la difusión de oxígeno adsorbido aún cuando exista la presencia de sitios inertes.
- d) Un factor que se ignora en el modelo es la diferencia de densidades de átomos de platino que existen entre las fases hex y  $1 \times 1$ , la cual es de aproximadamente 20% más alta en el arreglo hex que en la geometría  $1 \times 1$  (Fink y col., 1991a).
- e) No se consideran las interacciones laterales entre las diferentes especies adsorbidas en ambas geometrías. En este estudio el máximo cubrimiento es de un adsorbato por celda o por átomo de metal, el cual es muy alto. En el sistema real el cubrimiento es menor debido a las interacciones laterales que existen entre los adsorbatos, formándose arreglos  $c(2 \times 2)$ - $\text{CO}_{(ads)}$  (Fink y col., 1991b).
- f) Se ignora la adsorción de  $\text{CO}_{(gas)}$  sobre áreas precubiertas de oxígeno. De los experimentos se conoce que el  $\text{CO}_{(gas)}$  adsorbe sobre áreas de Pt(100) cubiertas por oxígeno, formando un mecanismo de Eley-Rideal (ER); sin embargo,

el mecanismo de ER es mucho más lento que el mecanismo de LH (Rotermund, 1997).

## 2.2 Método de simulación

### 2.2.1 Método de Monte Carlo dinámico

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

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

Así, bajo dicho esquema, en este análisis, en donde se estudia la oxidación de CO, se puede tomar en cuenta que la evolución temporal del sistema ocurre como un proceso estocástico de tipo Markoviano, en donde cada paso elemental de reacción tiene una constante de velocidad asociada con la probabilidad por unidad de tiempo, es decir, una velocidad de transición, para que tal paso pueda llevarse a cabo. Una ecuación maestra (ME) describe la evolución temporal de la distribución de todas las posibles probabilidades de los estados del sistema físico (van Kampen, 1992):

$$\frac{\partial P_{\alpha}(t)}{\partial t} = \sum_{\beta} [W_{\beta \rightarrow \alpha} P_{\beta}(t) - W_{\alpha \rightarrow \beta} P_{\alpha}(t)] \quad (7)$$

donde  $P_{\alpha}(t)$  y  $P_{\beta}(t)$  son las probabilidades de encontrar el sistema en los estados  $\alpha$  o  $\beta$ , respectivamente, al tiempo  $t$ ,  $W$  es la probabilidad de transición por unidad de tiempo para diferentes procesos que se toman en cuenta en el sistema como adsorción, desorción, etc.

Esta ecuación puede ser resuelta analíticamente para situaciones muy simples como el problema del caminante al azar en 1D. En el caso del sistema en estudio, debido a su complejidad que presenta, resolver la ME sería imposible, entonces se puede utilizar un método de simulación como el de Monte Carlo dinámico (DMC). Existen diferentes métodos alternos del DMC que pueden ser utilizados para determinar la evolución temporal del sistema. Un método factible para el estudio de reacciones químicas es el “método de selección al azar” (RSM) (Gillespie, 1976), el cual puede ser adaptado a la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  de la manera siguiente:

- i. una celda de la superficie se selecciona al azar con una probabilidad  $1/N$ , donde  $N$  indica el número total de celdas existentes en la red;
- ii. un proceso  $i$  se escoge al azar (por ejemplo: desorción, difusión, etc.) con una probabilidad  $W_i/R$ , donde  $R$  es la suma de las velocidades de transición de todos los posibles procesos (con excepción de adsorción), es decir, la velocidad de transición total del sistema.
- iii. si el proceso seleccionado  $i$  puede llevarse a cabo sobre la celda elegida, entonces ese proceso se efectúa, y
- iv. después de que una celda es seleccionada, el tiempo se incrementa un  $\Delta t$ , de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta t = -\frac{\ln \xi}{NR} \quad (8)$$

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

### 2.2.2 Algoritmo de simulación

Para estudiar el efecto de sitios inertes en la reacción catalítica de  $\text{CO} + \text{O}_2$  en la superficie de Pt(100) se utiliza el algoritmo de simulación siguiente:

