

Estudo Computacional da Relevância do Substrato na
Cinética de Reacções Catalíticas Heterogéneas

Cristóvão Dias

“An expert is a man who has made all the mistakes which can be made in a very narrow field”

Niels Bohr

Resumo

É de conhecimento geral que os substratos a nível industrial não são completamente limpos, e que a natureza destes influencia significativamente a dinâmica das reacções catalíticas. Assim sendo, pretendeu-se, por um lado, estudar numa perspectiva mais fundamental, o efeito que impurezas inertes presentes nos substratos possam ter na cinética de reacções catalíticas heterogéneas, e por outro lado, o efeito de um substrato específico na dinâmica do sistema.

Numa primeira abordagem, consideraram-se as taxas de adsorção de reagentes muito superiores às da mobilidade destes na superfície do catalisador. Neste contexto, tomou-se como caso de estudo, o limite de reagentes imóveis no substrato catalítico. Nestas condições, estudaram-se, num modelo teórico, as correlações temporais e espaciais características destes sistemas, utilizando para isso novos métodos de medição de correlações.

Numa segunda abordagem, incluiu-se, nos modelos simulacionais, a mobilidade dos reagentes. Aplicaram-se, nestes mesmos modelos, as características específicas de um substrato de paládio. Deste modo, foram estudadas as oscilações existentes para várias condições de pressão e temperatura dos reagentes na fase gasosa.

Obtiveram-se resultados importantes, tanto ao nível do estudo das correlações temporais, como para a caracterização de transições de fase dinâmicas em sistemas fora do equilíbrio, construindo um método que pode ser aplicado para distinguir transições de fase de primeira de transições de fase de segunda ordem. Por outro lado, aplicando os mesmos métodos de Monte Carlo conseguiu-se caracterizar sistemas com valores de parâmetros mais próximos dos experimentalmente observados.

Abstract

It's of general knowledge that the substrates used in an industrial level are not completely clean, and their nature have a large influence in the dynamic of the catalytic reactions. Do to these facts, we aim to study, in one way, the effect that inert impurities present in the substrate have on the kinetics of heterogeneous catalytic reaction, and in another way, the effect of a specific substrate in the dynamic of the system.

In a first approach, we take in account that the reactant adsorption rates are greater than the diffusion ones. In this context, we take as a study case, the limit of immobile reactants in the surface. In these conditions, we study, more theoretically, the time and spatial correlations characteristic of these systems, using for that new methods of correlation measures.

In a second approach, we include the mobility of reactants on the computational models, applied to the specific characteristics of a palladium single crystal. In these conditions, we studied the oscillations present these systems, for different conditions of pressure and temperature of the gas phase reactants.

We obtain some important results for characterizing non-equilibrium dynamical phase transitions, constructing a method that can be applied to distinguish between first order and second order phase transitions. We were also able to apply the same computational methods to characterize more realistic heterogeneous catalytic systems, being able to reproduce experimental conditions.

Prefácio

Durante anos, os fenómenos físicos foram sempre estudados de uma forma teórica ou de uma forma experimental. No entanto, foi necessário encontrar métodos que façam a ligação entre a teoria e a prática, e que consigam compreender os processos intrínsecos de fenómenos que não são passíveis de ser observados através de qualquer uma das duas vertentes referidas. Foi partindo desse princípio que se desenvolveram os métodos computacionais, principalmente aqueles com os quais se consegue compreender a evolução de um grande conjunto de corpos, tal como o método de Monte Carlo.

Nesta tese, aplica-se o método de Monte Carlo, tanto num modelo mais teórico, utilizando Monte Carlo Standard, como numa vertente mais aplicada, utilizando para isso o método de Monte Carlo Cinético. Pretende-se com isto, aperfeiçoar os conhecimentos nesta vasta área de métodos computacionais que são os métodos de Monte Carlo.

Ao aplicar estas técnicas às catálises heterogéneas, consegue-se demonstrar a importância destes métodos, pois verifica-se a sua aplicabilidade a um tema tão importante na sociedade como é o das catálises. Deste modo, foi-me possível, não só aperfeiçoar os meus conhecimentos em métodos computacionais, como entender um pouco melhor o vasto tema das catálises heterogéneas.

Para atingir estes objectivos que me propus, contei com a preciosa ajuda do meu orientador o Professor António Cadilhe, e também com os meus colegas de grupo, o Nuno Araújo tanto a nível científico como de escrita e o Jorge Milhazes na utilização do Linux e do Latex. Para eles os meus sinceros agradecimentos.

Conteúdo

Resumo	iii
Abstract	v
Prefácio	vii
1 Introdução	1
2 Catálises Heterogéneas	5
2.1 A Catálise	5
2.2 Catalisadores Heterogéneos	6
2.2.1 A Adsorção	6
Adsorção Física	6
Adsorção Química	7
Adsorção Química e Física	7
2.2.2 Actividade dos Catalisadores	9
Actividade Catalítica dos Metais	9
2.2.3 Outras Propriedades	11
Selectividade	11
Propriedades Mecânicas e Térmicas	12
2.3 Reacções Catalíticas	13
2.3.1 Mecanismo de Eley-Rideal	13
2.3.2 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	14

2.3.3	Difusão e Desadsorção	14
2.4	Catálise em Metais	16
2.4.1	Características	16
2.4.2	A Oxidação de CO em Platina	17
2.4.3	A Oxidação de CO em Paládio	19
3	Método de Monte Carlo	21
3.1	Introdução ao Método	21
3.1.1	Contextualização Histórica	21
3.1.2	Geradores de números pseudo-aleatórios	22
3.2	Monte Carlo <i>Standard</i>	23
3.2.1	Amostragem Simples	24
	Método para a determinação de π	25
	Integração de funções	28
	Teoria de percolação	29
3.2.2	Amostragem por Importância	30
	Perspectiva Teórica	30
	O Algoritmo de Metropolis: Modelo de Ising	32
3.2.3	Efeito de Tamanho Finito	34
3.2.4	Condições de Fronteira	35
3.2.5	Medição de Agregados	36
3.3	Monte Carlo Cinético	37
3.3.1	Motivação	38
3.3.2	Modelo Dinâmico	39
3.3.3	Processos e Taxas	40
3.3.4	Sistema com Deposição e Difusão	42
	Deposição e Desadsorção	42
	Difusão	44

4	Reagentes Imóveis	47
4.1	Modelo de Ziff-Gulari-Barshad	47
4.1.1	Modelo Computacional	47
4.1.2	Transições de Fase	49
4.2	Substrato Com Impurezas	50
4.2.1	Modelo Ziff-Gulari-Barshad com Impurezas Inertes	51
4.2.2	Transições de Fase num Substrato com Impurezas	52
4.3	Estudo da Correlação Temporal	54
4.3.1	Motivação	54
4.3.2	Método	55
4.3.3	Resultados	56
4.4	Estudo dos Aglomerados de Partículas	61
4.4.1	Motivação	61
4.4.2	Modelo e Simulação	63
4.4.3	Resultados	64
	Funções de Distribuição	64
	Distribuição de Impurezas	68
5	Oscilações em Paládio (110)	71
5.1	Revisão dos estudos da oxidação de CO em Pd(110)	71
5.1.1	Estado da arte	71
5.1.2	Sistema Físico	72
5.2	Regras do Modelo	75
5.2.1	Cálculo do Fluxo de Partículas	76
5.2.2	Medição do Tempo	79
5.3	Oscilações e Ondas	79
5.3.1	Simulações	79
5.3.2	Oscilações	81
5.3.3	Ondas	82

5.4	Modelo com os Parâmetros Experimentais	84
5.4.1	Simulações	84
5.4.2	Resultados	86
6	Conclusões	89

Nomenclatura

$\langle v \rangle$	Velocidade média
α	Expoente da lei de potência correspondente ao número de ligações a impurezas por tamanho do agregado em função da cobertura de impurezas
β	Expoente da função de correlação temporal
\mathcal{H}	Hamiltoniano
ν_0	Frequência de vibração na rede
ϕ	Fluxo de moléculas de gas a incidir numa superfície por unidade de tempo e por unidade de área
θ	Cobertura do sistema
θ_i	Covertura de impurezas no sistema
A	Área
D	Coeficiente de difusão
E_a	Energia de activação
E_d	Energia de activação para o processo de desadsorção
F	Energia livre de Helmholtz
h	Constante de Planck

J_{ij}	Interacção entre dois <i>spins</i> na posição i e j
k_B	Constante de Boltzmann
m_O	Massa de oxigénio
m_{CO}	Massa de monóxido de carbono
MCS	Passo de Monte Carlo (<i>Monte Carlo Step</i>)
ML	Monocamada (<i>Monolayer</i>)
N	Número de partículas num determinado volume de gás
n	Número de moles
$N(t)$	Função do número de partículas na lista de correlação temporal em função do tempo
N_0	Número de partículas iniciais na lista de correlação temporal
N_A	Número de Avogadro
N_I	Número de ligações a impurezas
N_p	Número de partículas na lista de correlação temporal consumidas para tempos curtos
P	Pressão
P_{CO}	Pressão parcial de monóxido de carbono
P_O	Pressão parcial de oxigénio
R	Constante dos gases ideais
r	Taxa de acontecimento de um processo

S	Entropia
s_a	Tamanho de um agregado
s_i	Sentido de um <i>spin</i> na posição i
T	Temperatura
t	Tempo
T_c	Temperatura crítica
V	Volume
W_A	Taxa de adsorção
W_D	Taxa de desadsorção
Y_O	Fracção molar de oxigénio
Y_{CO}	Fracção molar de monóxido de carbono
Y_{CO}^P	Ponto crítico da fracção molar de monóxido de carbono para a transição de aglomerados percolativos de oxigénio
$Y_{CO}^{(1)}$	Ponto crítico da transição de fase de segunda ordem
$Y_{CO}^{(2)}$	Ponto crítico da transição de fase de primeira ordem
Z	Função de Partição

Lista de Tabelas

2.1	Classificação dos metais relativamente à sua adsorção química (retirada de ref.[1]).	16
2.2	Mecanismo da oxidação de CO em Pt(100) com os respectivos processos. .	18
3.1	Valores de π calculados a partir do método de Monte Carlo.	26
4.1	Rectas de regressão linear para o regime de correlação temporal para tempos curtos.	59
4.2	Rectas de regressão linear para o regime de correlação temporal para tempos longos.	60
5.1	Mecanismo da oxidação de CO em Pd(110) com os respectivos processos. .	73
5.2	Mecanismo da oxidação de CO em Pd(110) com os respectivos valores de energia de activação E_a , e de frequência de vibração ν_0 para cada processo. .	74
5.3	Mecanismo da oxidação de CO em Pd(110) retirado do artigo de Latkin et al. [2].	80

Lista de Figuras

2.1	Adsorção física e química de uma molécula diatómica.	8
2.2	Diagrama das orbitais moleculares de (a) O_2 e (b) CO [3].	9
2.3	Diagrama representativo do princípio de Sabatier.	10
2.4	Esquema de diferentes reacções num catalisador.	12
2.5	Esquema da energia de interacção de uma partícula adsorvida com o substrato em função da posição.	15
2.6	Reestruturação da superfície para a Pt(100).	18
2.7	Reestruturação da superfície para o Pd(110).	20
3.1	a) Num sistema isolado a energia deste é mantida constante. Em particular não pode haver troca de matéria b) Num sistema fechado, permite-se a troca de energia. No caso ilustrado, ao sistema é permitido realizar trocas de energia em forma de calor, de forma a manter a temperatura constante e igual à do reservatório.	24
3.2	Distribuição aleatória dos pontos para determinar o valor de π	25
3.3	Representação esquemática de uma agulha colocada aleatoriamente, relacionando o ângulo θ que ela faz com as linhas verticais a uma distância d do centro da agulha à linha mais próxima, e com as linhas espaçadas entre elas de D	27

3.4	Gráfico da distância das agulhas colocadas em função do ângulo. A zona cinzenta corresponde aos valores de d e θ em que a agulha intersecta as linhas.	28
3.5	Distribuição aleatória de pontos para a integração de $f(x)$	29
3.6	Exemplo de um aglomerado percolativo.	30
3.7	Modelo de Ising em campo nulo, com o sistema em que os <i>spins</i> têm quase todos a mesma orientação para $T < T_c$. Observa-se o aparecimento de aglomerados de <i>spins</i> com a mesma orientação para $T \simeq T_c$. Para $T > T_c$, a magnetização é nula e os <i>spins</i> estão orientados aleatoriamente.	33
3.8	Condições periódicas de fronteira numa rede. a) Condições de fronteira periódicas. b) Condições de fronteira periódicas oblíquas.	36
3.9	Numeração de agregados num sistema com condições de fronteira periódicas tanto na horizontal como na vertical, usando o algoritmo de Hoshen-Kopelman.	37
3.10	Perfil de energia de uma superfície onde o sistema transita de um poço de potencial para outro através de uma barreira de potencial. A um tal evento denomina-se processo, e ocorre após um grande conjunto de tentativas falhadas.	40
3.11	Esquema da TST, em que a taxa de transição do estado i para o estado f é r com energia de activação E_a	41
4.1	Esquema representando as regras do modelo de Ziff-Gulari-Barshad.	48
4.2	Diagrama de fases, representando as transições de fase presentes no modelo de Ziff-Gulari-Barshad.	50
4.3	Imagens do sistema antes e depois da transição de fase de primeira ordem.	50
4.4	Esquema com as regras do modelo ZGB com impurezas inertes.	51

-
- 4.5 Diagrama com a transição de fase dinâmica de primeira ordem para 3 valores diferentes de cobertura de impurezas, 0%, 5% e 10%. Podemos observar o desvio no ponto de transição, e o aparecimento de uma transição de fase mais suave com o aumento da cobertura de impurezas. 52
- 4.6 Gráfico dos pontos de transição de fase $Y_{CO}^{(2)}$ em função da cobertura de impurezas. 53
- 4.7 Gráficos da cobertura em função do tempo para 3 valores de cobertura de impurezas, 0%, 5% e 10%. Para cada um desses valores, apresentam-se 3 valores de fracção de monóxido de carbono, $Y_{CO} \simeq Y_{CO}^{(1)}$, $Y_{CO}^{(1)} < Y_{CO} < Y_{CO}^{(2)}$, $Y_{CO} \simeq Y_{CO}^{(2)}$ 56
- 4.8 Esquema do funcionamento do algoritmo de medição da correlação temporal do sistema. Inicia-se com uma lista da posição das partículas de um determinado reagente, e à medida que reagem elas são retiradas da lista e substituídas pelas partículas no fundo da lista. 57
- 4.9 Gráfico de correlação temporal com as rectas de regressão linear para o primeiro regime de decaimento. 58
- 4.10 Gráfico de correlação temporal com as rectas de regressão linear para o segundo regime de decaimento. 59
- 4.11 Imagens do sistema para tempos e cobertura de impurezas diferentes. De cima para baixo temos sucessivamente 0%, 5%, 7.8% e 10% de cobertura de impurezas. O oxigénio e as impurezas são as partículas de cor vermelha e preta respectivamente. No caso do monóxido de carbono, as partículas verdes correspondem ao monóxido de carbono que ainda não foi retirado da lista inicial, e o azul corresponde novas partículas de monóxido de carbono no sistema. 62
- 4.12 Gráfico de correlação temporal para os átomos de oxigénio. 63

- 4.13 Esquema da medição dos agregados de reagentes pelo algoritmo de Hoshen-Kopelmann. Observamos dois agregados, um de monóxido de carbono e outro de oxigénio. A medição do perímetro reactivo, corresponde ao número de ligações ao perímetro onde se pode dar uma reacção, isto é, que possam reagir. A contabilização de impurezas junto ao agregado, também é feita consoante o número de ligações do agregado às impurezas. 64
- 4.14 Gráficos logarítmicos na horizontal e vertical das funções de distribuição de tamanhos de agregados, para um sistema de tamanho 800×800 sítios de rede. Os valores de fracção de monóxido de carbono são (a) $Y_{CO} = 0.51$ e (b) $Y_{CO} = 0.525$ 66
- 4.15 Funções de distribuição de tamanho de agregados numa escala logarítmica, para 0% de cobertura de impurezas. Os tamanhos do sistema são de 100×100 , 400×400 , 800×800 , 1600×1600 e 3200×3200 67
- 4.16 Funções de distribuição de tamanho de agregados numa escala logarítmica. O tamanho do sistema é de 400×400 , e representam as coberturas de impurezas de 0%, 2%, 3%, 4%, 5%, 7.8% e 10%. 68
- 4.17 Número de ligações de impurezas a agregados de a) CO e b) O_2 . As rectas correspondem a coberturas de impurezas de 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 7%, 7.8% e 10%, a contar de baixo para cima. 69
- 4.18 Gráfico do número de ligações a agregados por unidade de área dos mesmos em função da cobertura de impurezas. O gráfico a) corresponde a uma escala linear e o gráfico b) a uma escala logarítmica. 70
- 5.1 Esquema com os mecanismos presentes na oxidação de CO em Pd(110). . . 75
- 5.2 Esquema da colisão numa parede, por parte da quantidade de moléculas de gás correspondentes ao volume do cilindro. 77

- 5.3 Gráficos mostrando as oscilações das coberturas das diferentes partículas presentes no sistema, para valores de tamanho do sistema de 100×100 , 200×200 e 500×500 . Nestes gráficos, o azul corresponde ao CO(a), vermelho a O(a), o preto a O(ss) e o verde a [CO(a)O(ss)]. 82
- 5.4 Imagens do sistema de tamanho 500×500 , para $F = 1500$ e $Y_{CO} = 0.04$ durante uma oscilação completa entre os tempos de 44.7 e 57.6 s. 83
- 5.5 Gráficos com as oscilações das coberturas das diferentes partículas presentes no sistema, para valores de fluxo de $F = 1$, $F = 10$, $F = 100$, $F = 1000$ e $F = 10000$ 84
- 5.6 Gráficos com as oscilações das coberturas das diferentes partículas presentes no sistema, para valores de pressão parcial de monóxido de carbono Y_{CO} de 0.01, 0.04 e 0.1. Nestes gráficos, o azul corresponde ao CO(a), vermelho a O(a), o preto a O(ss) e o verde a [CO(a)O(ss)]. 85
- 5.7 Gráfico da cobertura das partículas do sistema, para tempos em que o sistema começa a ser dominado pelas partículas de oxigênio, para uma rede de tamanho 1000×1000 lugares. 86
- 5.8 Imagens do sistema de tamanho 1000×1000 , para $F = 1500$ e $Y_{CO} = 0.04$ representando o domínio do mesmo por parte do oxigênio, através da propagação de uma frente de onda, entre os tempos de 46.0 e 47.3 s. 87
- 5.9 Gráficos com as oscilações das coberturas das diferentes partículas presentes no sistema, para um tamanho do sistema de 200×200 e com parâmetros reais de pressão e temperatura. Nestes gráficos, o azul corresponde a CO(a), o vermelho a O(a), o preto a O(ss) e o verde a [CO(a)O(ss)]. 88

Capítulo 1

Introdução

As catálises heterogéneas representam um meio eficaz de combate à emissão de gases atmosféricos poluentes [4], podendo existir em instrumentos de controlo (em detectores), impedir a emissão de gases nocivos como nos catalisadores dos automóveis [5, 6], ou até mesmo na construção de células de combustível [7].

O conhecimento adquirido no estudo de processos catalíticos é de grande importância para se conseguir uma melhor performance dos catalisadores. Na base destes conhecimentos estão os avanços experimentais no que concerne à nossa capacidade de observar e controlar matéria em pequenas escalas, até a uma escala nanoscópica. Entre estes avanços também está um melhor e mais aprofundado conhecimento dos mecanismos relevantes num catalisador através do uso de técnicas de análise de superfície em reacções bastantes conhecidas, tais como, síntese do amoníaco [8], conversão de hidrocarbonetos [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], oxidação do monóxido de carbono [17, 18, 19], entre outras [20, 21, 22].

Nesta tese irá ser realizado um estudo computacional de uma reacção catalítica específica, mas os métodos utilizados podem ser aplicados a outros sistemas físicos e a outras catálises que se pretenda estudar. Os modelos computacionais são uma forma de identificar os mecanismos microscópicos de transporte de massa e de reacção relevantes actuando como uma mais-valia em termos de redução de custos e do aperfeiçoamento do ciclo de

produção.

Os modelos computacionais existentes na literatura fazem uso de técnicas ou metodologias que podem ser divididas em Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT) [23, 24, 25], Dinâmica Molecular [26], ou métodos de Monte Carlo [27, 28, 29, 30, 2] (Monte Carlo Standard e Monte Carlo Cinético). Apesar dos sistemas em estudo geralmente evoluírem de acordo com leis físicas bastante conhecidas, é muitas vezes impossível descrever o sistema por técnicas como DFT e Dinâmica Molecular, porque nem todos os processos a nível atómico são conhecidos. Sendo assim, é uma boa aproximação considerar que alguns desses processos ocorrem de uma forma aleatória, de acordo com algumas regras específicas, o que leva ao uso de técnicas de mecânica estatística como os métodos de Monte Carlo para estudar as propriedades destes sistemas complexos.

Apesar de alguns destes modelos serem demasiado simples para caracterizar catálises reais, eles podem servir como ponto de partida para o estudo de sistemas mais complexos, e fornecer um maior entendimento de processos fundamentais nas catálises heterogéneas reais. Será assim aplicado o método de Monte Carlo *standard*, para estudar um sistema simples de reacção de um monómero com um dímero numa superfície representada por uma rede quadrada. Este modelo simples pode representar a reacção catalítica da oxidação de monóxido de carbono em Pt(100), e é denominado modelo de Ziff-Gulari-Barshad [27], sendo também bastante estudado em termos teóricos por apresentar duas transições de fase dinâmicas. Esta reacção específica é de grande relevância para a sociedade no que diz respeito ao controlo de poluição, pois pode ser encontrada nos catalisadores dos automóveis.

Este tipo de modelos, como o de Ziff-Gulari-Barshad, encontram-se dentro do vasto tema de fenómenos fora do equilíbrio, diferenciando-se assim dos fenómenos em equilíbrio termodinâmico. A existência de transições de fase em muitos sistemas físicos em equilíbrio termodinâmico, tem ocupado a comunidade científica desde o século XIX. Sistemas estes, tais como, fenómenos líquido-gás e ferromagnético, foram caracterizados em detalhe na literatura [31]. Apesar de nos últimos anos ter havido um estudo intensivo das

transições de fase presentes em sistemas fora do equilíbrio termodinâmico [32], o conhecimento destas, comparando com transições de fase no equilíbrio, ainda se encontra numa fase inicial. No entanto, os sistemas em equilíbrio, apesar de terem sido alvos de um estudo mais aprofundado, são muito raros de encontrar na natureza, ao contrário dos sistemas fora do equilíbrio termodinâmico. Deste modo, um modelo fora de equilíbrio como o de Ziff-Gulari-Barshad, que apresenta duas transições de fase de natureza distinta, é particularmente interessante.

Os sistemas com reacções, como as catálises heterogéneas, que são fenómenos fora do equilíbrio termodinâmico, podem apresentar outras características especiais que modelos como o de Ziff-Gulari-Barshad não conseguem explicar. Desse modo, para se conseguir entender fenómenos de oscilações, caos ou formação de padrões na superfície, é necessário entrar com outro tipo de mecanismos [33]. Os primeiros trabalhos realizados para entender este tipo de modelos, foram realizados utilizando teoria de campo médio, isto é, resolvendo as equações diferenciais que descrevem a dinâmica do sistema. Apesar de existirem na literatura, os trabalhos que estudam estes fenómenos não lineares usando métodos computacionais como os métodos de Monte Carlo [34], não conseguem reproduzir algumas propriedades específicas destes sistemas.

Numa parte final desta tese, será abordado este tema das oscilações num modelo com reacções. A reacção utilizada será de novo a oxidação do monóxido de carbono, aplicada, especificamente, a um substrato cristalino de paládio com orientação (110). Para simular este tipo de sistemas, que apresentam processos com diferentes taxas de acontecimento e em que se pretende observar oscilações ao longo do tempo, utilizar-se-á o método de Monte Carlo Cinético.