- 1) Se construye una red de  $L \times L$  celdas con coordenadas  $(x, y)$  y ccp,
- 2) se selecciona una fracción de celdas al azar y se marcan como inertes (SI),
- 3) se fijan la temperatura del sistema ( $T$ ) y la presión de los reactantes en la fase gas ( $P_i$ ),

- 4) se fija el tiempo inicial ( $t_0 = 0$  s),
- 5) se determinan las velocidades de los procesos,
- 6) se incluye el algoritmo de DMC,
- 7) se mide el tiempo  $t$  de acuerdo a

$$t = t_0 + \Delta t \quad (9)$$

- 8) se acumula  $t$ ,
- 9) se actualiza el tiempo como ( $t_0 = t$ ), y
- 10) el proceso se repite desde el paso 6).

## 3 Resultados y discusión

Las simulaciones de DMC de la oxidación de CO sobre Pt (100) se llevan a cabo a una  $T = 490$  K. En el sistema real el intervalo donde se efectúan oscilaciones por la STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  es a una  $T \approx 450 - 530$  K y presiones parciales de  $p_{\text{CO}} \approx 10^{-3}$  Pa,  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-2}$  Pa (Imbihl y Ertl, 1995; Ertl, 1982), pero los mejores comportamientos temporales se han observado en un intervalo de  $T \approx 480 - 500$  K (Imbihl y Ertl, 1995). Para conocer las constantes de velocidad de cada uno de los procesos es necesario calcularlas con los valores de los parámetros proporcionados por los experimentos. En la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros experimentales y de los valores de los parámetros utilizados en las simulaciones.

En estudios previos se realizaron simulaciones para este mismo sistema sobre una superficie totalmente limpia y no se incluyó el efecto de sitios inertes. En ese análisis se tomó en cuenta diferentes intervalos para los valores de los procesos involucrados y se hizo un estudio detallado del efecto que tiene cada uno de los procesos durante la aparición de los diferentes fenómenos complejos. De ahí se observó que el sistema presenta una rica variedad de comportamientos oscilatorios y espaciales. Las oscilaciones que se obtuvieron fueron de tipo regular, amortiguadas y moduladas. Mientras que, los patrones espaciales que se observaron consistían en estructuras celulares, tiro al blanco (target), espirales dobles y turbulentos (Alas, 2006; Alas y Zgrablich, 2007). En el estudio actual únicamente se toman en cuenta los valores de los procesos en donde se observa la formación de oscilaciones regulares. Para evitar efectos de borde se utilizan redes de tamaño  $L = 1024$  celdas o sitios, de hecho en redes de  $128 \times 128$  sitios es posible observar la formación de oscilaciones regulares y patrones espaciales tipo célula, por tanto

una red de tamaño  $L = 1024$  sitios garantiza que los frentes de reacción se propaguen y puedan, cuando sea necesario, colisionar entre ellos, incluso por las ccp (Alas, 2006). Cabe señalar que en redes pequeñas ( $32 \times 32$  y  $64 \times 64$  sitios) no es posible observar la formación de oscilaciones.

En este análisis, al igual que el anterior, cuando la superficie de Pt(100) se encuentra libre de impurezas, se observa que durante la aparición de las oscilaciones regulares (Fig. 1) se forman patrones tipo célula o burbuja (Fig. 2). Estos comportamientos se deben a que en el sistema se forma un *mecanismo sincronizado* entre los reactantes de la fase gas y los procesos fisicoquímicos que ocurren sobre el sustrato, es decir, se crea un acoplamiento entre la fase gas y los fenómenos dinámicos ocasionados en la superficie por la adsorción de los reactantes. Este mecanismo se describe a continuación.