No que concerne à organização desta tese, ela iniciará com um capítulo que introduz o tema de catálises heterogéneas, tentando assim apresentar alguns conceitos importantes para o entendimento dos modelos criados e dos resultados obtidos nos capítulos seguintes. De seguida, será feita uma revisão dos métodos de Monte Carlo, descrevendo com certo detalhe os métodos de Monte Carlo *Standard* e de Monte Carlo Cinético. No capítulo 4

a ênfase está essencialmente num estudo fundamental de como impurezas inertes podem ter um efeito dramático na ordem da transição de fase dinâmica de envenenamento por monóxido de carbono. Por oposição, no Capítulo 5, será realizado um estudo mais aplicado, entrando em consideração com parâmetros experimentais de energias de interacção para a reacção de oxidação de monóxido de carbono em Pd(110).

Na presente tese apresentam-se dois estudos com base em metodologias usualmente empregues em Física Estatística. Um destes representa um estudo computacional pelo método de Monte Carlo *Standard* dum modelo estocástico muito conhecido, nomeadamente, o modelo de Ziff-Gulari-Barshad. Estende-se a sua versão original para se entender a influência do bloqueamento de sítios da rede por monómeros. Como complemento, realizou-se também um estudo, uma vez mais computacional, da ocorrência de oscilações no caso da oxidação de monóxido de carbono num substrato de paládio na direcção $\langle 110 \rangle$.

Capítulo 2

Catálises Heterogéneas

2.1 A Catálise

Em 1835, Berzelius apresentou, pela primeira vez, o termo “catálise” para descrever processos em que pequenas quantidades de determinadas substâncias aumentam a taxa de reacção sem serem consumidas [13]. No entanto, o conceito de aumentar a velocidade de uma reacção só seria reconhecido no início do século XX por Ostwald [1]. A definição de Catálise apresentada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) é de fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria - o catalisador - aumenta a velocidade de uma reacção sem ser consumido no processo.

Do ponto de vista tecnológico, processos catalíticos são de fundamental importância. Assim, na indústria, é extremamente importante aumentar a velocidade de uma reacção, pois aumenta a produtividade e os lucros. Sendo assim, a necessidade de utilizar algo que aumente a velocidade dos processos químicos, levou a que a grande maioria destes sejam catalíticos. A catálise tem um enorme peso no mercado mundial, sendo as catálises industriais responsáveis por, pelo menos um quarto do fabrico mundial de produtos domésticos. A catálise tem o seu uso no processamento de comida, na produção de medicamentos [35], na refinação de petróleo, na síntese de fibras e plásticos e outros produtos

químicos [13]. É necessário referir também a sua aplicação na protecção ambiental e no controlo de poluição [4].

2.2 Catalisadores Heterogéneos

A catálise heterogénea tem como definição o facto do catalisador e dos reagentes estarem em fases diferentes. Esse facto, leva a que a maioria dos processos catalíticos seja de natureza heterogénea, pois envolve tipicamente catalisadores sólidos, e reagentes na fase líquida ou gasosa [36]. Os catalisadores heterogéneos, têm grandes vantagens em termos de estabilidade, custo e toxicidade, havendo também grandes vantagens na utilização, pois são fáceis de preparar, de manusear e reutilizar.

De seguida iremos introduzir algumas características dos catalisadores heterogéneos que será necessário ter em atenção. Estas características, tal como iremos ver, têm uma importância significativa no funcionamento do catalisador.

2.2.1 A Adsorção

O período entre 1920 e 1940 designa-se o período da adsorção [1], em que Taylor propõe a existência de “centros activos” na superfície do catalisador, e Langmuir apresenta a sua curva isotérmica de adsorção, que está na base dos mecanismos de catálise heterogénea posteriormente desenvolvidos por Hinshelwood e Rideal.

Pode-se diferenciar, através das interações que estão envolvidas no processo, dois tipos de adsorção, a adsorção física e a adsorção química. É usualmente feita distinção qualitativa entre a adsorção física e a adsorção química, relativamente às forças de ligação com o substrato e aos mecanismos de adsorção [37].

Adsorção Física

A forma mais fraca de adsorção numa superfície sólida é a adsorção física. É caracterizada pela falta de uma ligação química entre a substância adsorvida e o substrato

[3], e a energia de interacção é principalmente devida às forças de van der Waals. Estas forças resultam da criação de momentos dipolar induzidos pela interacção entre a espécie adsorvida e a superfície.

Os sistemas típicos, em que há adsorção física, são sistemas com gases raros ou pequenas moléculas em substratos metálicos a baixa temperatura. Neste tipo de adsorção, podem formar-se várias camadas de átomos ou moléculas sobrepostas umas às outras, onde a força que as liga ao substrato diminui com o aumento do número de camadas.

Adsorção Química

Na adsorção química, uma ligação química é formada entre o átomo ou molécula adsorvida e o substrato. A energia de ligação com o substrato é da mesma ordem de grandeza das energias de ligação entre os átomos que constituem o próprio substrato. Neste tipo de adsorção forma-se somente uma camada, ou monocamada, e neste caso a força de ligação com o substrato diminui com o aumento da cobertura da superfície [1].

Adsorção Química e Física

Quando as partículas que estão na fase gasosa são moléculas diatómicas, a adsorção química pode ser, ou não, dissociativa. Se for dissociativa, a molécula separa-se em dois átomos individuais ficando cada um deles adsorvido no substrato. Na adsorção dissociativa não existem somente adsorção química. Existe também adsorção física quando a molécula é atraída para o substrato. Quando a molécula aproxima-se o suficiente do substrato, ela é adsorvida quimicamente, sofrendo uma dissociação em dois átomos. Este mecanismo, tal como podemos ver na Figura 2.1, acontece porque a energia de activação necessária para dissociar uma molécula adsorvida, é muito menor que a energia de activação necessária para dissociar a molécula no estado gasoso.

Pode-se observar na Figura 2.1 que a molécula diatómica começa a sua adsorção por uma adsorção física representada pela curva X. Podemos também observar que a curva de energia potencial para a adsorção física cruza-se com a curva Y que corresponde à

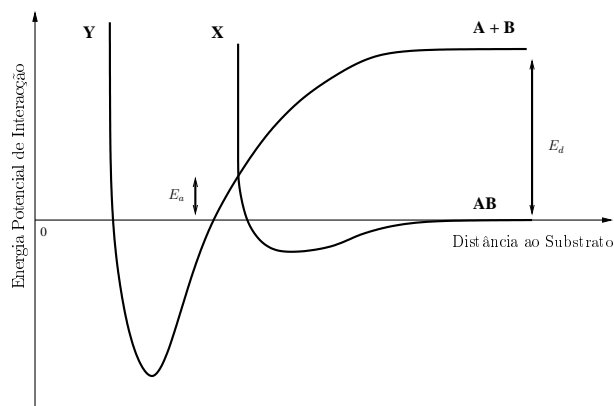


Figura 2.1: Adsorção física e química de uma molécula diatómica.

adsorção química. Sendo assim, a passagem de uma adsorção física para uma química, com dissociação da molécula, é facilitada pois a energia de activação E_a , passa a ser bastante menor de que a energia de activação E_d necessária para dissociar a molécula. Podemos assim afirmar que a adsorção química é responsável pela actividade do catalisador, pois ao dissociar as moléculas diatómicas intervenientes na reacção, diminui a energia necessária para que ocorra reacção, aumentando a velocidade da mesma.

Como neste trabalho as partículas adsorvidas são as molécula de oxigénio e de monóxido de carbono, torna-se necessário entender quais as diferenças em termos de adsorção. Para o caso da molécula de oxigénio, esta sofre uma adsorção dissociativa, ao contrário da molécula de monóxido de carbono que continua na forma molecular após a adsorção. A diferença entre os dois comportamentos pode ser dada pela energia de ligação entre os dois átomos constituintes das moléculas, pois no caso do oxigénio a ligação é dupla, e para o caso do monóxido de carbono a ligação é tripla tal como podemos ver na Figura 2.2, através do número de orbitais ligantes presentes.

Ao adsorverem de forma diferente no substrato, os calores de adsorção tomam valores diferentes para as duas moléculas. No caso do monóxido de carbono, como este não se dissocia, é criada uma ligação com o substrato através da sua orbital ligante de maior energia (ver Figura 2.2). Para o oxigénio, como este se dissocia ao ser adsorvido pelo substrato, a ligação vai ser para cada átomo de oxigénio com os átomos da superfície, e

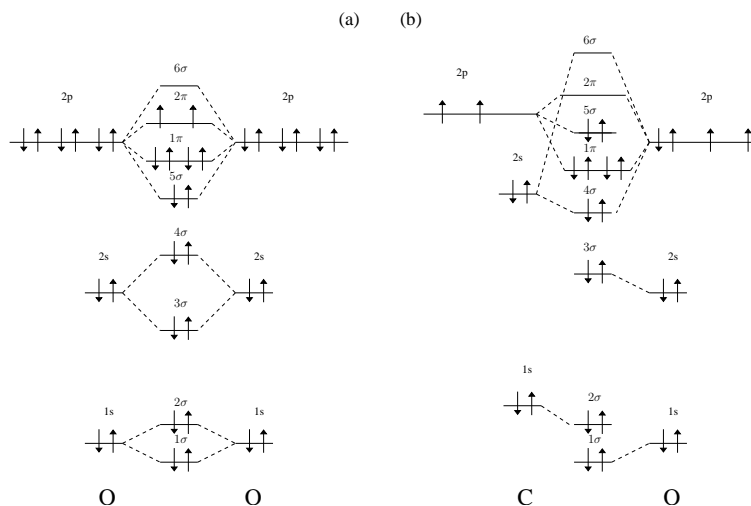


Figura 2.2: Diagrama das orbitais moleculares de (a) O_2 e (b) CO [3].

como o átomo de oxigénio é muito electronegativo, a sua ligação ao substrato é fortemente energética [3].

2.2.2 Actividade dos Catalisadores

A capacidade que um catalisador tem de aumentar a velocidade de uma reacção é denominada actividade de um catalisador. Numa reacção catalítica, a actividade de um catalisador pode ser expressa de várias formas, dependendo do propósito de utilização. Podemos medir a actividade catalítica, a título de exemplo, em termos de temperatura ou tempo necessários para atingir uma determinada meta na conversão, ou da conversão obtida em determinadas condições (a uma determinada pressão). Como na presente tese se pretende estudar em detalhe as reacções catalíticas em substrato metálicos, é importante ver como se comporta a actividade catalítica nestes.

Actividade Catalítica dos Metais

Algumas teorias, de carácter empírico, foram criadas para se explicar a actividade catalítica dos metais. Deste conjunto de teorias, a mais aceite é a que assenta no “Princípio

de Sabatier”. Nesta, a essência da catálise é a formação de produtos intermediários os quais não podem ser, nem demasiado estáveis, nem demasiado instáveis. Sabatier [1] afirma que, para uma determinada reacção, existe um calor de adsorção dos reagentes com o catalisador para o qual se obtém o máximo de actividade. Tal acontece porque uma ligação com a superfície demasiado forte, torna difícil ser quebrada, levando o reagente a envenenar o catalisador. Pelo contrário, se as forças de ligação forem muito fracas, os reagentes não se ligam ao substrato e não se encontram em quantidade suficiente no catalisador para que este tenha alguma actividade, logo a reacção será muito lenta.

Podemos então verificar, a partir do diagrama da Figura 2.3, que para uma determinada reagente a catalisar e um determinado catalisador, temos um calor de adsorção específico. O princípio de Sabatier mostra assim que, para catalisadores com calores de adsorção muito baixos, temos actividades muito baixas. Aumentando o calor de adsorção, atinge-se um determinado valor para o qual a actividade toma o seu valor máximo, sendo esse o melhor catalisador a utilizar. A partir desse valor de calor de adsorção, a energia associada à adsorção é tão elevada que os reagentes envenenam o catalisador, diminuindo assim a sua actividade.

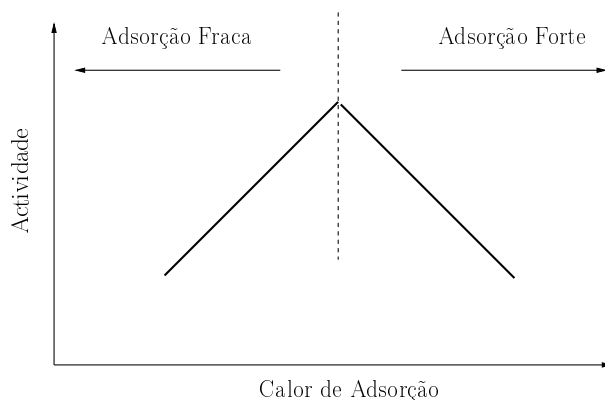


Figura 2.3: Diagrama representativo do princípio de Sabatier.

2.2.3 Outras Propriedades

Selectividade

Na maior parte dos processos industriais, há reacções secundárias as quais não são desejáveis. Uma das propriedades dos catalisadores é a de favorecer a produção de um determinado produto em relação a outros. Esta propriedade é designada de selectividade e o seu cálculo é feito comparando as velocidades das várias reacções que ocorrem simultaneamente no catalisador [11].

Como corolário, conclui-se que num catalisador, a sua actividade não é necessariamente proporcional à sua capacidade de aumentar a velocidade de uma reacção, pois quanto maior a actividade de um catalisador, maior o número e mais incisiva a presença de reacções secundárias indesejadas. Esse factor é importante, pois o catalisador não deve somente seleccionar as espécies activas da reacção, mas deve também impedir as reacções secundárias não desejadas [14]. Por esta razão, é necessário utilizar o catalisador apropriado para quebrar as ligações das moléculas dos reagentes a utilizar, sem activar outros reagentes desnecessários. Para tal, deve-se escolher criteriosamente entre os vários tipos de catalisadores existentes. Catalisadores estes, que podem ser simplesmente metálicos ou combinados com outros compostos, tais como óxidos, sulfuretos e cloretos.

Os problemas, em termos de selectividade, de um catalisador dividem-se em três tipos (ver Figura 2.4). Em primeiro lugar, duas reacções independentes podem ocorrer concomitantemente dando lugar a dois produtos de reacção diferentes a partir de dois compostos diferentes. Em segundo lugar, pode haver um composto, o qual reaja de duas formas distintas, levando à formação de dois produtos de reacção diferentes onde somente um deles é desejável. Por último, pode a situação de um dos produtos da reacção ser mais instável e reagir com outro produto, dando origem a um produto indesejável.

Apesar destes problemas, depois de se conhecer o mecanismo reaccional, podemos escolher as características do catalisador que mais favorece o mecanismo em causa. Para tal, podemos entrar com factores de origem distinta, nomeadamente electrónicos e geomé-

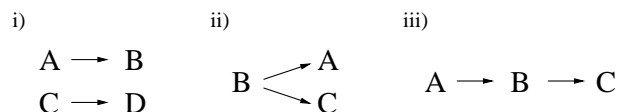


Figura 2.4: Esquema de diferentes reacções num catalisador.

tricos. Como exemplo dos factores electrónicos, referenciamos o princípio de Sabatier e o critério de escolha recai sobre o catalizador que tenha o calor de adsorção ideal para o mecanismo requerido. Como exemplo de factores geométricos, temos a forma do catalizador, o seu tamanho e a quantidade de centros activos presentes neste.

Propriedades Mecânicas e Térmicas

Os reagentes utilizados em processos industriais podem ser de diferentes tipos e encontrarem-se em diferentes estados físicos. Torna-se assim, ser necessário construir catalisadores que se adaptem à diversidade de reagentes. Como existe uma miríade destes últimos, as interacções destes com os catalisadores é também diversificada. Assim sendo, os catalisadores necessitam de ter propriedades mecânicas diversas consoante o tipo de reagente e o seu estado físico. Por exemplo, quando os catalisadores são móveis, devem ter uma grande resistência à fricção na sua superfície de forma a impedir a perda de material do próprio. No caso de catalisadores fixos estes devem ter uma grande resistência à compressão por parte das cargas a que estão sujeitos e evitar desse modo a sua degradação.

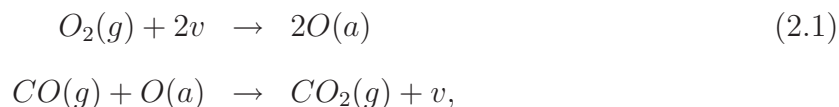
No caso de reacções fortemente endotérmicas ou exotérmicas, o catalisador necessita de ser um bom condutor térmico de forma a favorecer as transferências de calor, reduzindo desta forma os gradientes térmicos no reactor. Deve também possuir, em alguns casos, uma elevada capacidade térmica pois pode necessitar de acumular energia interna durante um determinado processo, para poder fornecer mais tarde à reacção sob a forma de calor.

2.3 Reacções Catalíticas

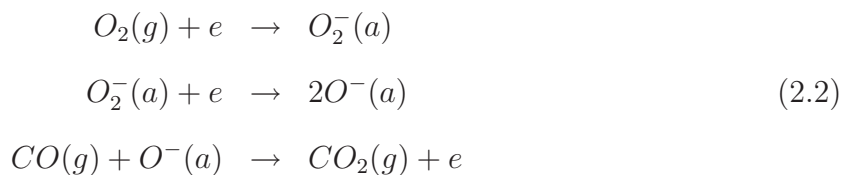
No campo científico das catálises, o estudo das reacções ainda é uma área em grande desenvolvimento. Apesar do apoio por parte da indústria, muito há para entender sobre as reacções catalíticas. A título de exemplo, do muito ainda por entender, cabalmente temos a situação de reagentes que se encontram na fase gasosa, para os quais não sabemos se estes somente reagem quando estão ambos adsorvidos na superfície do catalisador, ou se pode haver uma reacção entre um reagente no estado gasoso e outro adsorvido no substrato. Estes dois mecanismos são denominados Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, respectivamente, e representam dois casos limite relevantes de mecanismos de reacção [38].

2.3.1 Mecanismo de Eley-Rideal

Para exemplificar o mecanismo de Eley-Rideal, usamos a reacção de oxidação do monóxido de carbono. No caso deste mecanismo, para que os reagentes na fase gasosa reajam com reagentes adsorvidos na superfície, é necessário ter atenção na escolha do substrato. O mecanismo de Eley-Rideal pode ser explicado de forma geral pelo sistema de equações,



em que (g) corresponde às espécies na fase gasosa e (a) às espécies adsorvidas no substrato. Neste caso a molécula de oxigénio dissocia-se no substrato após a adsorção, e a reacção dá-se com uma molécula de monóxido de carbono na fase gasosa. Podemos completar o mecanismo de Eley-Rideal, introduzindo a sequência de equações,

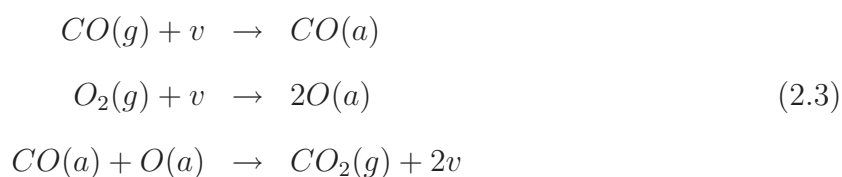


que podemos assumir como um possível mecanismo, em que e corresponde a um electrão [3].

Tal como podemos observar no sistema de equações (2.2), o monóxido de carbono reage com o oxigénio que se encontra no substrato na forma de O^- , o que é possível pois o oxigénio facilmente atrai cargas livres.

2.3.2 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

Para o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, usaremos também a reacção de oxidação do monóxido de carbono como exemplo. Tal mecanismo pode ser representado pelo sistema de equações 2.3,



Neste caso, verificamos que a molécula de oxigénio é adsorvida pelo substrato e dissocia-se em dois átomos de oxigénio. Por seu lado, a molécula de monóxido de carbono também é adsorvida no substrato, mas não sofre dissociação. Quando ambas as moléculas se encontram adsorvidas em lugares vizinhos no substrato, elas reagem entre si formando uma molécula de dióxido de carbono. A molécula de dióxido de carbono desadsorve logo de seguida deixando dois lugares vazios na superfície.

2.3.3 Difusão e Desadsorção

Nos catalisadores, as reacções são normalmente o mecanismo predominante, mas existem casos em que a difusão é o processo limitante. Tais casos podem acontecer quando a reacção é muito rápida e a pressão é baixa, ficando assim a difusão como o processo necessário para que haja reacção. Assim sendo, para que haja uma reacção, é necessário que os reagentes difundam no substrato e se coloquem em posição de reagir, isto é, a uma

determinada distância entre eles.

Uma partícula (átomo ou molécula) quando adsorvida no substrato, encontra-se dentro de um poço de potencial em equilíbrio térmico com aquele. Nesta situação, a partícula oscila dentro do poço de potencial, podendo sair do substrato por desadsorção, desde que consiga ultrapassar a energia de activação E_d . A taxa de desadsorção da partícula é proporcional a $\exp(-E_d/k_B T)$, a qual pode até ser pequena devido a uma energia de activação elevada.

Pelo contrário, no caso da difusão, como a partícula não deixa de se encontrar adsorvida no substrato, ao transitar de um sítio para outro na superfície, a energia de activação é em geral menor do que na desadsorção. Sendo assim, o processo de difusão pode ser simplesmente definido como uma sequência de saltos de um para outro poço de potencial. Se não houver nenhuma interacção que privilegie a difusão num sentido específico, podemos simplesmente representar o mecanismo de difusão pelo esquema da Figura 2.5, onde E_m corresponde à energia de activação do processo de difusão.

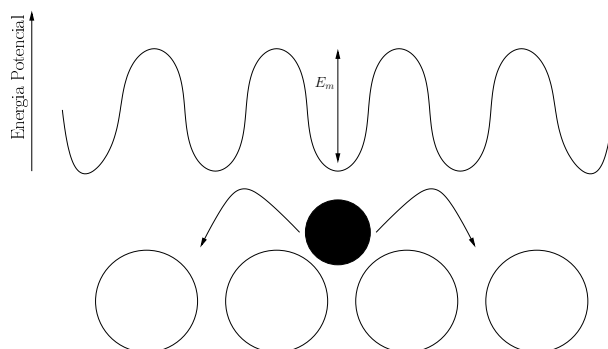


Figura 2.5: Esquema da energia de interacção de uma partícula adsorvida com o substrato em função da posição.

2.4 Catálise em Metais

2.4.1 Características

Os metais são o tipo de catalisadores mais usados em catálises heterogéneas, devido à sua actividade (ver secção 2.2.2) entre outras características [39]. Uma adequada adsorção química dos compostos é fundamental para a actividade de um determinado catalisador. Neste contexto, torna-se necessário conhecer o grau de adsorção de gases em metais. Para alguns gases, podemos ver que o seu calor de adsorção segue a seguinte sequência: $O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$.

Na escolha de um catalisador para uma determinada reacção, temos de ter em consideração o calor de adsorção de determinados reagentes nesse catalisador. Para tal podemos utilizar a Tabela 2.1. Esta tabela mostra quais os compostos que são adsorvidos por um determinado grupo de catalisadores e os que não o são. Verificamos no caso da oxidação do monóxido de carbono, no grupo B_2 que estes metais adsorvem facilmente o monóxido de carbono e o oxigénio, mas não adsorvem o dióxido de carbono. Este último é facilmente libertado, o que favorece a oxidação do monóxido de carbono nesse tipo de metais.

Tabela 2.1: Classificação dos metais relativamente à sua adsorção química (retirada de ref.[1]).

Grupo	Metais	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
A	Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Re	+	+	+	+	+	+	+
B_1	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B_2	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
C	Al, Mn, Cu, Au	+	+	+	+	-	-	-
D	K	+	+	-	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-
F	Se, Te	-	-	-	-	-	-	-

O facto dos metais do grupo B_2 , na Tabela 2.1, favorecerem a reacção de oxidação do monóxido de carbono, leva a prestar maior atenção aos catalisadores constituídos por cristais de Platina e por cristais de Paládio. Outro motivo pelo qual se incide mais

nos substratos dos metais do grupo da platina, é o facto de neste trabalho se realizar um estudo, no Capítulo 4, de um modelo teórico de reacção numa rede quadrada que pode corresponder a um substrato de Pt(100), e também, no Capítulo 5, se representar a oxidação do monóxido de carbono num substrato de Pd(110).

2.4.2 A Oxidação de CO em Platina

Dentro da miríade das catálises heterogéneas, a reacção de oxidação de monóxido de carbono em metais do grupo da platina, toma uma singular preponderância devido ao controlo da poluição, e, como tal, tem sido sujeita a um estudo intensivo [40]. Esta reacção segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (ver secção 2.3.2). Foi comprovado que o mecanismo de Eley-Rideal (ver secção 2.3.1) não é representativo desta reacção, pois é observado experimentalmente que o monóxido de carbono é adsorvido pela superfície, passando nesta um determinado tempo de latência antes de reagir [33].