La simulación empieza con una superficie vacía en la fase hex, en la cual sólo es posible la adsorción de CO. A un cierto cubrimiento de moléculas de  $\text{CO}_{(ads)}$  y con una probabilidad dada, debido al proceso de nucleación pequeñas regiones de la superficie se transforman hacia la fase  $1 \times 1$ , formando islas de  $1 \times 1\text{-CO}_{(ads)}$ , las cuales crecen por fenómenos de entrapamiento, a esta parte del sistema se le conoce como *etapa de transformación*. El oxígeno no se puede adsorber sobre esta fase todavía, porque no se han creado sitios vacíos. Sin embargo, cuando dos moléculas de  $\text{CO}_{(ads)}$  que se encuentran como nn desorben o difunden hacia la fase hex, el oxígeno puede adsorber y disociar. Así un átomo de  $\text{O}_{(ads)}$ , con una cierta probabilidad, puede reaccionar con una partícula de  $\text{CO}_{(ads)}$  que se encuentre como nn, produciendo  $\text{CO}_{2(gas)}$ . Los sitios vacíos creados por la reacción son preferencialmente ocupados por oxígeno, esto se debe a que la velocidad de adsorción del  $\text{O}_{2(gas)}$  es más grande que la de  $\text{CO}_{(gas)}$  ( $p_{\text{O}_2} \approx 10p_{\text{CO}}$ ), para reaccionar de nuevo con moléculas de  $\text{CO}_{(ads)}$  que estén a nn. El evento propicia a que se forme un frente de reacción y se propague sobre la superficie; el proceso se indica como una *etapa reactiva*. En el frente de reacción no hay mucho  $\text{CO}_{(ads)}$  presente, y la adsorción de oxígeno competirá con la transformación de la fase  $1 \times 1$  hacia la fase hex. La superficie se reconstruye lentamente hacia dicha fase; al proceso se le conoce como *etapa de recuperación*. Como la adsorción de  $\text{O}_{2(gas)}$  no es posible en la fase hex y sólo puede adsorberse  $\text{CO}_{(gas)}$ , empieza un nuevo ciclo con la etapa de transformación.

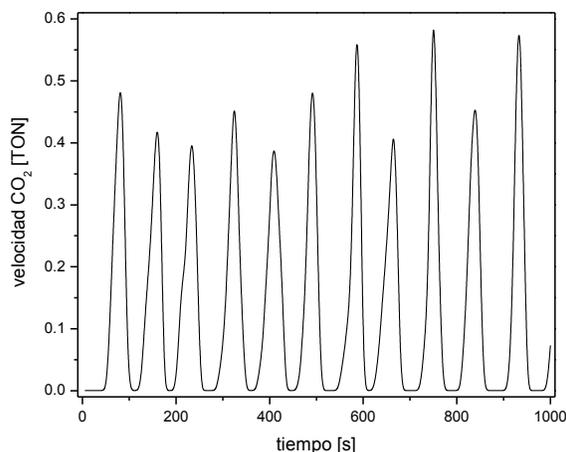


Fig. 1. Oscilaciones libres obtenidas a partir de una superficie limpia. La velocidad de producción de  $\text{CO}_{2(gas)}$  está medida en unidades de *turn over number* (TON), esto es, la cantidad de moléculas producidas de  $\text{CO}_{2(gas)}$  por átomo de platino por segundo. Las presiones parciales de CO y  $\text{O}_2$  en la fase gas son  $2.0 \times 10^{-3}$  y  $4.0 \times 10^{-2}$  Pa, respectivamente, y las constantes de velocidad de los principales procesos son:  $W_{desCO} \approx 1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{difCO} = 30 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{H \rightarrow S} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{S \rightarrow H} \approx 0.3 \text{ s}^{-1}$ .

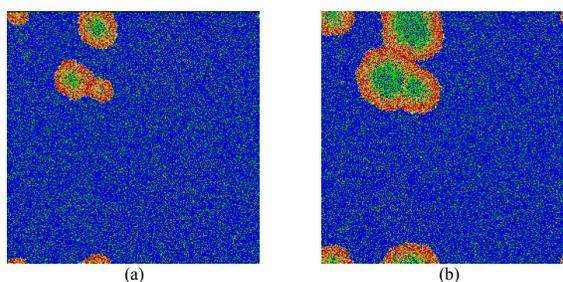


Fig. 2. Fotografías correspondientes a la primera oscilación de la Fig. 1. Las áreas de color verde y azul corresponden a  $\text{CO}_{(ads)}$  en las fases hex y  $1 \times 1$ , respectivamente; las áreas de color rojo son  $\text{O}_{(ads)}$ ; las áreas de color amarillo son celdas vacías en el arreglo hex. Los patrones espaciales son tipo célula obtenidos a diferentes tiempos: a) 55 y b) 60 s.