Tem-se realizado avanços no estudo da reacção de oxidação de monóxido de carbono em platina e noutros substratos. O estudo deste tema tem apresentado um crescente interesse na literatura, devido a uma maior disponibilidade de métodos de análise experimental, tais como “Field Electron Microscopy” (FEM) e “Field Ion Microscopy” (FIM) [41], “High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy” (HREELS), “Temperature Programmed Reaction” (TPR) e “Molecular Beams” (MB) [42], e “Scanning Tunneling Microscopy” (STM) [17]. No entanto, o avanço mais significativo no estudo desta reacção tem a ver com a observação de oscilações para algumas orientações da platina em determinadas condições de pressão e temperatura. Este tema tem sido extensivamente abordado, e podem-se encontrar na literatura vários artigos de revisão sobre o assunto [33, 43, 34].

No caso da platina, as orientações mais estudadas, que apresentam oscilações, são as de Pt(100) e Pt(110), sendo que na orientação de Pt(111) não se observam oscilações [33]. Nas orientações de Pt(100) e Pt(110), observam-se as oscilações devido a transições na sua estrutura, enquanto no caso da orientação Pt(111), esta mantém-se estável numa estrutura 1×1 .

O tipo de reestruturação na orientação de Pt(100) é de $1 \times 1 \rightleftharpoons hex$ [44, 45], tal como podemos ver na Figura 2.6, e é resultante da interação dos reagentes com o substrato. Quando a Pt(100) se encontra completamente limpa, esta apresenta uma estrutura reconstruída *hex*, mas quando o monóxido de carbono é adsorvido no substrato, a superfície sofre uma reestruturação $hex \rightarrow 1 \times 1$.

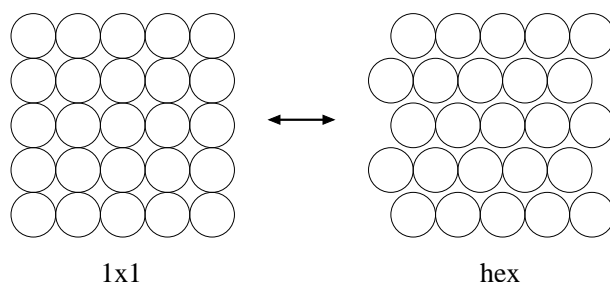


Figura 2.6: Reestruturação da superfície para a Pt(100).

Quando a superfície se encontra numa estrutura 1×1 , o oxigénio tem um coeficiente de adsorção $S_{(1 \times 1)} \simeq 0.3$, enquanto na estrutura *hex* o seu coeficiente de adsorção é $S_{(hex)} \simeq 10^{-3}$ [46]. Tais variações da estrutura do substrato e do coeficiente de adsorção do oxigénio estão na base do aparecimento das oscilações. Um mecanismo detalhado dos processos envolvidos está apresentado na Tabela 2.2 [47].

Tabela 2.2: Mecanismo da oxidação de CO em Pt(100) com os respectivos processos.

Número	Processo
I)	$CO(g) + v \rightarrow CO(a)$
II)	$CO^{(hex)}(a) \rightarrow CO(g) + v^{(hex)}$
III)	$4CO^{(hex)}(a) \rightarrow 4CO^{(1 \times 1)}(a)$
IV)	$v^{(1 \times 1)} \rightarrow v^{(hex)}$
V)	$O_2(g) + 2v^{(1 \times 1)} \rightarrow 2O^{(1 \times 1)}(a)$
VI)	$CO(a) + O^{(1 \times 1)}(a) \rightarrow CO_2(g) + v^{(1 \times 1)} + v$
VII)	$CO^{(1 \times 1)}(a) \rightarrow CO(g) + v^{(1 \times 1)}$
VIII)	$CO(a) + v \rightleftharpoons v + CO(a)$

Tal como podemos ver no mecanismo apresentado, o monóxido de carbono pode ad-

sorver em qualquer lugar do substrato (I), e pode também desadsorver do substrato para qualquer estrutura, mas com taxas diferentes dependendo se é uma estrutura *hex* (II) ou 1×1 (VII). Neste mecanismo considerou-se que o substrato é reestruturado quando encontramos um agregado de 4 moléculas de monóxido de carbono, passando de *hex* para 1×1 (III), ou passando espontaneamente de 1×1 para *hex* (IV). Como o coeficiente de adsorção do oxigénio é muito baixo numa estrutura *hex*, então é uma boa aproximação somente permitir adsorção em 1×1 (V). A reacção (VI) obedece ao mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, em que o monóxido de carbono reage com oxigénio quando estão em lugares vizinhos da rede. Finalmente, temos a difusão do monóxido de carbono no substrato (VIII), sendo este um processo com uma taxa bastante elevada. Estes mecanismos formam um conjunto de processos capazes de reproduzir as condições do sistema [47], podendo ser alterados com a introdução de outros processos que porventura possam afectar um pouco a dinâmica deste.

2.4.3 A Oxidação de CO em Paládio

O mecanismo elementar de oxidação de monóxido de carbono em paládio é do tipo Langmuir-Hinshelwood tal como no caso da platina. Esta reacção em paládio é menos estudada na literatura de que no caso da platina, mas têm sido aplicados os mesmos métodos de análise experimentais em ambos os casos.

Neste tipo de substrato, também se observam oscilações para algumas orientações do substrato, tais como Pd(110) e Pd(210), e o aparecimento de ciclos de histerese na produção de dióxido de carbono para variações das pressões parciais [48]. Mas enquanto na platina as modificações são reestruturações da rede, no caso do paládio, o mecanismo responsável pelas oscilações é a formação de oxigénio de subcamada [33],



o qual é facilmente observado experimentalmente [49]. Voltaremos aos mecanismos res-

ponsáveis pelas oscilações em paládio no Capítulo 5.

Apesar do mecanismo responsável pelas oscilações em Pd(110) não ser uma reestruturação da rede, também se pode observar uma passagem da estrutura 1×1 para 1×2 , também designada de “missing row”, (Figura 2.7).

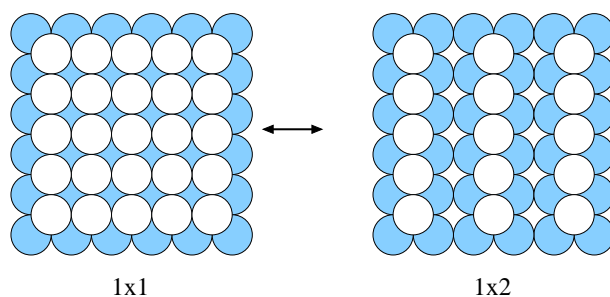


Figura 2.7: Reestruturação da superfície para o Pd(110).

Apesar de esta não ser directamente responsável pelas oscilações, tal reestruturação induzida pelos reagentes adsorvidos influencia a difusão de monóxido de carbono [50]. Voltaremos, uma vez mais, a este mecanismo no Capítulo 5.

Capítulo 3

Método de Monte Carlo

3.1 Introdução ao Método

3.1.1 Contextualização Histórica

Desde o século XIX que se diferencia dois tipos de métodos matemáticos para resolver problemas físicos, nomeadamente problemas envolvendo poucos corpos, e resolvidos, a título de exemplo, através do recurso a equações diferenciais ordinárias, e metodologias de ataque a problemas de muitos corpos que são resolvidos através da mecânica estatística [51]. Uma das muitas aplicações da mecânica estatística é o método de Monte Carlo, o qual recorre à solução de um problema físico através de uma amostra da população obtida usando uma sequência aleatória de números [52].

Antes mesmo de ser chamado de Método de Monte Carlo, vários cientistas utilizaram o mesmo princípio para estudar sistemas físicos. Pode-se mesmo encontrar usos desse método nos tempos da Babilónia e do Antigo Testamento [52]. No entanto, o real aparecimento do denominado método de Monte Carlo iniciou-se na década de 40 do século XX por Fermi, Ulam, von Neumann, Metropolis entre outros, através do uso de geradores de números aleatórios para o estudo de sistemas físicos [53]. Naquela altura, dois acontecimentos, à partida sem relação, nomeadamente o primeiro teste bem-sucedido da bomba atómica e a construção do primeiro computador electrónico, levaram ao nascimento do

método de Monte Carlo [54]. ENIAC foi o nome dado a um dos primeiros computadores electrónicos e apesar de ser usado para um grande número de cálculos matemáticos, von Neumann propôs a sua utilização para estudar as reacções nucleares presentes na explosão de uma bomba atómica. Como se estava ainda a decorrer a segunda grande guerra houve um grande apoio a esse projecto. No entanto, foi somente em 1947, já depois do fim da guerra, que John von Neumann e Stan Ulam iniciaram um possível uso do método de Monte Carlo, como método estatístico no estudo da difusão de neutrões em reacções de fissão nuclear, utilizando para tal o ENIAC.

O nome de Monte Carlo, foi então sugerido por Metropolis, baseando-se no gosto que Ulam tinha pelo jogo e também pelas histórias que este contava sobre o seu tio que gastava o dinheiro da família no casino de Monte Carlo. O nome de Monte Carlo persistiu, ficando, desde então, a geração de números aleatórios relacionada com a aleatoriedade das roletas nos casinos.

3.1.2 Geradores de números pseudo-aleatórios

Tal como foi anteriormente dito, o nome de Monte Carlo tem origem na roleta dos casinos, roleta esta que para cada tentativa, gera aleatoriamente um número. Como não seria prático utilizar um gerador de números como a roleta para estudar sistemas físicos [55], tornou-se necessário criar algoritmos computacionais capazes de os gerar em grandes quantidades e com boas propriedades estatísticas. Na verdade, não se consegue, computacionalmente, gerar números realmente aleatórios, daí a denominação, muitas vezes usada, de números pseudo-aleatórios. Tal denominação tem a ver com o tipo de algoritmos utilizados, forçosamente determinísticos, usados na geração das sequências de números. Assim, sempre que o estado do gerador for o mesmo, a sequência de números resultante mantém-se [56].

Os geradores mais frequentes podem ser facilmente descritos. Tendo em consideração que os computadores actuais conseguem armazenar inteiros de 32-bit ou 64-bit, o maior inteiro representável é de $2^{31} - 1$ ou $2^{63} - 1$, respectivamente. Tem de se considerar apenas

31 bits devido a se ter de reservar um bit para o sinal. Também se retirou uma unidade devido ao número zero. Regra geral, segue a expressão $m = 2^{n-1} - 1$, onde n representa o número de bits.

O algoritmo para gerar números aleatórios criado por Neumann, é chamado de “middle-square digits” [54]. Este algoritmo consiste em escolher inicialmente um inteiro de n dígitos, elevá-lo ao quadrado ficando um número com aproximadamente o dobro dos dígitos que o anterior. Extrai-se desse número os n dígitos centrais e itera-se o processo para se gerar novos números pseudo-aleatórios [57].

Outro exemplo de um gerador de números aleatórios consiste numa sequência de números gerados a partir do número anterior N_0 multiplicado por uma constante a , devendo esta tomar valores elevados e ímpares (Ex: 75311). Ao se gerar o primeiro número, o número anterior N_0 tem um valor inicial elevado e ímpar a que se chama a “semente” (*seed*). O número aleatório final é o resto da divisão do produto anterior por m , que é o maior inteiro representável no computador. Esta última operação aplica-se somente quando o resultado da multiplicação é maior do que m , ultrapassando, desta forma, o maior inteiro representável. Podemos representar esta geração de números pseudo-aleatórios pela equação,

$$N_i = (aN_0) \bmod m. \quad (3.1)$$

3.2 Monte Carlo *Standard*

O facto do método de Monte Carlo assentar na geração aleatória de estados, através da utilização de números pseudo-aleatórios, permite simular em tempo útil sistemas de muitos corpos com graus de complexidade elevada. Neste capítulo, dividiu-se o método de Monte Carlo *Standard* em dois tipos de amostragem: a *amostragem simples* e a *amostragem por importância*. Aos dois tipos de amostragem referidos correspondem os sistemas físicos denominados de *Conjunto Microcanónico* e *Conjunto Canónico*[58], respectivamente. A

estes também correspondem, respectivamente, a noção de sistema isolado e de sistema em contacto com um reservatório de calor (Figura 3.1). Assim, a amostragem simples é usada para representar sistemas isolados, isto é, sistemas em que a energia interna do mesmo é constante. Por outro lado, a amostragem por importância é usada para estudar sistemas fechados, em contacto térmico com um reservatório de calor, nos quais a temperatura é mantida constante.

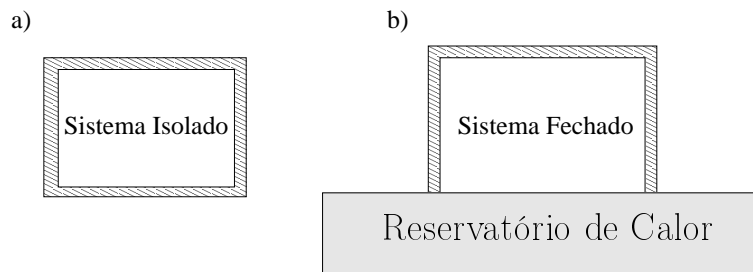


Figura 3.1: a) Num sistema isolado a energia deste é mantida constante. Em particular não pode haver troca de matéria b) Num sistema fechado, permite-se a troca de energia. No caso ilustrado, ao sistema é permitido realizar trocas de energia em forma de calor, de forma a manter a temperatura constante e igual à do reservatório.

3.2.1 Amostragem Simples

Como foi anteriormente referido, introduz-se o conceito de amostragem simples no contexto de um sistema isolado, através do método de Monte Carlo. Num sistema isolado, a energia interna deste mantém-se constante, por não haver possibilidade de trocas de energia com a vizinhança. Por tal razão, há uma grande vantagem em usar amostragem simples para estudar este tipo de sistemas, pois são sistemas que não dependem de nenhuma condição externa aos mesmos, e todos os seus estados são equiprováveis para uma dada energia. Pode-se, então, gerar esses diferentes estados, aleatoriamente, e somente fazer a média do observável para o qual se pretende estudar.

Para além destas aplicações, de relevância em Física, a amostragem simples por Monte Carlo também é frequentemente usada em problemas matemáticos. Vamos abordar alguns

desses problemas nos próximos tópicos por serem ilustrativos do método e acessíveis. Começamos com um método para a determinação de π , recorrendo ao método de Monte Carlo por amostragem simples, sendo este método posteriormente generalizado ao cálculo da integração de funções. Finalmente, apresentaremos a teoria de percolação, que é um modelo, resolvido por métodos de Monte Carlo, com aplicação em inúmeros sistemas físicos [59].

Método para a determinação de π

A constante matemática π é conhecida em todo o mundo, tem o valor aproximado de 3.141590, e pode ser definida como a razão entre o perímetro e o diâmetro de uma circunferência. Pretendemos neste contexto realizar o cálculo do número π recorrendo ao método de Monte Carlo. Para tal, fazemos uso de um gerador de números aleatórios, e tal como podemos ver na figura 3.2, geram-se pontos uniformemente distribuídos no interior do quadrado.

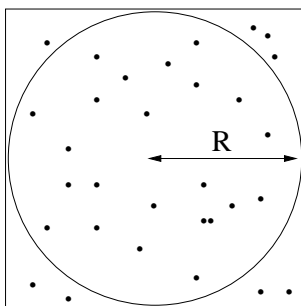


Figura 3.2: Distribuição aleatória dos pontos para determinar o valor de π .

Os pontos gerados são contabilizados, como estando fora ou no interior do círculo. Como a distribuição dos pontos é aleatória e uniformemente distribuída, o número de pontos contidos no interior do círculo é proporcional à sua área. Podemos, desta forma, calcular as áreas das figuras geométricas através do número de pontos que se encontram dentro de cada uma das figuras. A fracção de pontos gerados que se encontram no interior da circunferência será igual ao quociente entre a área do círculo e a área do quadrado. O

valor de π é determinado pela equação,

$$\frac{N_{circ}}{N_T} = \frac{A_{\circ}}{A_{\square}} = \frac{\pi r^2}{4r^2} = \frac{\pi}{4}, \quad (3.2)$$

onde N_{circ} representa o número de pontos dentro do círculo, A_{\circ} é a área do círculo, A_{\square} é a área do quadrado e r o raio do círculo. Podemos assim calcular o valor de π , e exemplificar um uso comum da amostragem simples pelo método de Monte Carlo. Como exemplo do uso do método de determinação de π , temos na Tabela 3.1 diferentes valores de π , para diferentes quantidades de pontos gerados.

Tabela 3.1: Valores de π calculados a partir do método de Monte Carlo.

Nº de Pontos Gerados	Valor de π
10^1	2.909091
10^2	2.851485
10^3	3.084915
10^4	3.119688
10^5	3.143729
10^6	3.142873
10^7	3.142256
10^8	3.141745

Em termos históricos, o cálculo de π através de métodos de Monte Carlo existe desde o século XVIII. Através da conhecida experiência das Agulhas de Buffon, onde esta consiste em atirar aleatoriamente agulhas numa grelha de rectas paralelas. Sabendo o tamanho das agulhas e a distância entre as rectas paralelas, consegue-se estimar π [60].

Tal como exemplificado na Figura 3.3, as agulhas são lançadas aleatoriamente sobre uma superfície plana contendo um conjunto de linhas paralelas equidistantes entre si a uma distância D . O comprimento das agulhas deve ser igual à distância, D , entre as linhas paralelas. Para cada lançamento de uma agulha, mede-se a distância d do centro da agulha à linha mais próxima e mede-se o ângulo desta com a linha paralela. Sem perda de generalidade, considera-se o tamanho das agulhas e a distância entre linhas como tendo o valor unidade. Deste modo, podemos afirmar que a distância mais afastada

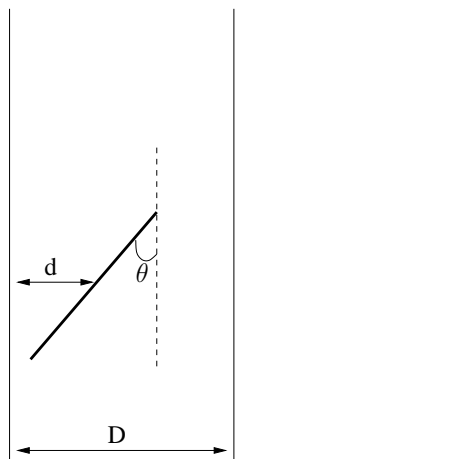


Figura 3.3: Representação esquemática de uma agulha colocada aleatoriamente, relacionando o ângulo θ que ela faz com as linhas verticais a uma distância d do centro da agulha à linha mais próxima, e com as linhas espaçadas entre elas de D .

entre a agulha e a linha mais próxima tem de ser de $\frac{1}{2}$, o que corresponde a um ângulo de 90° graus para a agulha intersectar a linha mais próxima. Assim, a condição para a agulha intersectar a linha mais próxima, é dada por $d \leq \frac{D}{2} \text{sen}(\theta)$. Se traçarmos um gráfico da distância d em função do ângulo θ (ver Figura 3.4), podemos ver que todas as agulhas que intersectam as linhas estão contidas na região delimitada pela função $\frac{D}{2} \text{sen}(\theta)$ e pelo eixo dos xx. Assim sendo, observamos na Figura 3.4, que a área é a integral da função $\frac{\text{sen}(\theta)}{2}$ entre 0 e π , que dá 1, e a área do rectângulo é $\frac{\pi}{2}$. Por esta razão, a probabilidade de uma agulha intersectar uma linha é dada por,

$$\frac{N_0}{N_T} = \frac{A_2}{A_1} = \frac{1}{\pi/2}, \tag{3.3}$$

sendo N_0 o número de agulhas que intersectam as rectas, N_T o número total de agulhas, A_1 a área do rectângulo na Figura 3.4 e A_2 a área da semi-elipse também na Figura 3.4.

Nos dois exemplos descritos para a determinação do valor de π , tanto em termos computacionais com a geração de pontos, como em termos experimentais com o lançamento de agulhas, quanto maior for número de casos gerados, maior será a precisão na estimativa do valor de π obtida. Se o número de casos gerados tender para infinito, então o valor

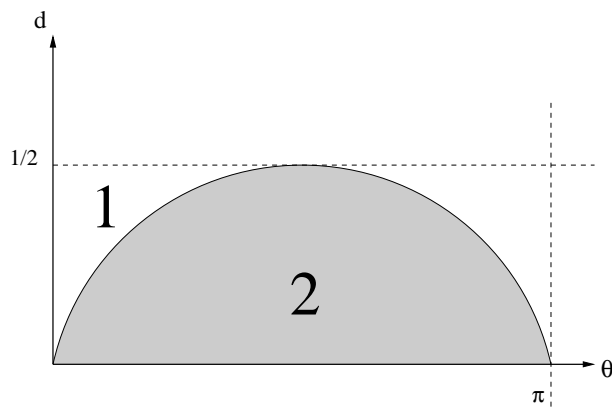


Figura 3.4: Gráfico da distância das agulhas colocadas em função do ângulo. A zona cinzenta corresponde aos valores de d e θ em que a agulha intersecta as linhas.

desta estimativa irá convergir para π . Em situações usuais de cálculo computacional, a precisão do cálculo vai depender da qualidade do gerador de números aleatórios.

Integração de funções

Um dos usos mais generalizados do método de Monte Carlo é através do cálculo da integral de funções. Utilizando amostragem simples, pode-se calcular a integral de funções num determinado intervalo. Para se determinar a integral de $f(x)$, geram-se pontos aleatoriamente numa área delimitada pelo intervalo de integração e por um valor máximo acima da função a integrar. Pode-se observar na Figura 3.5 como se encontram distribuídos os pontos dentro e fora da área da função.

Considerando que N_{total} é o número total de pontos gerados e que N_0 é o número de pontos dentro da área da função, podemos calcular a integral de $f(x)$ entre x_i e x_f pela equação,

$$\int_{x_i}^{x_f} f(x)dx = \frac{N_0}{N_{total}} [Y_{max}(x_f - x_i)], \quad (3.4)$$

onde Y_{max} representa o valor em y até onde serão gerados pontos aleatoriamente.

Este método de integração de funções corresponde a um exemplo da amostragem simples no método de Monte Carlo e, tal como podemos ver, o resultado da integração vai

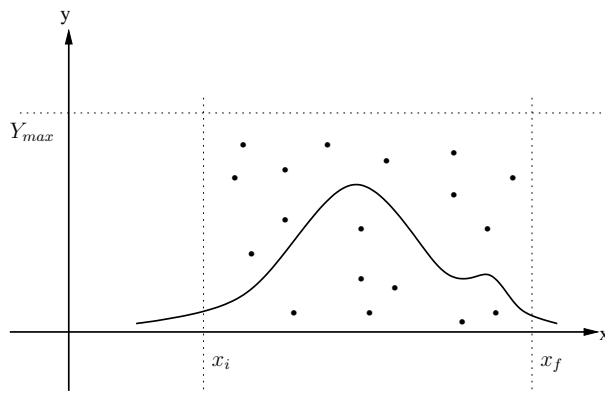


Figura 3.5: Distribuição aleatória de pontos para a integração de $f(x)$.

dependem da qualidade do gerador de números aleatórios e também do número de pontos gerados, sendo que um maior número de pontos gerados aumenta, em geral, a precisão do cálculo da integral da função. O tempo de CPU necessário para que os resultados converjam para o valor esperado depende da precisão do resultado que se pretende obter. Embora este método tenha uma baixa precisão e o seu uso no contexto presente para problemas a uma variável seja de interesse meramente acadêmico para demonstração da amostragem simples, para integrais multidimensionais, o recurso a este método é de fundamental importância.

Teoria de percolação

O modelo da percolação tem servido de paradigma para muitos fenômenos físicos, tais como, infiltração de líquidos em rochas e solos, condução elétrica em materiais nanoestruturados, grau de luminosidade através das nuvens, propagação de fogos florestais, etc. Numa versão abstracta deste modelo, podemos defini-lo em termos puramente geométricos. Assim, consideremos, a título de exemplo, o caso particular da rede quadrada, onde um sítio da rede é ocupado com uma probabilidade p e deixado vazio com probabilidade $q = 1 - p$ [53]. Existe uma probabilidade crítica, p_c , para a qual o sistema possui um agregado que se estende a toda a rede. A um tal agregado, denomina-se agregado percolativo (ver Figura 3.6). Este, apesar de ocupar uma fracção infinitesimal de todos

os pontos da rede, na prática consegue ligar dois pontos desta tão afastados quanto se queira.