Cuando existen impurezas sobre la superficie metálica, éstas no pueden cambiar el mecanismo de reacción, pero pueden bloquear la adsorción de CO y  $\text{O}_2$ , la difusión de CO y los procesos de transformación de la superficie. Cuando la fracción de impurezas es pequeña, alrededor del 5 %, esto es, el 5% del total de los sitios son inertes, se observa que la cantidad de  $\text{CO}_{2(gas)}$  producido disminuye. Esto es ocasionado por que la etapa reactiva del

mecanismo sincronizado es lenta en comparación con la etapa reactiva cuando no hay impurezas sobre la superficie. Las impurezas ocasionan que la probabilidad para que el  $\text{CO}_{(ads)}$  se encuentre con el  $\text{O}_{(ads)}$  disminuya. Para que estas especies se encuentren y reacciones se necesita el proceso de difusión el cual se encuentra parcialmente bloqueado. Obviamente con esta cantidad de impurezas el comportamiento oscilatorio no se encuentra afectado en su totalidad, por tanto no tienen efecto determinante sobre éste, y por tal motivo se puede seguir observando el fenómeno de manera regular como se muestra en la Fig. 3. En la Fig. 4 se puede notar que los frentes de reacción son menos anchos comparados con los mostrados en la Fig. 2, esto es por que la cantidad de oxígeno adsorbido sobre la superficie también ha disminuido, pues hay que recordar que el oxígeno gaseoso para adsorber necesita dos sitios vacíos a nn en la fase  $1 \times 1$ , pero la probabilidad para que los sitios cumplan con tal condición ha disminuido.

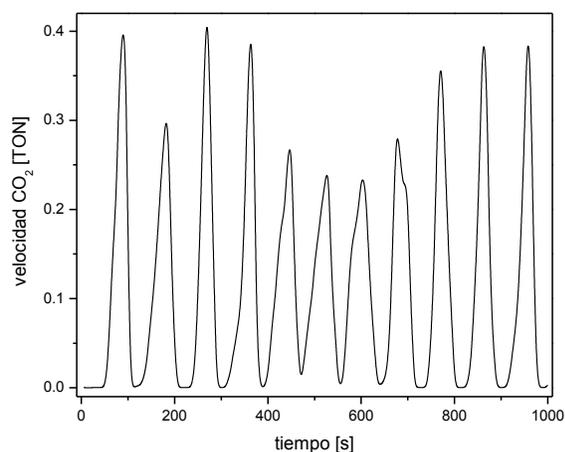


Fig. 3. Oscilaciones libres obtenidas cuando la superficie tiene un 5% de impurezas.

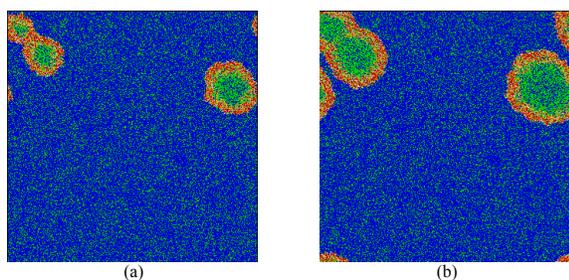


Fig. 4. Fotografías correspondientes a la Fig. 3. a diferentes tiempos: a) 60 y b) 65 s. Se observa que el ancho de las células ha disminuido.