É importante referir que o modelo de percolação tem um comportamento diferente conforme se trate de um sistema a uma dimensão (1D), duas dimensões (2D) ou três dimensões (3D). No caso do modelo a 1D, para se conseguir um aglomerado que conecte dois pontos, é necessário uma cobertura completa, donde concluímos que p_c tem de ser igual a 1. No caso de 2D ou 3D, observamos o aparecimento de aglomerados percolativos tal como acima descritos, para valores de p_c inferiores a 1.

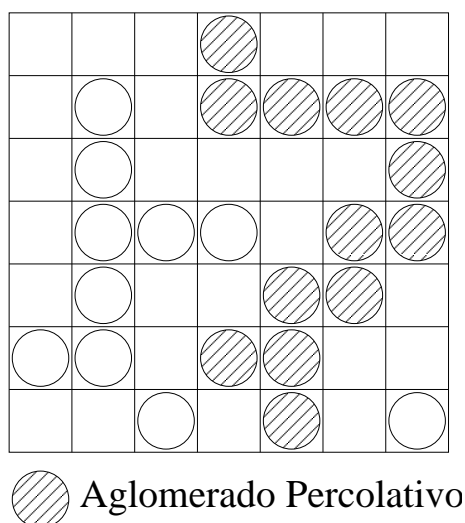


Figura 3.6: Exemplo de um aglomerado percolativo.

3.2.2 Amostragem por Importância

Perspectiva Teórica

Nos sistemas fechados, em contacto térmico com um reservatório de calor, já não se pode afirmar que a energia interna destes se mantém constante. Nestes casos, como o sistema em estudo é muito mais pequeno que o reservatório de calor, considera-se que as trocas de energia do sistema com o reservatório de calor não influenciam a temperatura a que este se encontra [61]. Assim sendo, nestes sistemas a temperatura constante, a

probabilidade de se ter um estado do sistema segue uma distribuição de Boltzmann. A uma dada temperatura, a distribuição de energias em torno do valor médio será, em princípio, Gaussiana. Para caracterizar o sistema, utilizamos a denominada função de partição, que contém toda a informação essencial, com a forma geral,

$$Z = \sum_x e^{-\mathcal{H}(x)/k_B T}, \quad (3.5)$$

em que $\mathcal{H}(x)$ corresponde ao Hamiltoniano do sistema na configuração x , T é a temperatura e k_B é a constante de Boltzmann. A probabilidade do sistema estar num determinado estado x , também se relaciona com a função de partição [62], e é representada pela equação,

$$P(x) = \frac{1}{Z} e^{-\mathcal{H}(x)/k_B T}. \quad (3.6)$$

Assim sendo, a estimativa da média de uma determinada função observável O , sobre uma amostra de N estados x_i é representada pela equação,

$$\langle O(x) \rangle = \sum_{i=1}^N P(x_i) O(x_i). \quad (3.7)$$

Nestes casos, ao tentar determinar a equação 3.7, é fundamental distribuir os estados do sistema de acordo com um determinado peso $P_{eq}(x_i)$ proporcional ao factor de Boltzmann, ficando assim com uma distribuição de energias em torno do valor médio apropriado. Chama-se a este método, o método de Monte Carlo por amostragem por importância. Nestes casos, o cálculo do valor médio duma observável passa a ser [56],

$$\langle O(x) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N e^{-\mathcal{H}(x_i)/k_B T} O(x_i) / P_{eq}(x_i)}{\sum_{i=1}^N e^{-\mathcal{H}(x_i)/k_B T} / P_{eq}(x_i)}, \quad (3.8)$$

obtendo assim, uma simples média aritmética sobre as diferentes configurações,

$$\langle O(x) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O(x_i). \quad (3.9)$$

O Algoritmo de Metropolis: Modelo de Ising

Como se tem vindo a referir, a amostragem por importância é aplicada num alargado conjunto de sistemas físicos relevantes por ser fácil manter a temperatura constante em condições experimentais. Um algoritmo frequentemente utilizado para se estudar estes sistemas, por método de Monte Carlo por amostragem por importância, é o denominado algoritmo de Metropolis, introduzido por Metropolis e outros em 1953 [63], baseado em trabalhos anteriores [64]. Este algoritmo, genericamente, consiste em comparar as energias num dado estado inicial e final do sistema. Se a diferença de energias for negativa, isto é, a energia do sistema no estado final for menor da do estado inicial, este transita de estado. Se, por outro lado, a diferença de energias for positiva, isto é, a energia do sistema no estado final for maior da do estado inicial, este transita de estado com uma probabilidade igual ao factor de Boltzmann ($\exp(-\Delta E/k_B T)$). Este algoritmo pode ser aplicado, de forma geral, a muitos modelos, que representem sistemas físicos a temperatura constante, sendo o modelo de Ising um dos mais conhecidos.

O modelo de Ising pode ser usado para representar um vasto conjunto de sistemas [56], mas a sua aplicação mais conhecida é na magnetização. Uma forma de estudar a magnetização por Monte Carlo é pela representação de *spins* numa rede. *Spins* estes, que na Física Estatística, costumam ser representados pelos valores +1 e -1.

Neste sistema, pode-se também considerar a aplicação de um campo magnético externo H , o qual favorece o aparecimento de *spins* paralelos a este (orientados no mesmo sentido). Tendo em atenção a interacção ente os dois *spins* na posição i e j da rede dada por J_{ij} , a qual é positiva no caso ferromagnético e negativa no caso anti-ferromagnético, e o seu sentido s_i podendo ser +1 ou -1. O Hamiltoniano do sistema pode ser representado do seguinte modo,

$$\mathcal{H} = -J \sum_i \sum_{j>i} s_i s_j - H \sum_i s_i. \quad (3.10)$$

Sabendo o Hamiltoniano do sistema, aplicamos o algoritmo de Metropolis para se

estudar o seu comportamento. Como o Hamiltoniano não depende explicitamente do tempo, este corresponde à energia do sistema. Nestas condições, a aplicação do algoritmo de Metropolis é imediata, bastando para tal calcular as energias correspondentes aos estados final e inicial do sistema.

Dito isto, o algoritmo de Metropolis aplicado ao modelo de Ising, inicia-se escolhendo um *spin* na rede para alterar, e calcula-se a diferença de energia entre o estado final e o inicial. Se o $\Delta E \leq 0$, inverte-se o *spin*. Caso seja maior que zero, gera-se um número aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1, e verifica-se se esta é maior ou menor que $\exp(-\Delta E/k_B T)$. Caso seja maior não se altera o *spin*, mas se por outro lado for menor, muda-se a orientação do *spin* nesse lugar da rede. Denomina-se de passo de Monte Carlo à interação do procedimento exposto correspondente ao número de *spins* (partículas na situação geral)

Se no modelo de Ising considerarmos que o campo magnético é zero, obtemos uma transição de fase de segunda ordem a uma determinada temperatura crítica, T_c [65]. Abaixo de T_c , temos estados do sistema em que os *spins* estão maioritariamente orientados no mesmo sentido, enquanto que acima de T_c temos estados aonde os *spins* estão aleatoriamente orientados (ver figura 3.7).

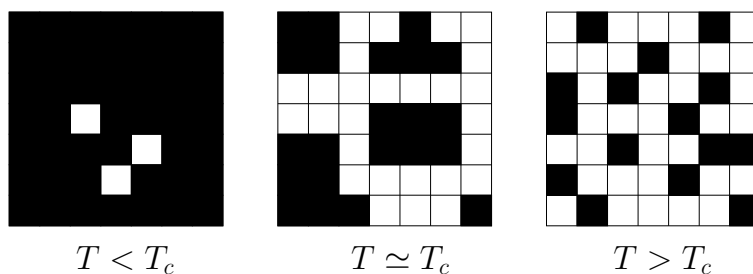


Figura 3.7: Modelo de Ising em campo nulo, com o sistema em que os *spins* têm quase todos a mesma orientação para $T < T_c$. Observa-se o aparecimento de aglomerados de *spins* com a mesma orientação para $T \simeq T_c$. Para $T > T_c$, a magnetização é nula e os *spins* estão orientados aleatoriamente.

3.2.3 Efeito de Tamanho Finito

Ao simularmos sistemas físicos com base no método de Monte Carlo, deparamo-nos com limitações computacionais para reproduzir o tamanho desses mesmos sistemas e o número de partículas neles presentes [53]. Porém, uma das grandes vantagens em utilizar o método de Monte Carlo, é o facto de este representar correctamente sistemas físicos reais sem ser necessário recorrer a um número elevado de partículas. Isso deve-se ao facto, de em muitos casos, o método de Monte Carlo tender rapidamente para o limite termodinâmico para tamanhos do sistema bem menores dos sistemas experimentais que se pretendem simular.

No modelo de percolação anteriormente apresentado (ver Secção 3.2.1), observamos uma transição de fase, correspondente ao ponto em que, no sistema, podemos encontrar um aglomerado percolativo [62]. Relembrando que no modelo de percolação são ocupados lugares numa rede com probabilidade p , são deixados vazios com probabilidade $1 - p$, e o aparecimento de aglomerados percolativos dá-se na probabilidade p_c . Nesse estado do sistema, se o tamanho da rede for aumentado para o infinito, teremos um transição exacta nessa probabilidade p_c , em que para $p < p_c$ não existem aglomerados percolativos, e para $p > p_c$ existe de certeza um aglomerado percolativo. Sendo assim, a probabilidade p_c corresponde à probabilidade mínima para que apareça um só aglomerado percolativo.

Para o modelo de Ising, também encontramos uma transição de fase, junto à temperatura T_c . Tal como se disse anteriormente, se o campo magnético H for nulo, a transição de fase junto à temperatura crítica é de segunda ordem. Nestas condições, mede-se o comprimento de correlação para se conhecer a correlação espacial entre os vários *spins*. O comprimento de correlação pode ser aproximado ao diâmetro médio de um agregado de *spins* com a mesma orientação [31], podendo assim ser muitas vezes da ordem de grandeza do sistema, mesmo para valores de T um pouco acima de T_c . Esses casos, levam a que se deva fazer um estudo prévio para diferentes tamanhos de rede, realizando desse modo um estudo de tamanho finito ao sistema.

3.2.4 Condições de Fronteira

Os sistemas físicos anteriormente descritos, tais como os exemplos dados no caso da teoria de percolação, são sistemas que podem, normalmente, ser aproximados a uma rede. Ao reproduzir sistemas físicos em redes, através do método de Monte Carlo, é necessário ter em atenção as regras específicas pelas quais cada sistema se rege. No entanto, ao se tratarem de sistemas reais, o poder computacional exigido para representá-los pode ser demasiado elevado. Deste modo, é necessário minimizar os efeitos que o tamanho da rede possa ter no estudo em causa, e resolver também o problema dos lugares na periferia do sistema não terem o mesmo número de ligações a lugares vizinhos que os que se encontram no interior da rede. Para isso, aplicam-se condições de fronteira periódicas, tal como se pode observar na Figura 3.8(a).

As condições de fronteira periódicas consistem em conectar um lugar na fronteira do sistema a outro lugar de fronteira do outro lado do sistema, ficando assim, todos os lugares da rede com o mesmo número de ligações a lugares vizinhos. Deste modo, conseguimos simular sistemas, tais como sistemas com difusão de partículas, em que se uma partícula se move para além das fronteiras do sistema, esta passa para o seu vizinho correspondente, que se encontra do outro lado da rede.

Outra aplicação de condições das fronteira são as condições de fronteira oblíquas, tal como podemos observar na Figura 3.8(b). Estas condições de fronteira são de mais fácil implementação, pois pode-se considerar a rede como unidimensional em que o vizinho na fronteira é o lugar de rede imediatamente a seguir. Apesar da sua fácil implementação, o seu uso pode levar ao aparecimento de uma tendência na rede, como no caso da Figura 3.8(b), em que as condições de fronteira oblíquas levam a que, no caso de uma difusão de partículas, estas se desloquem com uma tendência numa determinada direcção, perdendo assim a homogeneidade do sistema [53].

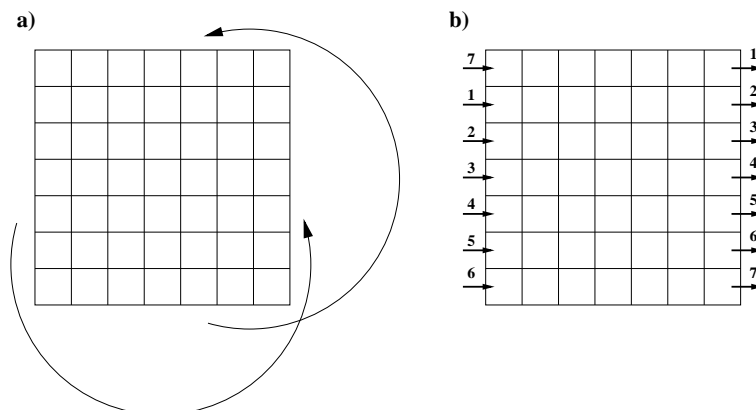


Figura 3.8: Condições periódicas de fronteira numa rede. a) Condições de fronteira periódicas. b) Condições de fronteira periódicas oblíquas.

3.2.5 Medição de Agregados

Como se viu no caso da teoria de percolação, existe necessidade de identificar os agregados presentes no sistema, de forma a se poder identificar o aglomerado percolativo. Para tal, necessita-se de um método eficaz para estudar os aglomerados presentes num determinado sistema.

Para um estudo simples e eficaz, usa-se o algoritmo apresentado por Hoshen e Kopelman [66]. Este algoritmo é particularmente eficiente na identificação de aglomerados no sistema, usando uma técnica de numerar as partículas pertencentes ao mesmo aglomerado com o mesmo número. Assim, percorre-se a rede que forma o sistema, linha a linha, e identificam-se as partículas pertencentes a um mesmo agregado.

Esta abordagem simples aplicar-se-ia facilmente se se estivesse a tratar de aglomerados quadrados, mas no caso de agregados ramificados, como acontece na teoria de percolação, aparecem facilmente numerações diferentes para partículas pertencentes a um mesmo agregado. No algoritmo de Hoshen-Kopelman apresenta-se uma forma simples de resolver este problema, criando uma lista complementar que guarda a numeração dos diferentes aglomerados, e sempre que se encontram duas partículas dum mesmo agregado com numeração diferente, a lista é actualizada de forma a considerar, esses dois agregados, um

só.

A medição de agregados, usando o algoritmo de Hoshen-Kopelman, não é somente usada para o caso da teoria de percolação, pode ser facilmente adaptada a outros sistemas em que se necessite de identificar agregados, incluindo também sistemas com condições de fronteira periódicas (ver Figura 3.9).

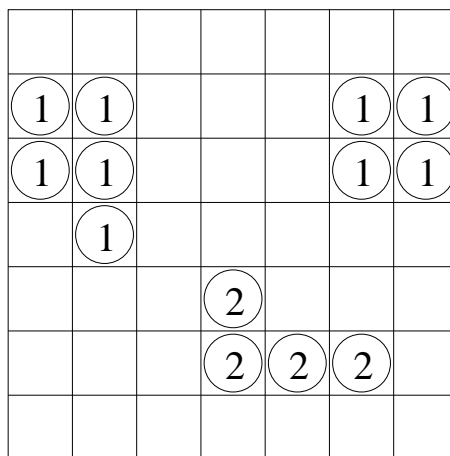


Figura 3.9: Numeração de agregados num sistema com condições de fronteira periódicas tanto na horizontal como na vertical, usando o algoritmo de Hoshen-Kopelman.

3.3 Monte Carlo Cinético

Tal como temos vindo a ver, o método de Monte Carlo tem aplicação em várias áreas científicas, desde a física à matemática, passando pela biologia, medicina, economia, entre outras. Consegue, desse modo, abranger várias áreas do conhecimento, baseando-se, para isso, no estudo das propriedades estatísticas de eventos aleatórios [67].

Usando o método de Monte Carlo standard, como se pôde observar no caso do modelo de Ising, o sistema tende para o estado de equilíbrio, fazendo com que este convirja obrigatoriamente para um estado de menor energia livre.

Uma das aplicações do método de Monte Carlo é no estudo da estrutura ou das actividades termodinâmicas dos materiais. Um exemplo do seu uso em ciência de materiais,

é a difusão de um átomo num metal cristalino. Como se trata da difusão de um átomo num cristal em que os poços de potencial em cada lugar da rede são iguais, podemos considerar que o átomo executa um passeio aleatório. Ao utilizarmos o método de Monte Carlo *standard*, escolhemos aleatoriamente o lugar para onde o átomo possa difundir, e movimentamo-lo na rede. O passo é repetido as vezes que se pretender, e a trajectória do átomo será diferente consoante a sequência de movimentos aleatórios que se gera.

O problema na simulação da difusão de um átomo, num rede cristalina, recorrendo ao método de Monte Carlo *standard* relaciona-se com a dificuldade de se analisar a dinâmica numa escala temporal que se relacione com o tempo físico do sistema. Para se retirar essa informação, é necessário saber quanto tempo passa durante cada movimento do átomo, correspondendo a isso uma taxa de difusão. A forma mais eficiente de se estudar a evolução do sistema, e se conhecer também a evolução temporal, é por Monte Carlo cinético. Pode-se afirmar isso, pois o método de Monte Carlo cinético tem como princípios o conhecimento de todos os eventos necessário para caracterizar a dinâmica do sistema, e as taxas de ocorrência desses mesmos eventos.

3.3.1 Motivação

Já referimos a vantagem em utilizar o método de Monte Carlo cinético em detrimento do método de Monte Carlo *standard*. Mas em relação a outros métodos computacionais, o método de Monte Carlo cinético também tem as suas vantagens e desvantagens.

Um dos principais métodos utilizados para caracterizar sistemas microscópicos é o método da Dinâmica Molecular. Este método, resolve as equações de movimento de todas as partículas do sistema, com base no potencial de interacção a que elas estão sujeitas [68]. O método da Dinâmica Molecular, apesar de acompanhar a evolução do sistema clássico, está limitado pelo facto de uma integração rigorosa requerer um intervalo de tempo suficientemente pequeno para representar as vibrações a nível atómico. Para representar a trajectória de uma partícula, o estudo fica limitado a pequenos intervalos de tempo e dimensões lineares reduzidas.

O método de Monte Carlo Cinético consegue ultrapassar o problema da escala temporal, pois em vez de seguir o movimento das partículas do sistema por cada vibração atômica, salta de um estado de equilíbrio local para outro. Esta abordagem permite estudar escalas de tempo ordens de grandeza acima, podendo mesmo chegar a vários segundos. As suas primeiras aplicações foram desenvolvidas nos anos 60 [69, 70], mas teve um grande crescimento nas décadas de 80 e 90 [71, 72, 73, 74, 75, 76].

3.3.2 Modelo Dinâmico

Um sistema, através do uso do método de Monte Carlo cinético, tal como se falou anteriormente, evolui por transições entre estados de energia mínima (local). A transição de um estado de energia para outro num dado sistema, pode ser aproximada a passagens de poços de potencial em poços de potencial, com períodos de tempo relativamente longos entre transições [68].

Quando uma partícula de um dado sistema se encontra num determinado poço de potencial, esta oscila em torno, da sua posição de equilíbrio local devido por exemplo à sua energia cinética térmica. Ou seja, a partícula oscila em torno de um mínimo local de energia (ver Figura 3.10), podendo transitar para outro estado de energia, que se encontra a uma distância x , superando uma barreira de potencial. Dizer que ocorre um longo período de tempo entre as transições, deve-se ao facto de que esse tempo é longo relativamente ao tempo em que decorre a transição e ao tempo típico duma oscilação da partícula. Essa característica leva a que o sistema perca a “memória” de estados anteriores, através da termalização no poço de potencial, isto é, ao permanecer um tempo suficientemente longo, executou um série de tentativas falhadas, que lhe garante ter tido tempo de atingir o equilíbrio termodinâmico com o substrato, não sendo, assim, influenciado pelas configurações anteriores. Isso faz com que os processos que levam o sistema de um estado a outro sejam considerados processos pouco frequentes, também chamados de processos de Poisson.

Considerando que um evento pouco frequente, pode ser caracterizado pela taxa r , que corresponde à taxa de sair de um determinado estado, e sendo essa a taxa de um processo

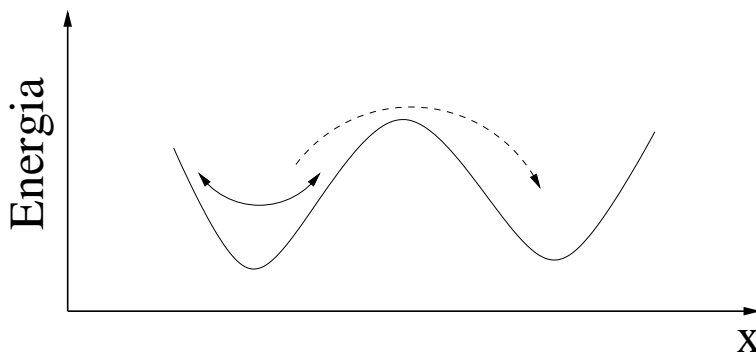


Figura 3.10: Perfil de energia de uma superfície onde o sistema transita de um poço de potencial para outro através de uma barreira de potencial. A um tal evento denomina-se processo, e ocorre após um grande conjunto de tentativas falhadas.

de Poisson [77], a distribuição de probabilidades de sair desse mesmo estado em função do tempo é dada por,

$$p(t) = re^{-rt}. \quad (3.11)$$

A partir da distribuição de probabilidades, podemos calcular o tempo médio para o sistema escapar do estado como,

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} tp(t)dt = \frac{1}{r}. \quad (3.12)$$

Usualmente, o evento de sair de um determinado estado, pode ser realizado por diferentes caminhos em que, cada um desses caminhos tem uma taxa de ocorrência própria r_i , e a taxa total r é dada por,

$$r = \sum_i r_i. \quad (3.13)$$

3.3.3 Processos e Taxas

Neste contexto, a transição entre dois mínimos de energia é um evento pouco frequente. Assim, uma tal transição, não irá depender dos detalhes dos estados intermédios,

tipicamente, estados vibracionais com frequências de ocorrência muito superiores. Então, se se conhecerem todas as transições possíveis para uma dada configuração, e se o estado para onde o sistema transitar não tiver memória dos detalhes que o levaram a transitar do estado anterior, pode-se recorrer à Teoria de Transição de Estados, para calcular as taxas para cada transição e a taxa total r para transitar de estado. Essas taxas podem ser calculadas para mecanismos de difusão e desadsorção [78, 77] ou mecanismos de reação [79, 80, 81]. Na Figura 3.11, estão esquematizadas as ideias principais da Teoria de Transição de Estados [82]. Nesta, se o sistema passa do estado inicial para o ponto de transição, este obrigatoriamente transita para o poço de potencial seguinte.

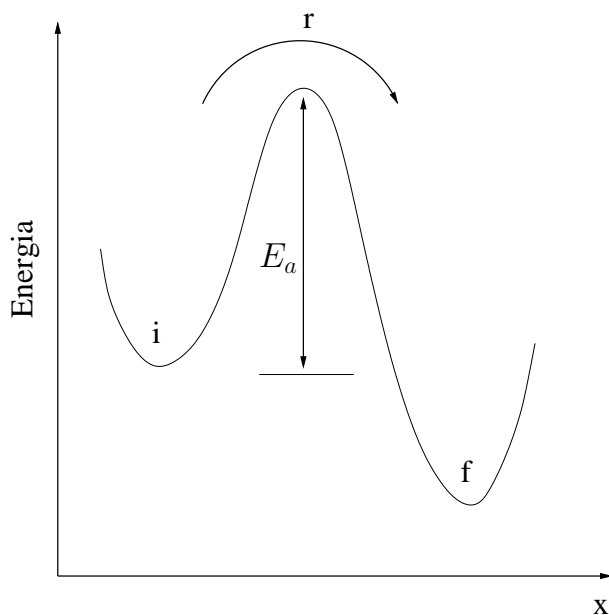


Figura 3.11: Esquema da TST, em que a taxa de transição do estado i para o estado f é r com energia de ativação E_a .

Fazendo uso do potencial termodinâmico dado pela energia livre de Helmholtz [82], definido por $F = E - TS$, por estamos a considerar sistemas onde o volume não varia. Deste modo, aplica-se a energia livre de Helmholtz nas funções de partição do estado de

vibração inicial e do estado de transição, ficando com uma equação do tipo,

$$r = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right). \quad (3.14)$$

Nesta equação, separam-se o termo entrópico e o termo da energia interna, desprezando a variação da energia cinética, de modo a que a variação da energia interna seja igual à variação da energia potencial, ou seja, a energia de activação. Deste modo, obtemos a seguinte equação,

$$r = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3.15)$$

em que o factor $\frac{k_B T}{h}$, juntamente com o termo entrópico, tomam o valor de uma constante ν_0 , tal que,

$$\nu_0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right). \quad (3.16)$$

Esta constante ν_0 é considerada constante para um determinado intervalo de temperaturas (50 – 300K [83]), no qual a variação da entropia do sistema ao passar do poço de potencial para o estado de transição, é compensada pela variação da temperatura. Para temperaturas inferiores, a variação de entropia é muito elevada em relação à temperatura, e acima desse intervalo a variação de entropia é desprezável em relação à temperatura. Considerando, assim, ν_0 como uma constante, obtemos a famosa equação de Arrhenius,

$$r = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (3.17)$$

3.3.4 Sistema com Deposição e Difusão

Deposição e Desadsorção

Quando se considera que um sistema tem deposição e desadsorção, a dinâmica deste pode ser representada de várias formas, e o método de Monte Carlo cinético pode ser usado de modos distintos. Estas várias maneiras de realizar o estudo, dependem do facto de se considerar que as partículas no substrato estão, ou não, em equilíbrio com a fase

gasosa.

Ao considerarmos a existência de equilíbrio termodinâmico entre fase gasosa e adsorvida, temos de relacionar a taxa de deposição de uma partícula com a sua taxa de desadsorção [77]. Assim sendo, pode-se afirmar que nestes casos o balanço detalhado é satisfeito. Tal como podemos ver na seguinte equação,

$$W_A(1 - \theta) = W_D\theta, \quad (3.18)$$

onde W_A corresponde à taxa de adsorção, W_D à taxa de desadsorção e θ à cobertura do sistema. Uma modificação possível para representar este tipo de sistemas, seria começar por escolher aleatoriamente um lugar no substrato, e se o lugar estiver vazio tentar a adsorção ou, se este estiver ocupado, tentar a desadsorção. Se p for a probabilidade de uma partícula tentar a adsorção num intervalo de tempo infinitesimal dt , o procedimento algorítmico consiste em se gerar um número aleatório p entre 0 e 1: se $p < W_A$ então a partícula é adsorvida, caso contrário, se $p \geq W_A$ então a adsorção falha. Um procedimento similar é realizado no caso da desadsorção na eventualidade do lugar estar ocupado.

Outro método, é quando existe fluxo de matéria da fase gasosa para a fase adsorvida na superfície do substrato. Neste caso, não se pode considerar as partículas na superfície como estando em equilíbrio com as da fase gasosa [78]. Nestes casos, para a adsorção, considera-se que as partículas estão na fase gasosa com uma determinada energia cinética, e ao atingir o substrato podem ser adsorvidas por este ou colidir e continuar na fase gasosa. Assim sendo, a energia cinética da partícula tem de ter um valor máximo para o qual ainda é adsorvida pelo substrato. A probabilidade para a ocorrência de adsorção denomina-se o coeficiente de adesão, e depende de um conjunto variado de factores, tais como a temperatura, o tipo de substrato, o tipo de partículas, etc. Neste tipo de casos, a desadsorção é considerada um processo termicamente activado, e por isso calcula-se a taxa de desadsorver pela equação de Arrhenius (eq. 3.17). Por outro lado, a adsorção vai depender somente do fluxo de partículas na fase gasosa que embatem na superfície e do seu coeficiente de adesão.

Difusão

A difusão de partículas numa superfície, é um dos processos mais relevantes na dinâmica de muitos sistemas. Consequentemente, o conhecimento dos processos microscópicos e dos parâmetros de difusão na superfície é de fundamental importância tanto num contexto científico como tecnológico, sendo estes temas bastante estudados tanto experimentalmente como teoricamente [78].

Um processo de difusão numa superfície, é muitas vezes representado pelo passeio aleatório, onde se considera a difusão como saltos, igualmente distanciados, de sítio para sítio da rede cristalina formada pelo substrato. No passeio aleatório numa superfície, podemos calcular o coeficiente de difusão nesta, através da conhecida relação que deriva da equação de Einstein [84], dada por,

$$x^2\nu = 2dD, \quad (3.19)$$

onde x é a distância média entre saltos e D é o coeficiente de difusão. No caso de x tomar o valor unitário, isto é, para saltos correspondentes a uma constante de rede, o coeficiente de difusão é dado por,

$$D = \frac{\nu}{2d}, \quad (3.20)$$

em que d é a dimensão espacial, que no caso da superfície é 2, e ν é a taxa de transição de um lugar para outro. Tendo em conta a equação de Arrhenius 3.17, chegamos a uma expressão para o coeficiente de difusão utilizando a energia de activação E_a entre transições, dada por,

$$D = \frac{1}{2d}\nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (3.21)$$

A expressão 3.21 permite o cálculo do coeficiente de difusão D de um átomo na superfície. O cálculo anterior pressupõe que a partícula pode realizar um passeio aleatório irrestrito, isto é, sem obstáculos ou envolvendo processos com energias de activação distintas. O cálculo por via analítica envolve um número de configurações possíveis demasiado elevado,

além de se ter de considerar mecanismos não-lineares. Na prática, obtém-se o coeficiente de difusão de um agregado de átomos, ou mesmo de um átomo pertencente ao agregado, por via simulacional.

Capítulo 4

Reagentes Imóveis

4.1 Modelo de Ziff-Gulari-Barshad

4.1.1 Modelo Computacional

Como se tem vindo a referir ao longo desta monografia, as catálises heterogéneas podem levar ao estudo de um grande número de comportamentos complexos tais como oscilações, reestruturações e transições de fase. Neste contexto, ao estudar-se fenómenos complexos, como é o caso das catálises heterogéneas, torna-se necessário também realizar estudos mais orientados pela via teórica em sistemas mais simples. Neste capítulo, será descrito um modelo simples de reacções irreversíveis introduzido pela primeira vez por Ziff, Gulari e Barshad em 1986 [27].

O modelo de Ziff-Gulari-Barshad (ZGB) pretende representar a oxidação de monóxido de carbono num substrato monocristalino, e apesar de desprezar processos importantes presentes em sistemas experimentais, tais como difusão e desadsorção dos reagentes, este apresenta características importantes destes sistemas físicos. O mecanismo de reacção é o bem conhecido mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e segue as regras do sistema de equações (2.3) previamente descrito (ver Secção 2.3.2). Neste mecanismo, uma partícula só é adsorvida num lugar da rede cristalina se este estiver vazio. Caso, esteja ocupado por outra partícula, a tentativa de adsorção falha e a partícula continua na fase gasosa. Para o

tipo de substrato em que este modelo se pode aplicar, como é o caso da platina, se o espaço está ocupado por uma partícula da espécie complementar, a reacção não é permitida. A reacção somente ocorre quando ambas as partículas estiverem adsorvidas no substrato. Para outro tipo de substratos, também existe a possibilidade da reacção ocorrer mesmo que o lugar esteja ocupado por uma partícula de outra espécie. Nestes casos, entramos noutro mecanismo designado por mecanismo de Eley-Rideal (ver Secção 2.3.1), que apesar de já ter sido previamente aplicado no modelo de ZGB [85], não será considerado neste estudo. No entanto, a título de exemplo, se aplicarmos este mecanismo à reacção em estudo, somente é permitida a reacção se a partícula que estiver a ser depositada for uma molécula de monóxido de carbono.

No modelo de ZGB, se um reagente for adsorvido pela superfície, serão verificados os primeiros vizinhos. Se o reagente adsorvido estiver junto a uma partícula de outra espécie, elas reagem imediatamente e desadsorvem sob a forma de uma molécula de dióxido de carbono, deixando dois espaços vazios na rede (ver Figura 4.1).

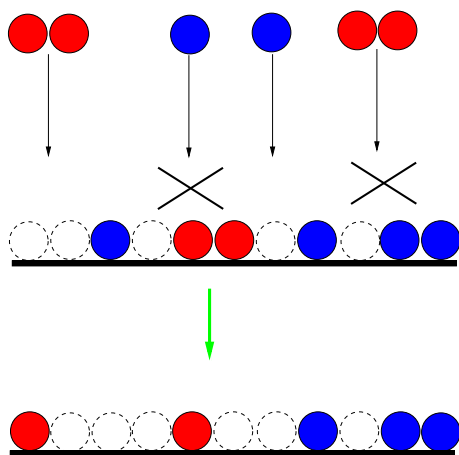


Figura 4.1: Esquema representando as regras do modelo de Ziff-Gulari-Barshad.

Este sistema é estudado através de Monte Carlo Standard (ver Secção 3.2), em que a sequência temporal dá-se em passos de Monte Carlo, onde estes representam tantas tentativas de deposição aleatória e uniforme na rede quanto o número de sítios desta. A variável de controlo neste sistema é a pressão parcial de monóxido de carbono (Y_{CO}), o que

corresponde à probabilidade de depositar um monómero. A probabilidade de depositar uma molécula de oxigénio (dímero) é dada por $Y_O=1-Y_{CO}$.

4.1.2 Transições de Fase

O estudo das transições de fase, tanto em termos teóricos como experimentais, remonta desde o início do século XIX. O primeiro a estudar transições de fase de primeira ordem foi Andrews em 1869, introduzindo o conceito de condensação de um gás através do aumento de pressão. No entanto, somente com J. D. van der Waals é que se conseguiu uma teoria capaz de prever as transições de fase, resultando na conhecida equação de estado de van der Waals [86].

O modelo de ZGB é muito importante para se entender o fenómeno das transições de fase, pois apresenta duas transições de fase dinâmicas. Neste caso, chamam-se transições de fase dinâmicas pois estamos a considerar um sistema fora do equilíbrio o qual não é definido por um Hamiltoniano, devendo diferenciar por isso, estas transições de fase, das transições de fase de sistemas no equilíbrio termodinâmico. O valor dos pontos críticos das transições de fase é conhecido com bastante precisão, devendo-se à realização de estudos, usando o método de Monte Carlo [28, 87], ou teoria de campo médio [88].

Um aspecto interessante deste modelo, para o estudo de transições de fase, é o facto de uma das transições ser de primeira ordem e a outra ser de segunda ordem. A diferença entre uma transição de fase de primeira ordem e uma de segunda ordem é o facto de que as transições de fase de primeira ordem ocorrem de forma descontínua, e as transições de fase de segunda ordem ocorrem de forma contínua. Neste modelo em estudo, a transição de fase de segunda ordem encontra-se em valores de $Y_{CO}^{(1)} \simeq 0.389$, e a transição de fase de primeira ordem encontra-se em $Y_{CO}^{(2)} \simeq 0.525$ (ver Figura 4.2) [27].

Com o aumento da variável Y_{CO} , a transição de fase de segunda ordem corresponde à passagem de um estado dominado pela presença de oxigénio no sistema para um estado reactivo. A transição de fase de primeira ordem, que vai ser a transição mais estudada no nosso caso, consiste numa passagem do estado reactivo para um estado completamente

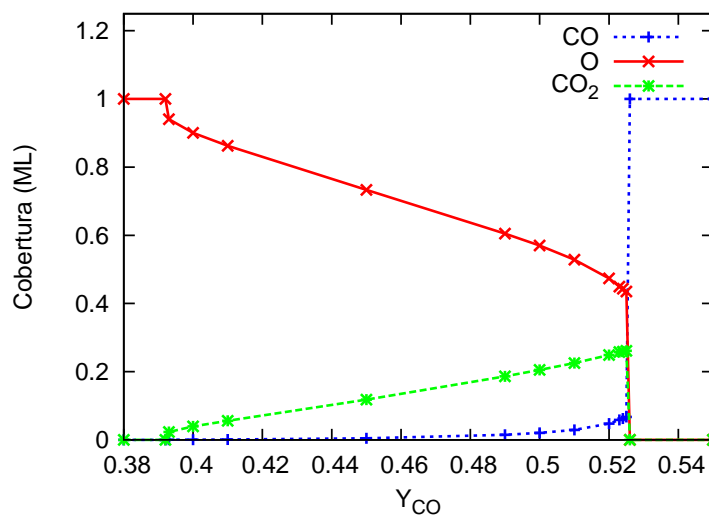


Figura 4.2: Diagrama de fases, representando as transições de fase presentes no modelo de Ziff-Gulari-Barshad.

envenenado por monóxido de carbono (ver Figura 4.3).

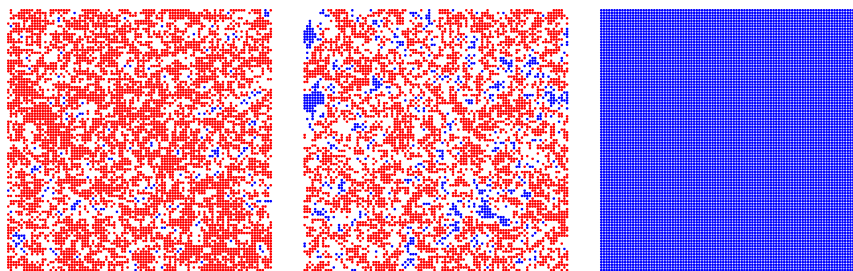


Figura 4.3: Imagens do sistema antes e depois da transição de fase de primeira ordem.

4.2 Substrato Com Impurezas

A introdução de impurezas é de grande interesse industrial, pois existe uma grande dificuldade em obter sistemas limpos. Por esse motivo, analisou-se a influência das impurezas na dinâmica do sistema e o impacto que elas podem ter na distribuição dos reagentes no substrato e na eficiência do catalisador. As impurezas vão ser monómeros inertes distribuídos aleatoriamente no substrato. Esses monómeros podem corresponder a outros

átomos que não reagem mas bloqueiam o lugar na rede (por exemplo Pb) [89], ou a defeitos no substrato que impedem a deposição dos reagentes [90]. No entanto, mesmo do ponto de vista estritamente fundamental, o estudo do efeito do bloqueamento aleatório da superfície não está bem documentado na literatura.

4.2.1 Modelo Ziff-Gulari-Barshad com Impurezas Inertes

Como já foi dito, para simular o aparecimento de impurezas no sistema, introduzimos monómeros inertes no substrato [91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98]. Estas partículas são introduzidas aleatoriamente na superfície com uma determinada cobertura θ_i , mantendo-se imóveis durante a dinâmica. Se um reagente tentar depositar num lugar contendo uma impureza, a tentativa falha e o mesmo mantém-se na fase gasosa (ver Figura 4.4). Neste sistema, não existe nenhuma reacção entre as impurezas e os reagentes adsorvidos no substrato. Esta aproximação corresponde ao limite de fraca interacção dos contaminantes com os reagentes. O que significa que a impureza ao bloquear a deposição de reagentes, também bloqueia as diferentes reacções que poderiam ocorrer.

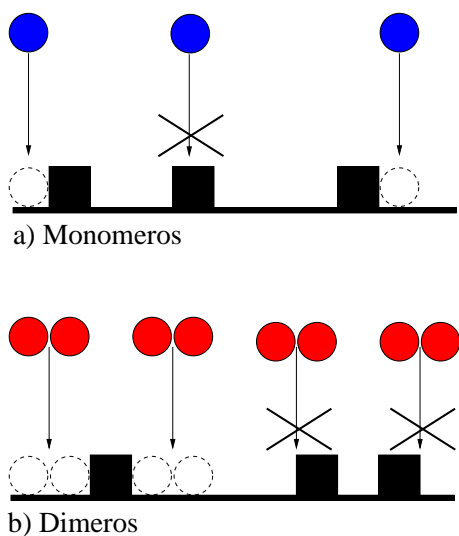


Figura 4.4: Esquema com as regras do modelo ZGB com impurezas inertes.

4.2.2 Transições de Fase num Substrato com Impurezas

A influência das impurezas na dinâmica do sistema é bastante relevante, tendo fundamental impacto nas transições de fase dinâmicas que o modelo original de ZGB apresenta. Neste caso, a sua influência é distinta consoante o tipo de transição de fase. No caso da transição de fase de segunda ordem, a posição do ponto de transição é pouco afectada com a inclusão de impurezas no substrato. Por contraste, na transição de fase de primeira ordem a influência das impurezas é significativa, modificando além da posição do ponto de transição, a ordem da transição de fase dinâmica (ver Figura 4.5).

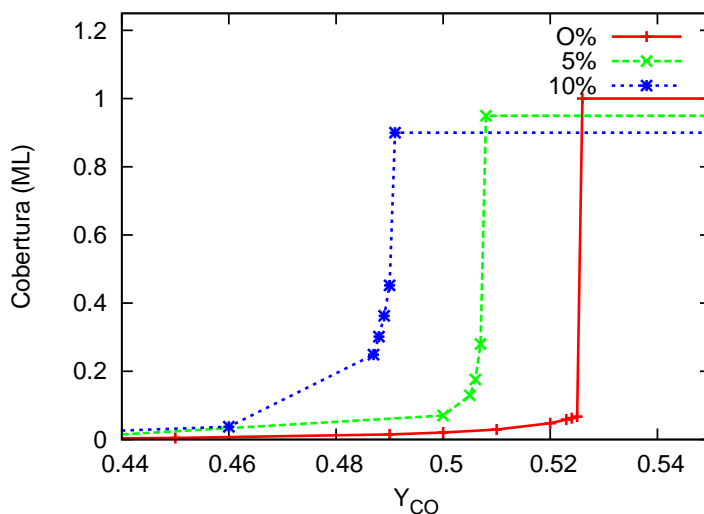


Figura 4.5: Diagrama com a transição de fase dinâmica de primeira ordem para 3 valores diferentes de cobertura de impurezas, 0%, 5% e 10%. Podemos observar o desvio no ponto de transição, e o aparecimento de uma transição de fase mais suave com o aumento da cobertura de impurezas.

A alteração da ordem da transição de fase dinâmica no modelo de ZGB é comum para outras variantes do mesmo, tais como, a introdução do mecanismo de desadsorção [99], o mecanismo de Eley-Rideal [100], ou deposição num substrato fractal [101]. Em todas estas variantes do modelo de ZGB, como na introdução de impurezas aleatoriamente distribuídas no substrato, temos uma passagem de uma transição de fase dinâmica de primeira ordem para uma transição de fase dinâmica de segunda ordem. O valor de

percentagem de impurezas θ_i para o qual a transição de fase de primeira ordem é convertida numa de segunda ordem é considerado na literatura como sendo por volta dos 8% [89], mais precisamente nos 7,8% [91].

O facto da posição da transição de fase de primeira ordem ser modificada com a introdução de impurezas, é facilmente explicável. Esta alteração deve-se a um favorecimento da adsorção de monóxido de carbono no substrato em relação ao oxigénio. Esse favorecimento é devido a um aumento de tentativas de adsorção de dímeros falhadas devido à interacção de volume excluído no caso do oxigénio, relativamente às de monóxido de carbono, aonde este somente necessita de um lugar vago na rede para adsorver (tal como podemos ver na Figura 4.4).

O ponto crítico, no qual ocorre a transição de fase de primeira ordem, decresce linearmente com a cobertura de impurezas (ver Figura 4.6). Foi apresentada por Lorenz e outros [90], a equação, $Y_{CO}^{(2)} = -0.307\theta_i + 0.5261$, que corresponde a uma regressão linear da posição da transição de fase em função da cobertura de impurezas e para a qual obtemos confirmação através das simulações realizadas.

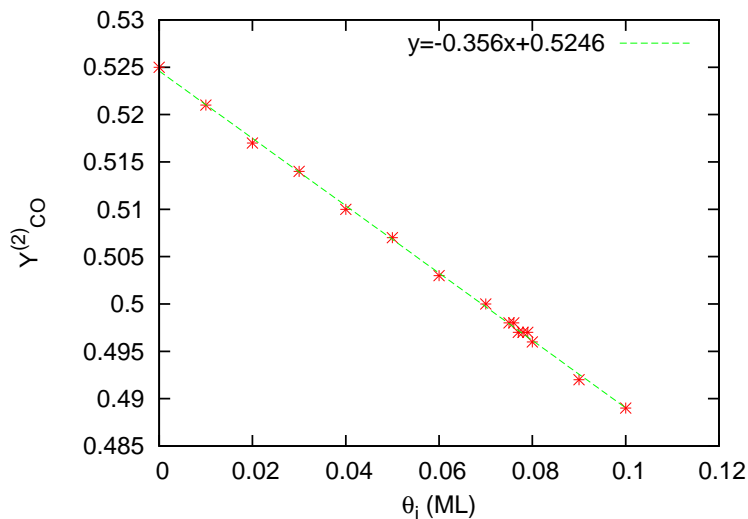


Figura 4.6: Gráfico dos pontos de transição de fase $Y_{CO}^{(2)}$ em função da cobertura de impurezas.

Uma possível explicação para o facto da transição de fase de primeira ordem se trans-

formar numa transição de fase de segunda ordem foi dada por Hovi e outros [89], argumentando a transformação da transição de fase com base no facto das impurezas estarem aleatoriamente distribuídas no substrato. Para confirmar a sua tese, simularam a situação de impurezas regularmente distribuídas no substrato e verificaram que a transição de fase continuava a ser de primeira ordem.

4.3 Estudo da Correlação Temporal

4.3.1 Motivação

Em modelos estocásticos, que apresentem transições de fase dinâmicas, como é o caso do modelo de Ziff-Gulari-Barshad, é importante ter em atenção as correlações presentes na cinética do sistema. Sendo estas correlações simultaneamente espaciais e temporais. Assim, um tal estudo justifica-se por vários motivos. A título de exemplo, refira-se a necessidade de realizar um estudo sobre as correlações temporais, o qual advém da preocupação de se ter medições realizadas ao longo do tempo descorrelacionadas. Isso significa, que se deve ter em atenção aos intervalos de tempo em que se deve realizar uma medição ao sistema sem esta ser influenciada pelo estado do mesmo na medição anterior. Um tal tratamento existe para modelos que evoluam por estados de equilíbrio termodinâmico. No entanto, para modelos cinéticos irreversíveis, tal estudo, tem sido menos abordado e certamente não contém um corpo teórico desenvolvido ao mesmo nível dos sistemas no equilíbrio. Em particular, o modelo de ZGB, possui transições de fase dinâmicas, para as quais não existem estudos credíveis dos tempos de correlação junto às probabilidades críticas das mesmas.

Verifica-se neste modelo, que um estado de equilíbrio dinâmico é somente atingido após algum tempo. Tal estado de equilíbrio dinâmico implica, em particular, que as coberturas médias dos reagentes na superfície se mantenham constantes ao longo do tempo. Note-se que só faz sentido falar de estados de equilíbrio dinâmico no intervalo compreendido pelas duas transições de fase dinâmicas. Fora deste intervalo, o sistema encontra-se envenenado,

ou por monóxido de carbono ou por oxigénio. A título de exemplo, torna-se crucial a definição objectiva de critérios para a determinação do intervalo de tempo necessário para que o sistema atinja um estado de equilíbrio dinâmico.

Tal caracterização do intervalo de tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio dinâmico, está representada na Figura 4.7. Estes gráficos são obtidos através do estudo da evolução da cobertura, dos dois reagentes, ao longo do tempo. A partir do momento em que a cobertura média dos reagentes se mantém constante, podemos considerar que o sistema atingiu um equilíbrio dinâmico. Neste caso, pode-se observar que o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio dinâmico é maior, quanto mais próximo o sistema se encontrar das transições de fase dinâmicas. No caso da transição de fase de primeira ordem, a cobertura de monóxido de carbono é mais influenciada do que a de oxigénio. Para valores de Y_{CO} próximos da transição de fase de segunda ordem, o tempo necessário para atingir o equilíbrio dinâmico é maior para a cobertura de oxigénio. A partir dos gráficos da Figura 4.7 obtemos o intervalo de tempo necessário até atingir o equilíbrio, e conseqüentemente o tempo para o qual se iniciam as medições das propriedades do mesmo.

Apesar do sistema estar em equilíbrio dinâmico, continuam a existir correlações temporais, e é necessário conhecê-las para se poder efectuar medições que estejam completamente descorrelacionadas. De seguida apresenta-se um método para realizar um estudo das correlações temporais na dinâmica do sistema.