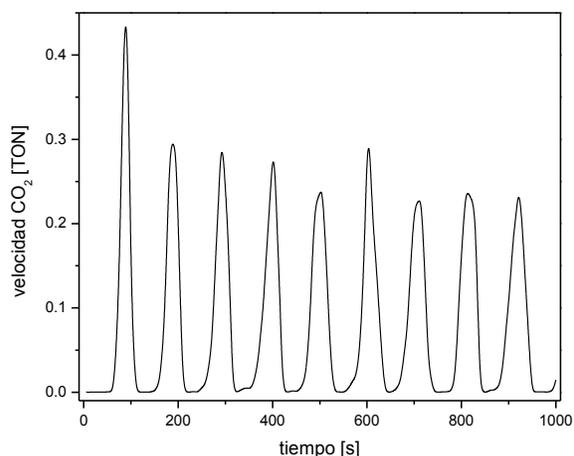


Fig. 5. Oscilaciones libres obtenidas cuando la superficie tiene un 10% de impurezas

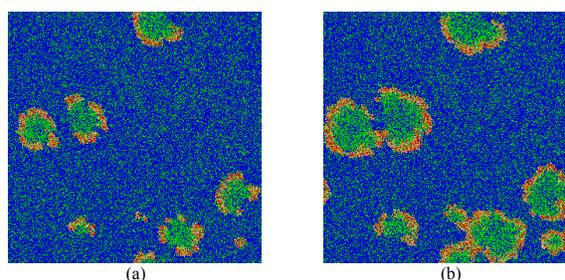


Fig. 6. Fotografías correspondientes a la Fig. 5. a diferentes tiempos: a) 170 y b) 175 s. Se puede observar que la cantidad de CO adsorbido en la fase hex ha aumentado (color verde). Compárese con la Fig. 2.

Cuando la cantidad de impurezas aumentan al 10% sobre la superficie, las oscilaciones no solo se encuentran afectadas en la cantidad producida de  $\text{CO}_{2(gas)}$  sino que también en su periodo. Este hecho se puede observar en la Fig. 5. Esto ocurre por tres razones importantes: primero, el oxígeno tiene poca probabilidad de adsorber y los frentes de reacción se extinguen a tal punto que los patrones rompen su simetría, como se puede notar en la Fig. 6; segundo el CO adsorbido tiene poca probabilidad de difundir, pues los sitios inertes bloquean el salto de éstos a sitios adyacentes; y tercero la formación de núcleos de CO en la fase hex disminuye, lo que ocasiona también una disminución en la reestructuración de la superficie hacia la fase  $1 \times 1$ . Aunque existe producción de  $\text{CO}_2$ , éste se debe principalmente a la difusión del CO adsorbido que logra encontrarse con los átomos de oxígeno que han podido adsorberse. Estos hechos han sido reportado en experimentos realizados para la

oxidación de CO en Pt(100), en el cual se utilizaron átomos de Au como impurezas superficiales. En esos experimentos se observó que la deposición de átomos de Au modifica la formación de los patrones espacio-temporales. Los efectos principales que producen los átomos de oro adsorbidos son la disminución de la probabilidad de adsorción de oxígeno y el decaimiento del coeficiente de difusión para el CO adsorbido. Además, las velocidades de propagación de los frentes de reacción de CO y O son alteradas, lo que ocasiona importantes variaciones en las propiedades de las ondas químicas. Aunado a estos comportamientos, también los átomos de oro inhiben el proceso de nucleación de CO en la estructura hex (Asakura y *col.*, 1997).

Una aportación importante de este trabajo de simulación es que trata de explicar a nivel molecular el efecto que producen los sitios inertes sobre los comportamientos oscilatorio y espacio-temporal del sistema. Mientras que, el trabajo experimental de Asakura y *col.* (1997) únicamente estuvo enfocado en explicar el efecto que producen los átomos de Au (sitios inertes) sobre el fenómeno espacio-temporal de las ondas químicas producidas en el mismo sistema. En comparación con el trabajo experimental, en este trabajo de simulación también se observa que los procesos afectados por la presencia de sitios inertes sobre el sustrato de Pt(100) son la adsorción de O<sub>2</sub>, difusión de CO y nucleación de CO en la fase hex. Por tanto, el modelo no solamente explica el efecto que producen los sitios inertes sobre los comportamientos espacio-temporales sino que también sobre el fenómeno oscilatorio.