4.3.2 Método

Para se estudar a correlação temporal presente na cinética do sistema, é necessário acompanhar a evolução das partículas presentes. Ao medir-se desta forma a correlação temporal do sistema, consegue-se estimar para que intervalos de tempo se torna possível realizar duas medições ao sistema completamente independentes. Para tal, utiliza-se um método (ver Figura 4.8) o qual consiste em seguir a lista de partículas presentes no sistema num dado intervalo de tempo. Sempre que alguma partícula reagir e desadsorver

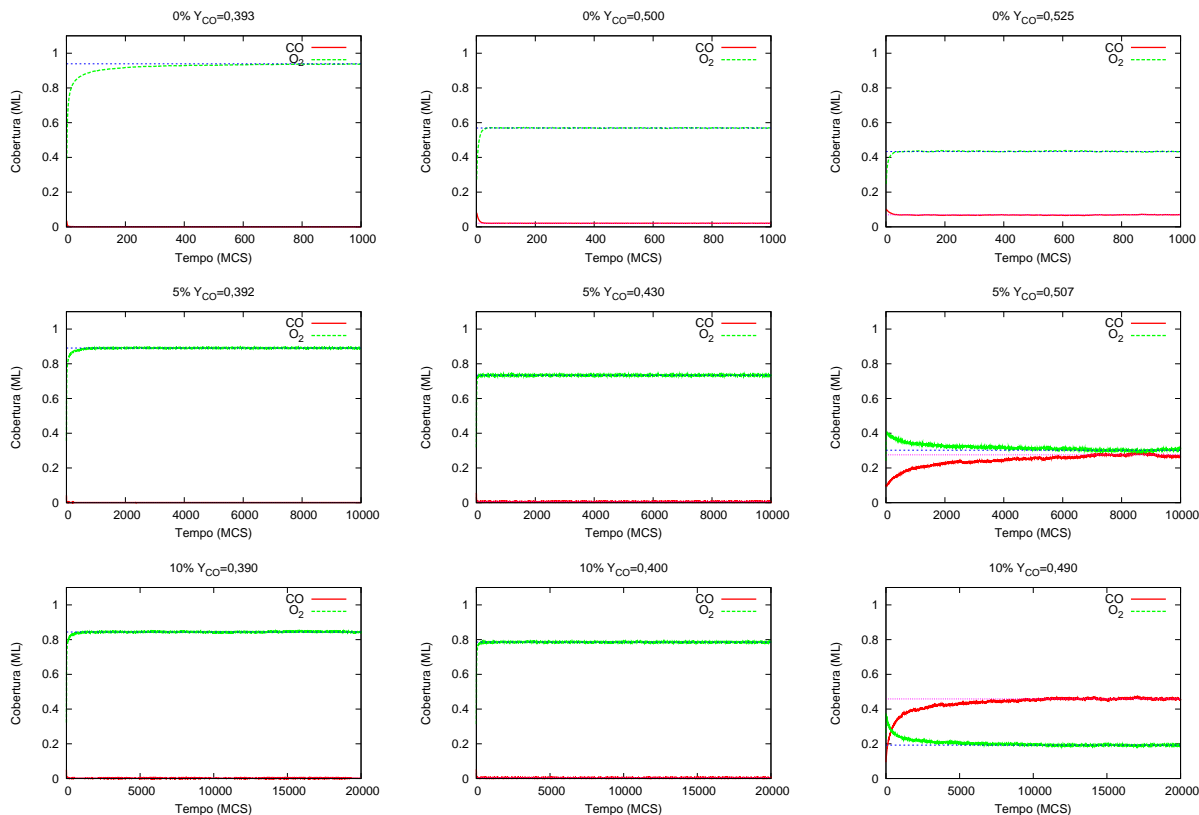


Figura 4.7: Gráficos da cobertura em função do tempo para 3 valores de cobertura de impurezas, 0%, 5% e 10%. Para cada um desses valores, apresentam-se 3 valores de fracção de monóxido de carbono, $Y_{CO} \simeq Y_{CO}^{(1)}$, $Y_{CO}^{(1)} < Y_{CO} < Y_{CO}^{(2)}$, $Y_{CO} \simeq Y_{CO}^{(2)}$.

do substrato, ela é retirada da lista. Este processo é repetido até se remover 90% das partículas da lista. Ao longo deste processo vão se guardando os tempos para vários valores da percentagem de partículas da lista inicial, podendo realizar um estudo da evolução temporal dessa mesma lista.

4.3.3 Resultados

Utilizando o método previamente descrito, mediu-se o tempo de correlação para sistemas de diferentes tamanhos. Realizaram-se medições em sistemas de tamanho 100×100 , 200×200 e 400×400 sítios da rede. Para estes tamanhos, estudaram-se diferentes coberturas de impurezas, e um número alargado de configurações iniciais das mesmas. Este

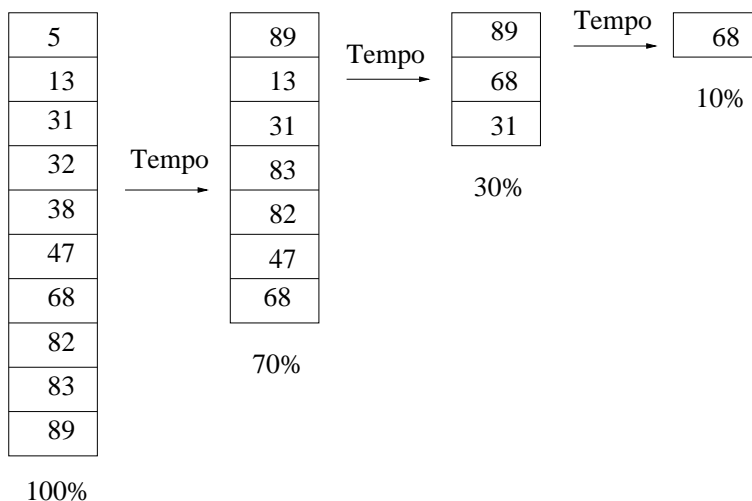


Figura 4.8: Esquema do funcionamento do algoritmo de medição da correlação temporal do sistema. Inicia-se com uma lista da posição das partículas de um determinado reagente, e à medida que reagem elas são retiradas da lista e substituídas pelas partículas no fundo da lista.

último deve-se a que a evolução do sistema é consideravelmente dependente da distribuição inicial das impurezas no substrato, o que se pode verificar se se analisar o desvio padrão correspondente à média dos tempos de correlação. Analisou-se a evolução de uma lista de partículas de monóxido de carbono, tal como podemos ver na Figura 4.9. Neste caso, apresentam-se os resultados de simulações num sistema de 400×400 sítios de rede, para coberturas de impurezas de 0%, 5%, 7,8% e 10%, com 500 configurações iniciais de impurezas, e para cada configuração realizaram-se 10 medições.

Para se analisar o decaimento no tamanho da lista inicial em função do tempo na Figura 4.9, é necessário conhecer que tipo de função caracteriza esse decaimento do número de partículas na lista. Sendo assim, aplicou-se um duplo logaritmo no eixo das ordenadas e um simples logaritmo no eixo das abcissas, tal como podemos ver na Figura 4.9. Pode-se observar então na Figura 4.9, que o decaimento da lista inicial é constituído por dois regimes distintos, um para tempos iniciais e outro para tempos longos. Para se conhecer o tipo de decaimento a que corresponde cada um dos regimes, é necessário calcular cada um dos declives, para se determinar a função correspondente. Como no eixo dos yy calcula-se

o logaritmo duas vezes, uma recta nestes gráficos corresponde a uma função $N(t)$ do tipo exponencial estendida,

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t^\beta}{e^a}}, \quad (4.1)$$

com N a corresponder ao número de partículas na lista, N_0 ao número de partículas iniciais e t ao tempo. A partir desta função podemos chegar às equações de recta presentes nos gráficos da Figura 4.9 vindo,

$$\ln \left(-\ln \left(\frac{N(t)}{N_0} \right) \right) = \beta \ln(t) - a. \quad (4.2)$$

Podemos determinar as rectas de regressão linear correspondentes ao primeiro regime, na Figura 4.9. A partir do declive das rectas de regressão linear, obtemos o valor de β na equação 4.1.

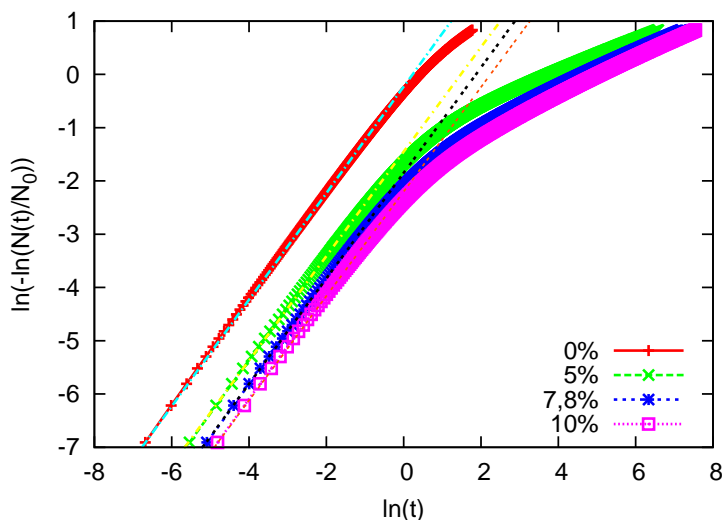


Figura 4.9: Gráfico de correlação temporal com as rectas de regressão linear para o primeiro regime de decaimento.

Deste modo, podemos definir o regime de correlação temporal para tempos curtos, tal como se pode ver na tabela 4.1. Pode-se assim verificar que o declive é aproximadamente 1, o que leva a concluir que o decaimento é do tipo exponencial.

Tabela 4.1: Rectas de regressão linear para o regime de correlação temporal para tempos curtos.

Cobertura de Impurezas (%)	Ordenada na origem a	Declive β	Decaimento
0	0.23	$= 1.0$	Exponencial
5	1.45	$\simeq 1.0$	Exponencial
7.8	1.85	$\simeq 1.0$	Exponencial
10	2.2	$\simeq 1.0$	Exponencial

Para tempos longos, o sistema encontra-se num regime de decaimento distinto, em que já não se comporta como um decaimento exponencial, mas sim com uma exponencial estendida. O sistema sem impurezas não apresenta este segundo regime de decaimento. Ao determinar as rectas de regressão linear para tempos longos, como se fez anteriormente, calcula-se o declive destas, e, uma vez mais, obtemos o expoente β . Podemos observar as rectas de regressão na Figura 4.10. Os valores calculados de β encontram-se na tabela 4.2, podendo assim verificar o tipo de decaimento pelo qual este regime de correlação temporal se rege.

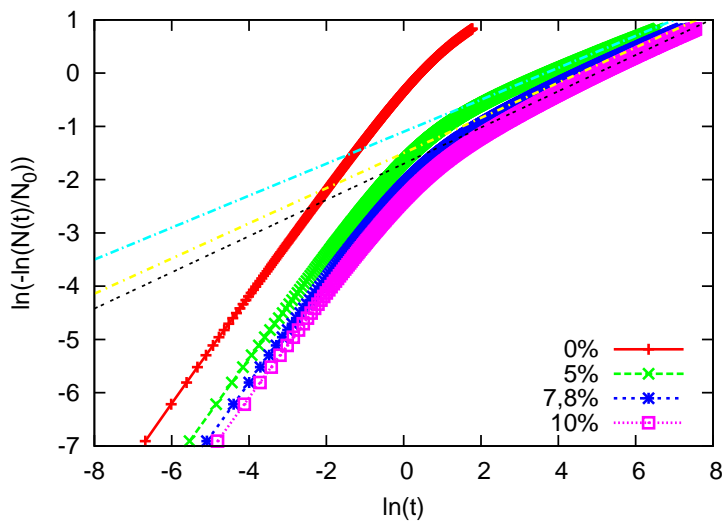


Figura 4.10: Gráfico de correlação temporal com as rectas de regressão linear para o segundo regime de decaimento.

Verificando estes dois regimes de correlação temporal, caracterizados por decaimentos

Tabela 4.2: Rectas de regressão linear para o regime de correlação temporal para tempos longos.

Cobertura de Impurezas (%)	Ordenada na origem a	Declive β	Decaimento
0	-	-	Não Apresenta
5	1.1	0.30	Exponencial Estendida
7.8	1.5	0.33	Exponencial Estendida
10	1.7	0.34	Exponencial Estendida

distintos, é necessário encontrar uma explicação para os diferentes valores de β . O primeiro regime que corresponde a um decaimento exponencial, corresponde à eliminação, por reacção, através do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, de partículas constituintes de agregados pequenos ou pertencentes ao perímetro de um agregado grande. Numa primeira aproximação, e para tempos curtos, podemos afirmar que as partículas directamente expostas para reacção são em número N_p . Essas N_p partículas que estão mais desprotegidas, vão ser facilmente consumidas, de tal forma que:

$$\frac{dN_p}{dt} = -e^{-a} N_p, \quad (4.3)$$

visto que a taxa a que ocorre o deplumar destas partículas é proporcional ao seu número. Podemos justificar essa afirmação com ajuda da Figura 4.11, onde a evolução ao longo de um passo de Monte Carlo corresponde aproximadamente ao fim do primeiro regime. Podemos observar que, durante esse primeiro passo de Monte Carlo, os agregados mais pequenos desapareceram. O segundo regime de correlação temporal tem um decaimento distinto, devido ao facto das partículas sobranterem pertencerem ao interior de agregados de maior tamanho, dificultando o acto de as eliminar por reacção, tal como podemos observar na Figura 4.11. Sendo assim, é necessário esperar por uma escala de tempo significativamente mais longa para que as partículas no interior dos agregados reajam. Este processo necessita da conjugação de duas situações, nomeadamente que as novas partículas na periferia dos agregados de maior tamanho sejam elas mesmas deplumadas

do agregado, e que as partículas originais no interior do agregado tenham oportunidade de reagir. As iterações consecutivas de reacção das partículas originais a que denominamos de deplumar do agregado, têm escalas de tempo significativas mais longas das do primeiro regime.

Na tabela 4.2, também se pode verificar que β aumenta com a cobertura de impurezas. A justificação para uma diferença nos declives, deve-se ao facto que os agregados para sistemas com percentagem de impurezas maiores se tornam mais ramificados, tal como vamos ver na secção seguinte, sendo mais facilmente consumidos (deplumados).

Estas análises, também foram efectuadas às partículas de oxigénio, e observou-se, por contraste com o monóxido de carbono, de que apresentam um único regime de correlação, tal como podemos ver na Figura 4.12. Neste caso o decaimento é somente exponencial, devido aos agregados de oxigénio serem muito ramificados, e assim, serem facilmente consumidos.

4.4 Estudo dos Aglomerados de Partículas

4.4.1 Motivação

A eficiência de um catalisador depende de um número elevado de parâmetros, tais como temperatura, pressão, os parâmetros dependentes da geometria do reactor e os relativos à contaminação da superfície catalítica. No equilíbrio dinâmico, tal como referido anteriormente, a geometria dos agregados formados pelos reagentes tem uma influência decisiva na produção de dióxido de carbono, isto é, na eficiência da reacção catalítica. Na base desta afirmação está, por exemplo, o facto da existência de agregados de grandes dimensões e compactos levar a uma diminuição na produção de dióxido de carbono, devido às reacções se darem somente nos perímetros dos mesmos [102]. É desta forma relevante um estudo da caracterização dos aglomerados de reagentes presentes no sistema.

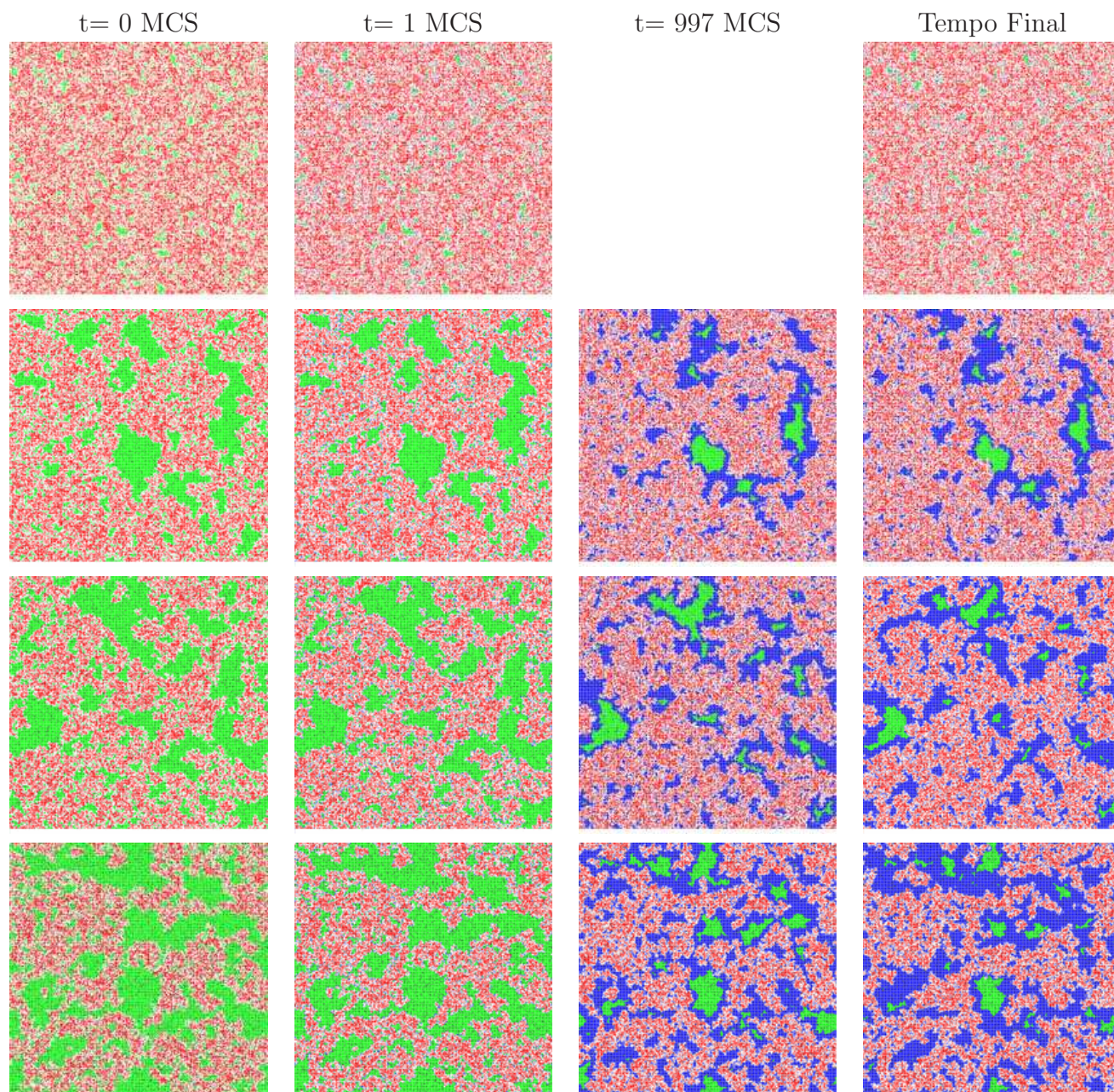


Figura 4.11: Imagens do sistema para tempos e cobertura de impurezas diferentes. De cima para baixo temos sucessivamente 0%, 5%, 7.8% e 10% de cobertura de impurezas. O oxigénio e as impurezas são as partículas de cor vermelha e preta respectivamente. No caso do monóxido de carbono, as partículas verdes correspondem ao monóxido de carbono que ainda não foi retirado da lista inicial, e o azul corresponde novas partículas de monóxido de carbono no sistema.

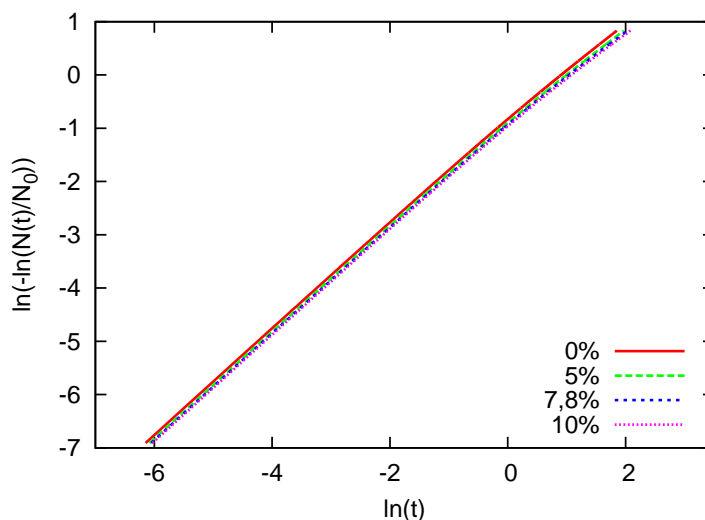


Figura 4.12: Gráfico de correlação temporal para os átomos de oxigênio.

4.4.2 Modelo e Simulação

O estudo consiste na análise da estatística dos aglomerados dos dois tipos de reagentes presentes no modelo de ZGB. Para uma eficiente medição dos agregados, em termos computacionais, utilizou-se o algoritmo de Hoshen-Kopelman [66] (ver secção 3.2.5), e considerou-se apenas agregados formados por primeiros vizinhos.

O esquema da análise dos agregados, utilizado neste estudo, está exemplificado na Figura 4.13. Como podemos ver, a análise dos agregados dos reagentes, entra em linha de conta com o perímetro reactivo destes e o número de ligações que estes formam com impurezas. Tal estratégia apoia-se no facto das reacções acontecerem ao longo do perímetro (reactivo) do agregado, a qual dá relevância a este tipo de medições para um melhor entendimento de como os agregados contribuem para a produção de dióxido de carbono. No caso das impurezas, também é relevante saber a influência destas na distribuição dos reagentes na superfície.

As simulações do modelo incidiram principalmente junto à transição de fase de primeira ordem, pois é aonde o sistema é mais activo em termos catalítico além de ser de interesse científico fundamental. Foram realizadas simulações de redes quadradas de 100×100 ,

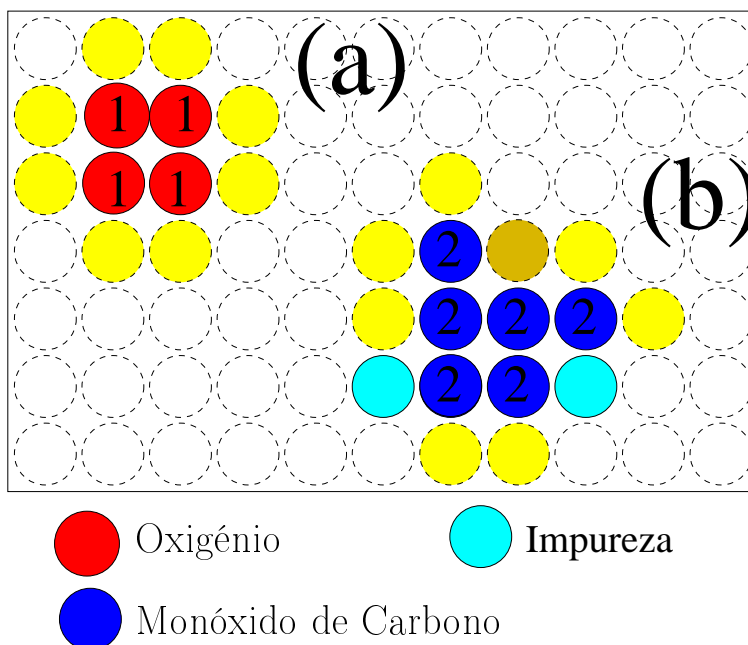


Figura 4.13: Esquema da medição dos agregados de reagentes pelo algoritmo de Hoshen-Kopelmann. Observamos dois agregados, um de monóxido de carbono e outro de oxigênio. A medição do perímetro reactivo, corresponde ao número de ligações ao perímetro onde se pode dar uma reacção, isto é, que possam reagir. A contabilização de impurezas junto ao agregado, também é feita consoante o número de ligações do agregado às impurezas.

200 × 200 e 400 × 400 sítios de rede nos quais se deixou atingir o equilíbrio dinâmico antes de se começar a realizar medições. Foram também realizadas medições para diferentes configurações iniciais do sistema, devido à distribuição de impurezas no substrato limpo ter uma grande influência na dinâmica do modelo.

4.4.3 Resultados

Funções de Distribuição

Tal como se falou anteriormente, o modelo original de Ziff-Gulari-Barshad, apresenta duas transições de fase dinâmicas. Apresenta uma transição de fase dinâmica de segunda ordem no ponto de saturação de oxigênio, e uma transição de fase dinâmica de primeira ordem no ponto de saturação de monóxido de carbono. Tanto a transição de fase de

primeira ordem [103, 104, 105], como a transição de fase de segunda ordem [106, 105, 107] foram abordadas de diferentes modos na literatura. Apesar de todo este esforço, há características destas transições de fase dinâmicas que continuam por se entender.

Ao se introduzir impurezas no modelo de ZGB, tal como se referiu anteriormente, a partir de um certo valor de cobertura de impurezas no sistema, a transição de fase de primeira ordem transforma-se numa transição de fase de segunda ordem. Na literatura, o valor dessa transição é considerado ser para coberturas de impurezas na ordem de 8% [90, 91, 89].

O método de medição de agregados para estudar o modelo de ZGB já foi utilizado anteriormente por Kolb e Boudeville [102], mas a sua aplicação na caracterização das transições de fase não foi desenvolvida. Nesse trabalho, a análise de agregados, foi mais aplicada ao estudo das propriedades percolativas dos mesmos. Foi encontrado assim, um ponto de transição, em termos de fracção de monóxido de carbono, para o qual deixam de existir agregados percolativos de oxigénio no sistema. Esse ponto de transição Y_{CO}^P vale 0.51. A importância do conhecimento desse ponto de transição, deve-se ao facto de que as medições de agregados de oxigénio junto à transição de fase de segunda ordem, são dominadas por agregados com densidades substancialmente acima dos percolativos, que obviamente percolam o sistema, e afectam significativamente as funções de distribuição de tamanhos dos agregados. Nestas condições, o sistema deixa de conter agregados de pequeno tamanho, logo as funções de distribuição deixam de ser relevantes na sua análise. Assim sendo, a análise dos agregados de oxigénio, para caracterizar a transição de fase de segunda ordem, foi realizada para valores de fracção de monóxido de carbono correspondente à transição para agregados percolativos de oxigénio, nomeadamente para $Y_{CO}^P \simeq 0.51$.

Podemos observar na Figura 4.14 as diferenças nas funções de distribuição para os dois tipos de agregados. No caso dos agregados de oxigénio para valores mais próximos da transição de fase para agregados de oxigénio percolativos, podemos observar que a função de distribuição de tamanhos segue uma lei de potência, o que significa que podemos

encontrar agregados de todos os tamanhos, encontrando também agregados com tamanhos da mesma ordem de grandeza da do tamanho do sistema. No caso do sistema junto à transição de fase de primeira ordem, os agregados de monóxido de carbono continuam a ter tamanhos bastante reduzidos, fazendo com a que a função de distribuição de tamanhos tenha um decaimento exponencial. Tal significa que não se consegue encontrar agregados com dimensões da mesma ordem de grandeza do sistema.

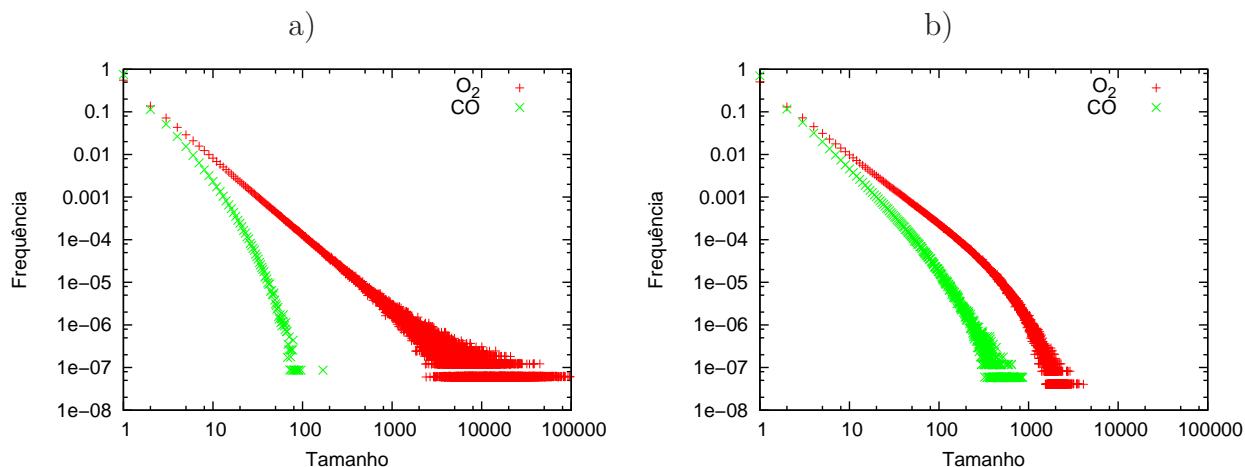


Figura 4.14: Gráficos logarítmicos na horizontal e vertical das funções de distribuição de tamanhos de agregados, para um sistema de tamanho 800×800 sítios de rede. Os valores de fracção de monóxido de carbono são (a) $Y_{CO} = 0.51$ e (b) $Y_{CO} = 0.525$.

Para se afirmar, de forma peremptória, que a função de distribuição de tamanhos dos agregados de monóxido de carbono obedece a um decaimento exponencial, torna-se necessário realizar um estudo de tamanho finito, para se poder comprovar que o tamanho dos agregados não escala com o tamanho do sistema. Tal estudo foi, de facto, realizado e está sumariado na Figura 4.15, onde se comprova um decaimento exponencial da função de distribuição dos tamanhos dos agregados.

Podemos então concluir que existe uma diferença considerável entre uma transição de fase de primeira ordem e uma de segunda ordem no que concerne às distribuições de tamanho dos agregados dos reagentes que vão dominar o sistema na transição. No caso das transições de fase de segunda ordem temos uma distribuição de tamanhos que obedece

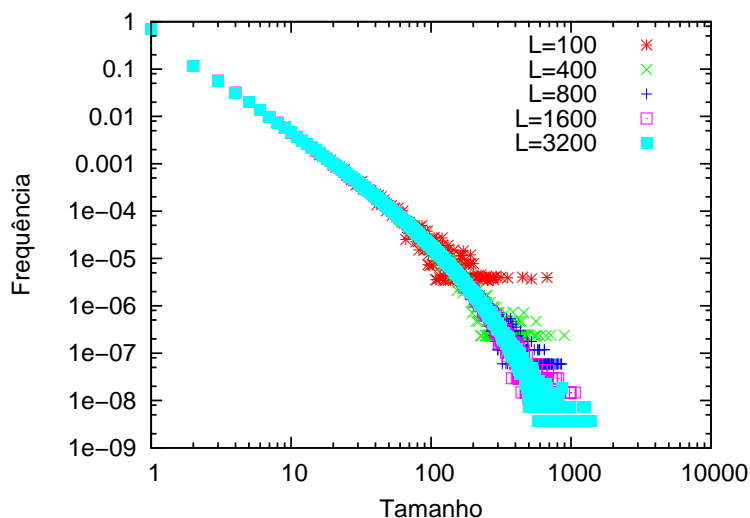


Figura 4.15: Funções de distribuição de tamanho de agregados numa escala logarítmica, para 0% de cobertura de impurezas. Os tamanhos do sistema são de 100×100 , 400×400 , 800×800 , 1600×1600 e 3200×3200 .

a uma lei de potência, pois existem agregados com tamanhos da ordem da dimensão do sistema, e no caso da transição de fase de primeira ordem temos uma distribuição de tamanhos que obedece a um decaimento exponencial, pois os agregados aí presentes são de tamanho relativamente pequeno e pouco correlacionados.

Considerando essas características que diferenciam as transições de fase de primeira ordem das transições de fase de segunda ordem, podemos aplicar o mesmo tipo de análise para caracterizar a transformação que ocorre na transição de fase de primeira ordem quando a cobertura de impurezas no sistema aumenta. Desta forma, analisou-se a distribuição de tamanhos para diferentes coberturas de impurezas no sistema, considerando-se a fracção de monóxido de carbono imediatamente antes do valor para o qual temos o sistema completamente envenenado por monóxido de carbono.

Podemos observar a forma das funções de distribuição para diferentes coberturas de impurezas na Figura 4.16. Verifica-se neste caso, que a função de distribuição passa a obedecer a uma lei de potência por volta de 3% de impurezas. Esse facto leva a concluir que a transição de fase de primeira ordem transforma-se numa transição de fase de segunda

ordem para coberturas de impurezas na ordem de 3%, e não nos 7.8% tal como é afirmado na literatura [91].

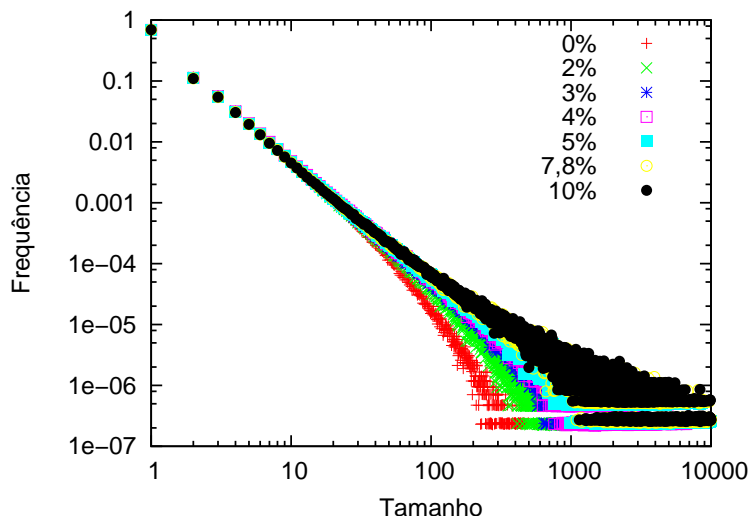


Figura 4.16: Funções de distribuição de tamanho de agregados numa escala logarítmica. O tamanho do sistema é de 400×400 , e representam as coberturas de impurezas de 0%, 2%, 3%, 4%, 5%, 7.8% e 10%.

Distribuição de Impurezas

Um segundo estudo realizado ao sistema, utilizando o algoritmo de Hoshen-Kopelman, relaciona-se com a contagem do número de ligações a impurezas que cada agregado apresenta. Pode-se verificar na Figura 4.17 que o número de ligações a impurezas é directamente proporcional ao tamanho do agregado. Pode-se também observar que o número de ligações de impurezas aos agregados de monóxido de carbono é superior aos de oxigénio, devido ao facto destas tenderem a bloquear mais frequentemente a deposição de oxigénio por este necessitar de dois lugares na rede.

Como se pode ver na Figura 4.17, o declive das rectas aumenta proporcionalmente com o aumento da cobertura de impurezas. Realizou-se a análise do declive das rectas, o qual corresponde ao número de ligações a impurezas por unidade de área de agregados, função da cobertura de impurezas. Apresentamos, assim, na Figura 4.18 o sumário deste

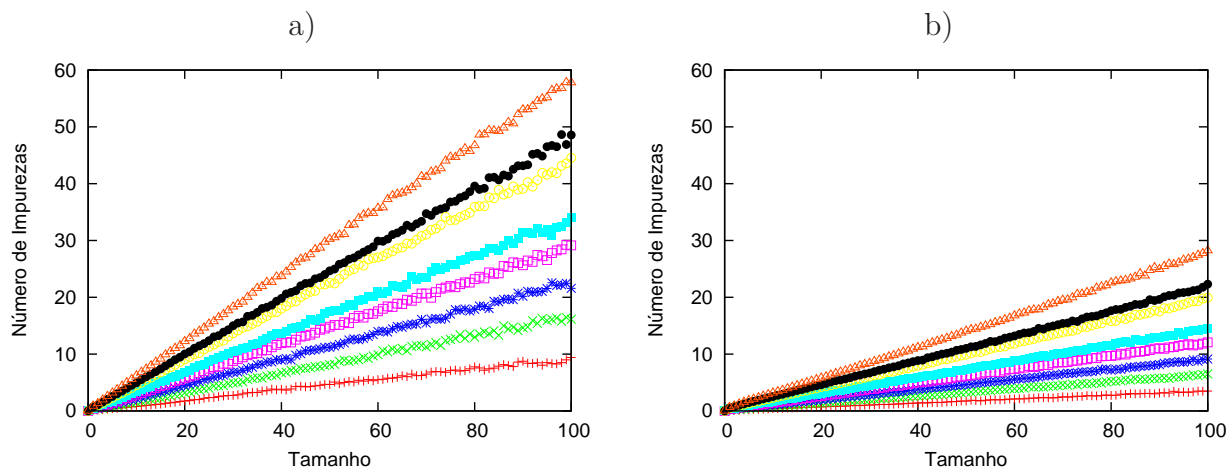


Figura 4.17: Número de ligações de impurezas a agregados de a) CO e b) O_2 . As rectas correspondem a coberturas de impurezas de 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 7%, 7.8% e 10%, a contar de baixo para cima.

estudo num gráfico do número de ligações de impurezas a agregados por unidade de área destes em função da cobertura de impurezas.

Da Análise dos gráficos da Figura 4.18, observa-se que o número de ligações a impurezas por unidade área dos agregados de monóxido de carbono em função da cobertura de impurezas, afasta-se do comportamento linear, isto é, não apresenta uma proporcionalidade directa como se antevia. Uma análise mais cuidada, Figura 4.18(b), revela um comportamento em lei de potência do tipo,

$$\frac{N_I}{s_a} = a\theta_i^\alpha, \tag{4.4}$$

onde N_I é o número de ligações a impurezas, s_a o tamanho do agregado, a uma constante, θ_i a cobertura de impurezas no sistema e α o expoente da lei de potência. A recta de regressão linear da função do gráfico da Figura 4.4(b), dá-nos os valores de $a \simeq 3.7$ e $\alpha \simeq 0.8$.

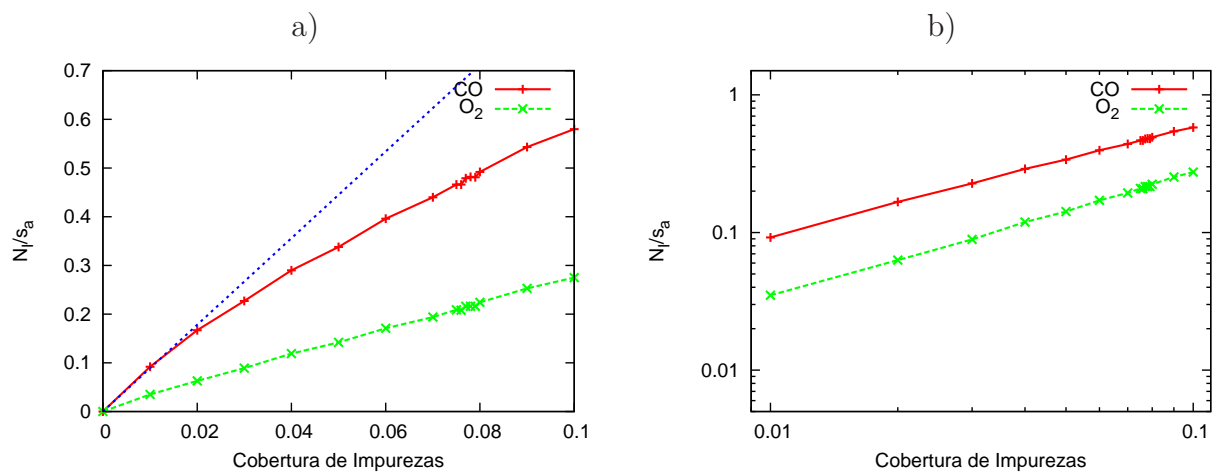


Figura 4.18: Gráfico do número de ligações a agregados por unidade de área dos mesmos em função da cobertura de impurezas. O gráfico a) corresponde a uma escala linear e o gráfico b) a uma escala logarítmica.

Capítulo 5

Oscilações na Oxidação de Monóxido de Carbono em Paládio (110)

5.1 Revisão dos estudos da oxidação de CO em Pd(110)

5.1.1 Estado da arte

As reacções de oxidação em metais, e em particular no paládio, podem levar a fenómenos muito interessantes. Como se referiu no Capítulo 2, as oscilações em reacções de oxidação são um tema de grande interesse científico e tecnológico [33, 43, 34]. Avanços significativos no estudo das oscilações em paládio, foram devidos à evolução nas técnicas de caracterização das superfícies dos catalizadores e das reacções [41, 42, 108, 18, 109, 110, 111, 112, 113].

As oscilações na oxidação de monóxido de carbono em paládio foram primeiramente observadas a altas pressões (pressão atmosférica) [114], sendo que a explicação destas oscilações esteja relacionada com a oxidação e redução daquele. Este mecanismo também está presente no Pd(110), mas somente a altas pressões, pois que a baixas pressões (< 1 mbar) encontramos outros mecanismos relevantes responsáveis pelas oscilações [115].

A baixas pressões, o mecanismo que permite explicar as oscilações observadas durante a oxidação de monóxido de carbono em Pd(110) é, como se referiu na Secção 2.4.3, a

passagem de oxigénio adsorvido para camadas inferiores do substrato [116, 33].

Este sistema, com a inclusão de oxigénio de subcamada, tem sido estudado por diferentes métodos teóricos e computacionais. Foram realizados cálculos do sistema em teoria de campo médio [117, 118, 34], que conseguem reproduzir resultados experimentais para algumas condições. Em termos computacionais, existem trabalhos realizados por Teoria dos Funcionais de Densidade [119], *ab initio* [120] e através de métodos de Monte Carlo [2, 50, 121, 46, 122, 123].

No presente trabalho, aplicou-se o método de Monte Carlo cinético, apresentado na Secção 3.3, para o estudo deste sistema. No referente aos casos estudados na literatura, este estudo diferencia-se por vários factores. Um primeiro factor deve-se aos processos de deposição, que neste caso, tomados como independentes dos restantes processos, dependem somente da pressão parcial dos diferentes reagentes e dos respectivos coeficientes de adsorção. Por outro lado, também foram tidas em conta a influência do oxigénio de subcamada na adsorção do oxigénio molecular [117, 118]. Por último, também se teve em consideração as elevadas taxas de difusão do monóxido de carbono, que não foram consideradas em trabalhos anteriores [2], essencialmente devido ao elevado poder computacional envolvido.

5.1.2 Sistema Físico

A oxidação de monóxido de carbono em Pd(110), tal como se falou na Secção 2.4.3, assenta no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Porém, a ocorrência de oscilações, deve-se a outros mecanismos que iremos de seguida definir. O primeiro mecanismo introduzido como explicação para as oscilações apresentadas neste sistema, é a passagem do oxigénio adsorvido para subcamada $O(a) \rightleftharpoons O(ss)$. Como podemos ver, a reacção é reversível podendo o oxigénio retornar ao estado de adsorvido.

As condições de pressão e temperatura necessárias ao aparecimento de oscilações no Pd(110) são na ordem de $P(O_2) = 10^{-3}$ Torr, e a razão $P(O_2)/P(CO)$ tem de ser bastante elevada, na ordem de $10^2 - 10^3$, ocorrendo somente no intervalo de temperaturas entre

$T \approx 300K$ e $T \approx 450K$ [33].

No mecanismo de oxigénio de subcamada, a passagem deste para a subcamada favorece o domínio do substrato pelo monóxido de carbono, devido ao coeficiente de adesão do oxigénio na superfície variar de duas ordens de grandeza, diminuindo de forma exponencial [117]. Durante o domínio do monóxido de carbono, o lento retorno do oxigénio à superfície, permite dar início ao regime de domínio por oxigénio.

Noutros modelos disponíveis na literatura, a passagem de oxigénio de subcamada para a superfície é desprezada, pois considera-se uma maior taxa na reacção do monóxido de carbono directamente com o oxigénio de subcamada. Assim sendo, pode-se definir o mecanismo que provoca as oscilações pelos processos da tabela 5.1 [2],

Tabela 5.1: Mecanismo da oxidação de CO em Pd(110) com os respectivos processos.

Número	Processo
I)	$CO(g) + v \rightleftharpoons CO(a)$
II)	$O_2(g) + 2v \rightarrow 2O(a)$
III)	$CO(a) + O(a) \rightarrow CO_2(g) + 2v$
IV)	$O(a) \rightarrow O(ss)$
V)	$CO(a) + O(ss) \rightarrow CO_2(g) + 2v$
VI)	$CO(g) + O(ss) \rightleftharpoons [CO(a)O(ss)]$
VII)	$[CO(a)O(ss)] \rightarrow CO_2(g) + v$
VIII)	$CO(a) + v \rightleftharpoons v + CO(a)$

No substrato de Pd(110), a adsorção dos reagentes na superfície limpa, somente vai depender do fluxo de partículas e do seu coeficiente de adsorção. Os mecanismos de adsorção são representados por (I), (II) e (VI). Neste caso, considerou-se o processo de passagem do oxigénio adsorvido a oxigénio de subcamada irreversível (IV). Neste sistema, a reacção entre monóxido de carbono e oxigénio pode ser de vários tipos, pois o oxigénio encontra-se em dois estados. Pode ser entre oxigénio e monóxido de carbono, ambos adsorvidos (III), pode ser entre monóxido de carbono adsorvido e oxigénio de subcamada em lugares vizinhos (V) ou no mesmo lugar de rede (VII). A adsorção e a desadsorção do monóxido de carbono pode ser realizado por duas vias, nomeadamente, através de um

lugar vazio da rede (I) ou ocupado por oxigénio de subcamada (VI). O processo de maior taxa no conjunto destes mecanismos é o da difusão do monóxido de carbono (VIII), o qual tem taxas diferentes se estiver num sítio da rede ocupado, ou não, por oxigénio de subcamada. No entanto, como ambas são elevadas, estas são usualmente consideradas iguais [2].

Utilizando valores de energia de activação E_a e de frequência de vibração ν_0 retirados da literatura podemos calcular, para cada processo, o valor das taxas de transição r , utilizando para isso a equação de Arrhenius $r_i = \nu_0 \exp(E_i/k_B T)$. Os respectivos valores estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Mecanismo da oxidação de CO em Pd(110) com os respectivos valores de energia de activação E_a , e de frequência de vibração ν_0 para cada processo.

Mecanismos	ν_0 (s^{-1})	E_a (eV)	r_i (s^{-1}) (T=400K)	Referências
Difusão de CO				
<110>	4.35×10^{13}	0.3	6.4×10^9	[120]
<001>	4.35×10^{13}	0.6	9.4×10^5	[120]
Desadsorção de CO				
$CO(a) \rightarrow CO(g) + v$	4.35×10^{13}	1.04	2.26	[117]
$[CO(a)O(ss)] \rightarrow CO(g) + O(ss)$	Estimado	Estimado		[2]
Oxigénio de subcamada				
$O(a) \rightarrow O(ss)$	3.0×10^4	0.43	0.097	[117]
$O(ss) \rightarrow O(a)$	2.5×10^{12}	1.22	6.5×10^{-4}	[117]
Reacções				
$CO(a) + O(a) \rightarrow CO_2(g) + 2v$	8.6×10^9	0.61	138.9	[117]
$CO(a) + O(ss) \rightarrow CO_2(g) + 2v$	Estimado	Estimado		[2]
$[CO(a)O(ss)] \rightarrow CO_2(g) + v$	Estimado	Estimado		[2]

Embora os processos descritos na Tabela 5.2 sejam relevantes para a correcta descrição da dinâmica do sistema, a condição fundamental para a ocorrência de oscilações no Pd(110) é a dependência do coeficiente de adsorção do oxigénio na cobertura de oxigénio de subcamada. Através de um estudo realizado por Basset e Imbihl [117], conclui-se que o coeficiente de adsorção do oxigénio tem um decaimento exponencial, com o aumento da cobertura deste em subcamada, do tipo $\exp(-\alpha\theta_{ss})$. O parâmetro $\alpha = 10$ foi estimado [117], θ_{ss} corresponde à cobertura de oxigénio de subcamada, e o valor do coeficiente de

adsorção de oxigénio no substrato limpo é de 0.86 [124].

Tendo em conta estes parâmetros procedemos a um estudo simulacional deste sistema através do método de Monte Carlo cinético.

5.2 Regras do Modelo

Como já foi referido anteriormente, as oscilações da oxidação de monóxido de carbono em Pd(110) foram estudadas através do uso do método de Monte Carlo [2, 50, 121, 46, 122]. No presente modelo introduzimos o decaimento exponencial no coeficiente de adsorção do oxigénio apresentado na literatura [117], e a deposição dos reagentes na superfície dependendo somente das condições de pressão e temperatura da fase gasosa e dos respectivos coeficientes de adesão ao substrato.

As regras apresentadas na secção anterior que definem o sistema, são implementadas no método de Monte Carlo cinético. Podemos definir essas regras pela Figura 5.1, em que a numeração romana corresponde aos processos previamente apresentados.