Finalmente, se realizaron otras simulaciones para encontrar en que cantidad de impurezas el sistema pierde la capacidad de mantener un comportamiento oscilatorio. Cuando el porcentaje llega a un valor de 15% existe una producción de CO<sub>2</sub> pero en el sistema no se forman oscilaciones regulares (Fig. 7a), así como también los patrones espaciales desaparecen en su totalidad (Fig. 7b). Esto se debe a que sobre la superficie se ha bloqueado una cantidad considerable de sitios y no permiten que los procesos fisicoquímicos ocurran de manera sincronizada, es decir, el mecanismo sincronizado ha desaparecido globalmente. El CO adsorbido se mantiene en la fase hex y solo pequeñas partes locales pueden realizar todavía la reestructuración de la superficie hacia la fase 1 × 1. Cuando se incrementa el porcentaje de impurezas al 16% el sustrato se envenena con CO y los comportamientos temporales desaparecen en su totalidad.

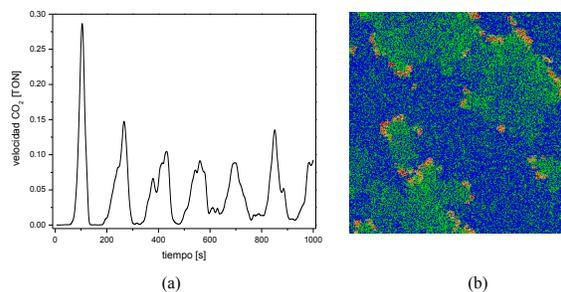


Fig. 7. a) Oscilaciones obtenidas al 15% de impurezas y b) la correspondiente fotografía a 250 s. Se puede observar la destrucción total de los patrones y pérdida de oscilaciones regulares

Cabe señalar que estos resultados están en acuerdo con los reportados por Chávez y *col.* (1998; 1999) al hacer el estudio del efecto de sitios inertes en el mismo sistema. Ellos encontraron que la superficie de Pt(100) alcanza un estado envenenado cuando la concentración de impurezas es de alrededor del 26%. Sin embargo, la diferencia de este trabajo con el de ellos es que se han utilizado diferentes metodologías, esto es, ellos utilizaron un autómata celular para realizar sus simulaciones y aquí se utiliza el método de Monte Carlo. Aunque, este trabajo y el de ellos presentan resultados cualitativos similares, su metodología está basada en un conjunto de reglas que determinan los cambios de estado del sistema, mientras que este estudio está basado en un método de carácter probabilístico o estocástico derivado de los principios de la Mecánica Estadística y es muy útil para estudiar propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas de partículas. Además de esta ventaja, también existe otra muy importante; en la metodología de Monte Carlo dinámico el tiempo real del sistema puede ser medido, es decir, el tiempo “ficticio” de MC clásico puede ser transformado a un tiempo real.

Por otra parte, en el presente análisis se incluyen los parámetros experimentales de los procesos fisicoquímicos para realizar las simulaciones (ver Tabla 1), mientras que en los trabajos de Chávez y *col.* no se toman en cuenta esos parámetros, inclusive durante el estudio de la dinámica de propagación de los frentes de reacción ellos utilizan únicamente la fase 1 × 1 y no incorporan las transiciones de fase hex ⇌ 1 × 1, las cuales están relacionadas con la formación de oscilaciones y por tanto con la creación de frentes de reacción de una manera natural. Por tanto, este trabajo de simulación integra características más cercanas a las observadas en los experimentos.

Tabla 1. Comparación entre los valores de los parámetros utilizados en las simulaciones y los valores experimentales tomados de la literatura. Los valores experimentales pueden ser consultados en las Ref. (Alas, 2006; Alas y Zgrablich, 2007) y las referencias citadas en esos trabajos.

Proceso	$p^{exp}$ (Pa)	$p^{sim}$ (Pa)	$S_0^{exp}$	$S_0^{sim}$
adsorción CO	$\approx 1 - 5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$\approx 0.8$	0.8
adsorción O <sub>2</sub>	$\approx 2 - 5 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$	$\approx 0.1$	0.1
	$\nu^{exp}$ (s <sup>-1</sup> )	$\nu^{sim}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a^{exp}$ (kJ/mol)	$E_a^{sim}$ (kJ/mol)
desorción CO	$4 \times 10^{12} - 3 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{13}$	115 - 159	140
producción CO <sub>2</sub>	$2 \times 10^8 - 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	50 - 100	84
1 × 1 → hex	$2.5 \times 10^{10} - 5 \times 10^{11}$	$6 \times 10^{10}$	103 - 107	106
hex → 1 × 1	—	0.015	$\approx 0$	0
difusión CO		30		

En resumen las impurezas modifican el ambiente del sustrato y hacen que el acoplamiento entre la fase gas y éste se pierda, por tanto el mecanismo sincronizado se destruye y provoca la pérdida de los fenómenos oscilatorios y espaciales en la reacción de CO + O<sub>2</sub> sobre una superficie de Pt(100).

## Conclusiones

En este trabajo se hizo el análisis del efecto que producen las impurezas sobre la superficie de Pt(100) durante la reacción de oxidación de CO por simulaciones de Monte Carlo dinámico. Cuando en el sistema no se toman en cuenta las impurezas, es decir, se tiene una superficie totalmente limpia, se puede observar la formación de oscilaciones regulares y la creación de patrones espaciales tipo célula sobre el sustrato. Estos fenómenos aparecen debido a que se crea un acoplamiento entre los reactantes de la fase gas y los procesos dinámicos que ocurren sobre la superficie del metal, esto conlleva a formar un mecanismo sincronizado entre las partes involucradas. Sin embargo, cuando se crean sitios inertes sobre la superficie, debido a las deposición de impurezas, la dinámica del sistema se afecta, hasta que el mecanismo sincronizado se destruye. Este hecho ocurre cuando el 15% del total de los sitios pierden su actividad catalítica. Principalmente, la adsorción de O<sub>2</sub> desde la fase gas es lenta, el movimiento difusivo del CO adsorbido es obstruido y disminuye la creación de núcleos de CO adsorbido en la fase hex, con lo cual la reestructuración de la superficie hacia la fase 1 × 1 se desactiva.

Este estudio utiliza un modelo muy básico, en el cual se toman en cuenta algunas condiciones experimentales importantes, por ejemplo, las presiones parciales de los gases, la temperatura de reacción, las energías de activación y los factores de frecuencia de los procesos del sistema. Aunque, el tamaño del sistema simulado ( $\approx 0.28 \times 0.28 \mu\text{m}^2$ ) se encuentra muy alejado al tamaño de los sistemas reales, éste es capaz de reproducir y explicar los fenómenos que se observan en los experimentos, como se puede corroborar con los resultados experimentales obtenidos por Asakura y col. (1997). De aquí que el DMC es una herramienta muy útil que presenta ventajas con respecto a las aproximaciones matemáticas, debido a que al utilizar esta metodología se puede conocer de manera local y exacta las interacciones que existen entre las especies y responder al porque ocurre la aparición de fenómenos no lineales en reacciones catalíticas y como pueden ser afectadas éstas.

Es importante mencionar que, en comparación con el trabajo experimental de Asakura y col. (1997), este modelo no solamente trata de explicar el efecto que producen los sitios inertes sobre Pt(100) sobre los comportamientos espacio-temporales sino que también estudia el efecto que ocasionan éstos sobre el fenómeno oscilatorio.

Un reto significativo que existe en este momento es extrapolar esta metodología a sistemas en los cuales las condiciones de operación sean prácticas, por ejemplo que las presiones de los reactantes sean las que se tienen en los procesos industriales o durante la combustión de gases en automóviles, lo cual ayudaría a solucionar problemas de tipo ambiental y no solo a

elucidar los mecanismos de reacción y los procesos moleculares que se encuentran involucrados cuando éstos ocurren.

## Referencias

- Alas S. J. (2006). *Estudio de oscilaciones en la reacción de NO+CO sobre Pt(100) por simulaciones de Monte Carlo*. Tesis de Doctorado en Ciencias (Química), Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México. Disponible en <http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=13206&docs=UAMI13206.pdf>.
- Alas S. J. y Zgrablich, G. (2007). Study of oscillations and pattern formation in the CO + O<sub>2</sub> reaction on Pt(100) surfaces through dynamic Monte Carlo simulation. *Applied Surface Science* 253, 5856-5863.
- Asakura K., Lauterbach J., Rotermund H. H. y Ertl G. (1997). Spatio-temporal patterns on a submonolayer Au-modified Pt(100) surface. *Surface Science* 374, 125-141.
- Barteau M. A., Ko E. I. y Madix R. J. (1981). The oxidation of CO on the Pt(100)-(5x20) surface. *Surface Science* 104, 161-180.
- Borg A., Hilmen A. M. y Bergene E. (1994). STM studies of clean, CO- and O<sub>2</sub>-exposed Pt(100)-hex-R0.7°. *Surface Science* 306, 10-20.
- Chávez F., Vicente L., Perera A. y Moreau M. (1998). Effect of inert sites on the kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100). *Journal of Chemical Physics* 109, 8617-8625.
- Chávez F., Vicente L., Perera A. y Moreau M. (1999). Dynamics of front propagation in the catalytic CO oxidation on Pt(100). *Journal of Chemical Physics* 110, 8119-8128.
- Ertl G. (2000). Dynamics of reactions at surfaces. *Advances in Catalysis* 45, 1-69.
- Ertl G., Norton P. R. y Rüstig J. (1982). Kinetic oscillations in the platinum-catalyzed oxidation of CO. *Physics Review Letters* 49, 177-180.
- Fink Th., Dath J.-P., Imbihl R. y Ertl G. (1991). Kinetics oscillations in the NO + CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling. *Journal of Chemical Physics* 95, 2109-2126.
- Fink Th., Dath J.-P., Bassett M. R., Imbihl R. y Ertl G. (1991). The mechanism of the explosive NO + CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling. *Surface Science* 245, 96-110.
- Gelten R. J., Jansen A. P. J., van Santen R. A., Lukkien J. J., Segers J. P. L. y Hilbers P. A. J. (1998). Monte Carlo simulations of a surface reaction model showing spatio-temporal pattern formation and oscillations. *Journal of Chemical Physics* 108, 5921-5934.
- Gillespie D. T. (1976). A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of Computational Physics* 22, 403-434.
- Gruyters M. y King D. A. (1997). Effects of restructuring in adsorption and reaction dynamics at metal surfaces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 93, 2947-2956.
- Hopkinson A., Bradley J. M., Guo X. C. y King D. A. (1993). Nonlinear island growth dynamics in adsorbate-induced restructuring of quasi-hexagonal reconstructed Pt(100) by CO. *Physics Review Letters* 71, 1597-1600.
- Imbihl R. (2005). Nonlinear dynamics on catalytic surfaces. *Catalysis Today* 105, 206-222.
- Imbihl R. y Ertl G. (1995). Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chemistry Reviews* 95, 697-733.
- Rotermund H. H. (1997) Imaging of dynamic processes on surfaces by light. *Surface Science Reports* 29, 265-364.
- Thiel P. A., Behm R. J., Norton P. R. y Ertl G. (1982). Mechanism of an adsorbate-induced surface phase transformation: CO on Pt(100). *Surface Science Letters* 121, L553-L560.
- van Kampen N. G. (1992). *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Amsterdam: North-Holland.
- Yeo Y. Y., Wartnaby C. E. y King D. A. (1995). Calorimetric measurement of the energy difference between two solid surface phases. *Science* 268, 1731-1732.

Zhdanov V. P. (2002). Monte Carlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation

in heterogenous catalytic reactions. *Surface Science Reports* 45, 231-326.