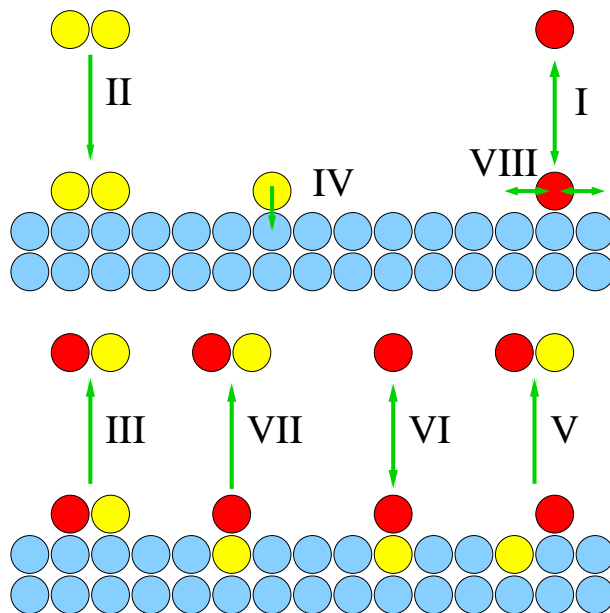


Figura 5.1: Esquema com os mecanismos presentes na oxidação de CO em Pd(110).

Neste modelo, através da pressão parcial de cada um dos reagentes na fase gasosa, é calculado não somente o fluxo de partículas que chegam à superfície, mas também, através das pressões parciais, a fracção molar de cada um dos reagentes. Juntando a estes parâmetros a temperatura e as taxas apresentadas na Tabela 5.2 definiu-se o modelo.

5.2.1 Cálculo do Fluxo de Partículas

No cálculo do fluxo de partículas foi necessário realizar-se um conjunto de aproximações. A principal aproximação foi considerar que os reagentes na fase gasosa são gases ideais, permitindo assim o uso da equação de estado,

$$PV = nRT, \quad (5.1)$$

em que P é a pressão do gás, V o volume da câmara que os contém, n o número de moles de moléculas, R a constante dos gases ideais e T a temperatura.

Para se calcular o fluxo ϕ , isto é, o número de partículas que embatem na superfície por unidade de área e por unidade de tempo, deve-se começar por calcular a quantidade destas que colide com uma determinada área A , num determinado intervalo de tempo Δt . Tendo em conta a figura 5.2, em que as partículas contidas dentro do volume correspondente a um cilindro de comprimento dado por $v_x \Delta t$ embatem na área A de uma parede, calcula-se o número de partículas nele contido.

Para se saber a quantidade de partículas que embatem na área A durante o intervalo de tempo Δt é necessário saber o número de partículas N_p que estão dentro do volume do cilindro. Sabendo que a quantidade de moléculas do gás por unidade de volume é dada por $\frac{N}{V}$, então temos que,

$$N_p = \frac{N}{V} A v_x \Delta t. \quad (5.2)$$

Para se saber a quantidade de partículas que embatem na parede, temos de saber qual a quantidade de partículas que têm a velocidade v_x . Sabendo que a fracção de partículas

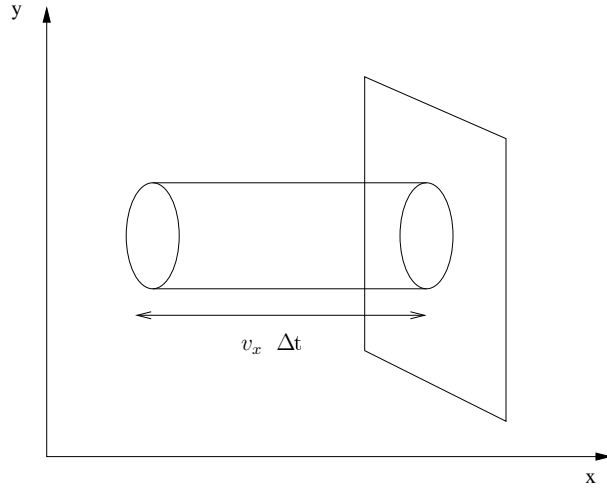


Figura 5.2: Esquema da colisão numa parede, por parte da quantidade de moléculas de gás correspondentes ao volume do cilindro.

com velocidade v_x é dada por $dN_{v_x} = N_p f(v_x) d_{v_x}$ [125], então temos que,

$$dN_{v_x} = \frac{N}{V} A v_x \Delta t f(v_x) d_{v_x}, \quad (5.3)$$

em que $f(v_x)$ corresponde à função distribuição de velocidades na direcção de x .

Ao se conhecer a fracção de partículas com velocidade v_x , e como somente interessa todas as velocidades na direcção positiva de x , pois são essas que embatem na parede, temos de integrar a função para os valores positivos de v_x , ficando com,

$$\int_0^{+\infty} dN_{v_x} = \frac{N}{V} A \Delta t \int_0^{+\infty} v_x f(v_x) d_{v_x}. \quad (5.4)$$

Sabendo que $\langle |v_x| \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(v_x) d_{v_x}$, e que como o sistema é isotrópico uma vez que não existe campo aplicado, a função $f(v_x)$ é uma função par, então temos que $\langle |v_x| \rangle = 2 \int_0^{+\infty} v_x f(v_x) d_{v_x}$. Aplicando essa relação na Equação 5.4, passamos a ter o número de colisões com a área A da parede e no intervalo de tempo Δt como,

$$N_{v_x} = \frac{N}{V} A \Delta t \frac{\langle |v_x| \rangle}{2}. \quad (5.5)$$

Sendo assim, e sabendo que $\langle |v_x| \rangle = \frac{1}{2} \langle v \rangle$ [58], temos que o número de colisões com a parede por unidade de tempo e por unidade de área é dado por,

$$\phi = \frac{N_{v_x}}{A\Delta t} = \frac{N}{4V} \langle v \rangle, \quad (5.6)$$

onde N é o número de moléculas, e $\langle v \rangle$ é a média do módulo da velocidade das partículas em qualquer direcção. Tendo em conta que $N = nN_A$, em que N_A é o número de Avogadro, resulta de 5.1 e 5.6,

$$\phi = \frac{PN_A \langle v \rangle}{4RT}, \quad (5.7)$$

em que podemos substituir a velocidade média $\langle v \rangle$ [58] por,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (5.8)$$

e como a velocidade média vai depender da massa m de cada tipo de molécula na fase gasosa, e o fluxo vai depender da pressão parcial de cada um dos reagentes, temos que o fluxo total de moléculas de oxigénio e de monóxido de carbono a incidir na superfície é dado pela equação,

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T}} \left(\frac{P_{O_2}}{\sqrt{m_{O_2}}} + \frac{P_{CO}}{\sqrt{m_{CO}}} \right). \quad (5.9)$$

Obtendo esta equação, e considerando que o tamanho do sistema corresponde a $L_x \times L_y$ átomos de paládio, e que o tamanho de uma ligação entre átomos de paládio é de 2.75 \AA , podemos considerar que o número de partículas a incidir no substrato por unidade de tempo, de forma a se aplicar directamente ao modelo computacional, é dado por,

$$\frac{dN}{dt} = \phi A \Leftrightarrow \frac{dN}{dt} = \phi L_x L_y (2.75 \times 10^{-10})^2. \quad (5.10)$$

5.2.2 Medição do Tempo

A evolução temporal de um sistema, estudado através do método de Monte Carlo cinético, é dependente dos diferentes processos aos quais corresponde um determinado evento. Na Secção 3.3.2, definiu-se o tempo médio que uma partícula pode demorar a escapar a um determinado estado (equação 3.12). Se estivermos a tratar de um sistema constituído por um grande conjunto de partículas, o número de processos possíveis vai depender dessa mesma população [77].

Sendo assim, o incremento de tempo, a que o sistema está sujeito após a realização de um evento i , é dado por,

$$\Delta t = \frac{1}{\sum_i n_i r_i}, \quad (5.11)$$

em que r_i corresponde à taxa de um determinado processo i , e n_i corresponde ao número de casos possíveis que podem ocorrer segundo tal evento. Para um incremento de tempo mais correcto, o mesmo deve ter uma distribuição exponencial em torno de um valor médio [68], que podemos definir por,

$$\Delta t = -\frac{\ln(U)}{\sum_i n_i r_i}, \quad (5.12)$$

em que U é um número aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1.

5.3 Oscilações e Ondas

5.3.1 Simulações

Apesar de se conhecerem as taxas relativas a cada processo considerado neste sistema (ver Tabela 5.2), o uso destas de forma ingénua pode acarretar o uso desmesurado do poder computacional disponível. Por outro lado, para se poder estudar a influência dos mecanismos e do fluxo de partículas na dinâmica do modelo, torna-se necessário utilizar taxas de ocorrência dos processos que sejam apropriadas para o modelo em questão. Deste modo, uma forma de conciliar as várias questões pode passar pela utilização das taxas

presentes na literatura em outros modelos que aplicam o método de Monte Carlo [2], que podemos observar na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Mecanismo da oxidação de CO em Pd(110) retirado do artigo de Latkin et al. [2].

Mecanismos	r_i (s^{-1}) (T=400K)
Desadsorção de CO	
$CO(a) \rightarrow CO(g) + v$	0.2
$[CO(a)O(ss)] \rightarrow CO(g) + O(ss)$	0.5
Oxigénio de subcamada	
$O(a) \rightarrow O(ss)$	0.03
Reacções	
$CO(a) + O(ss) \rightarrow CO_2(g) + 2v$	0.01
$[CO(a)O(ss)] \rightarrow CO_2(g) + v$	0.02

Na Tabela 5.3, não se apresenta a taxa de difusão do monóxido de carbono, pois como na realidade essa taxa é cerca de 6 ordens de grandeza acima das outras taxas, reduzimos a mesma para o valor de 1000, de forma a diminuir necessidade excessiva de poder computacional.

Como medida do fluxo de partículas, utilizaremos o número de partículas que atingem a superfície por unidade de tempo dada por $F \times L_x \times L_y$, em que $L_x \times L_y$ corresponde ao número de lugares na rede. Desta forma utilizaremos valores de F entre 1 e 10^4 , para se observar a influência da variação do fluxo de partículas.

Como foi anteriormente dito, será considerada a variação do coeficiente de adesão do oxigénio na superfície em função da cobertura de oxigénio de subcamada. Aplicando um decaimento exponencial, como anteriormente referido, e um coeficiente de adesão inicial de 0.86 [124].

Por fim, serão considerados alguns valores de fracção molar de reagentes na fase gasosa. Neste caso, utiliza-se a fracção molar de monóxido de carbono Y_{CO} , e escolhem-se valores entre 0.01 e 0.1.

5.3.2 Oscilações

Inicialmente, utilizaram-se os valores de $F = 1500$ e $Y_{CO} = 0.04$, para se obterem oscilações do sistema. Nessas condições, realizou-se um estudo das mesmas, para diferentes tamanhos do sistema. Podemos observar na Figura 5.3, que os gráficos, para maiores tamanhos do sistema, apresentam um maior número de oscilações, isto é, o período destas diminui.

Estas oscilações ocorrem através de um domínio intercalado do sistema, por partículas de monóxido de carbono e de oxigênio. Tal como podemos ver na Figura 5.4, a representação de uma oscilação completa, iniciada com o sistema coberto de monóxido de carbono, e passando pelo domínio do oxigênio, voltando posteriormente à saturação por monóxido de carbono.

De seguida, é representado um estudo das oscilações presentes no sistema, em função do fluxo F de partículas que atingem a superfície. Deste modo, podemos ver na Figura 5.5, gráficos das coberturas dos diferentes tipos de partículas presentes no sistema, para vários valores de F .

Como podemos verificar nos gráficos da Figura 5.5, o aparecimento de oscilações no sistema depende do fluxo de partículas incidentes na superfície. Podemos verificar que para valores mais baixos de fluxo, temos poucas partículas de oxigênio e monóxido de carbono, e para fluxos mais elevados temos uma maior quantidade de cada tipo de partículas, mostrando que o sistema é mais reactivo para esses fluxos. De seguida, será verificada a dependência das oscilações em função da pressão parcial dos reagentes. Neste caso utilizaremos a pressão parcial de monóxido de carbono Y_{CO} , tal como podemos ver na Figura 5.6. Pode-se verificar então que a pressão parcial dos reagentes na fase gasosa também influencia as oscilações na oxidação do monóxido de carbono.

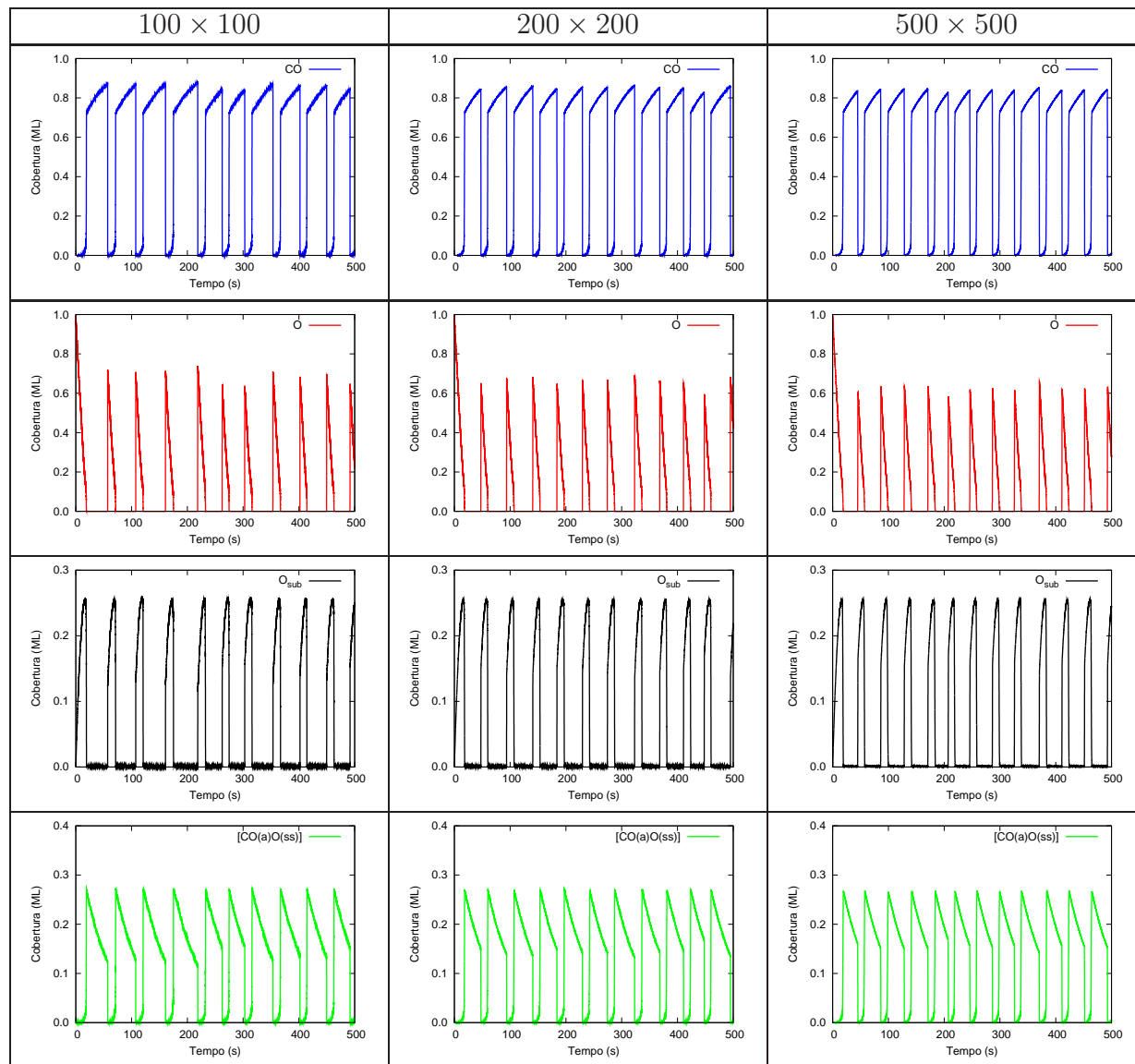


Figura 5.3: Gráficos mostrando as oscilações das coberturas das diferentes partículas presentes no sistema, para valores de tamanho do sistema de 100×100 , 200×200 e 500×500 . Nestes gráficos, o azul corresponde ao $\text{CO}(a)$, vermelho a $\text{O}(a)$, o preto a $\text{O}(\text{ss})$ e o verde a $[\text{CO}(a)\text{O}(\text{ss})]$.

5.3.3 Ondas

Um fenómeno muito interessante de se verificar nas oscilações da oxidação de monóxido de carbono em $\text{Pd}(110)$, é o domínio do sistema por parte das partículas de oxigénio através

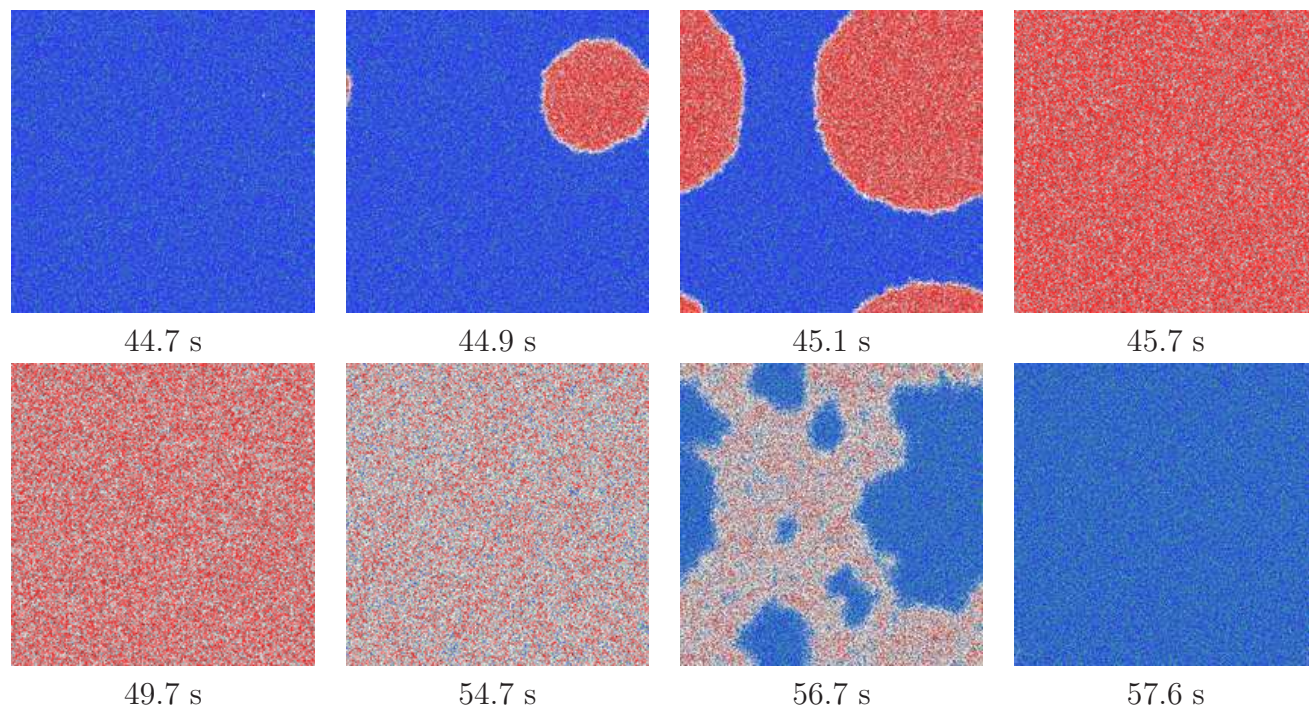


Figura 5.4: Imagens do sistema de tamanho 500×500 , para $F = 1500$ e $Y_{CO} = 0.04$ durante uma oscilação completa entre os tempos de 44.7 e 57.6 s.

de uma frente de onda. Na secção anterior, pôde-se verificar a propagação das ondas de oxigénio na Figura 5.4 para um sistema de dimensões 500×500 de lugares de rede. De seguida, iremos verificar na Figura 5.7, para uma escala de tempo mais pequena numa rede de 1000×1000 sítios, o domínio da cobertura do sistema por parte do oxigénio, e verificar numas imagens do sistema (Figura 5.8) a propagação das frentes de onda de oxigénio.

Tal como se pode observar na Figura 5.8, o oxigénio inicia o seu domínio do sistema através de uma frente de onda, sendo que essa mesma frente é onde o sistema é mais reactivo, dando-se a maioria das reacções no perímetro dos agregados de oxigénio.

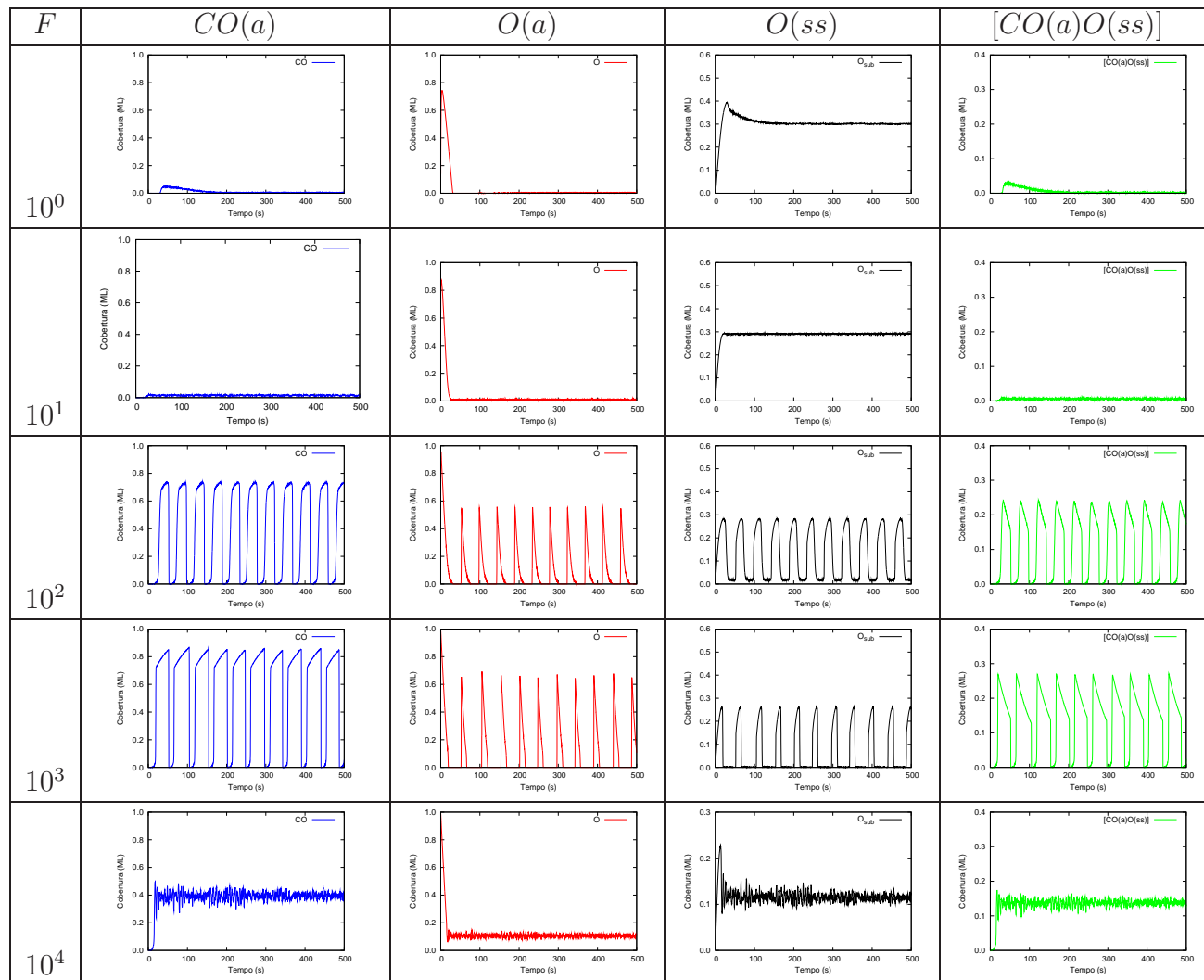


Figura 5.5: Gráficos com as oscilações das coberturas das diferentes partículas presentes no sistema, para valores de fluxo de $F = 1$, $F = 10$, $F = 100$, $F = 1000$ e $F = 10000$.

5.4 Modelo com os Parâmetros Experimentais

5.4.1 Simulações

Como se referiu anteriormente, a introdução de parâmetros reais no modelo de oxidação de monóxido de carbono em Pd(110), leva a uma necessidade de um poder computacional muito mais elevado. Este facto deve-se principalmente ao mecanismo de difusão de

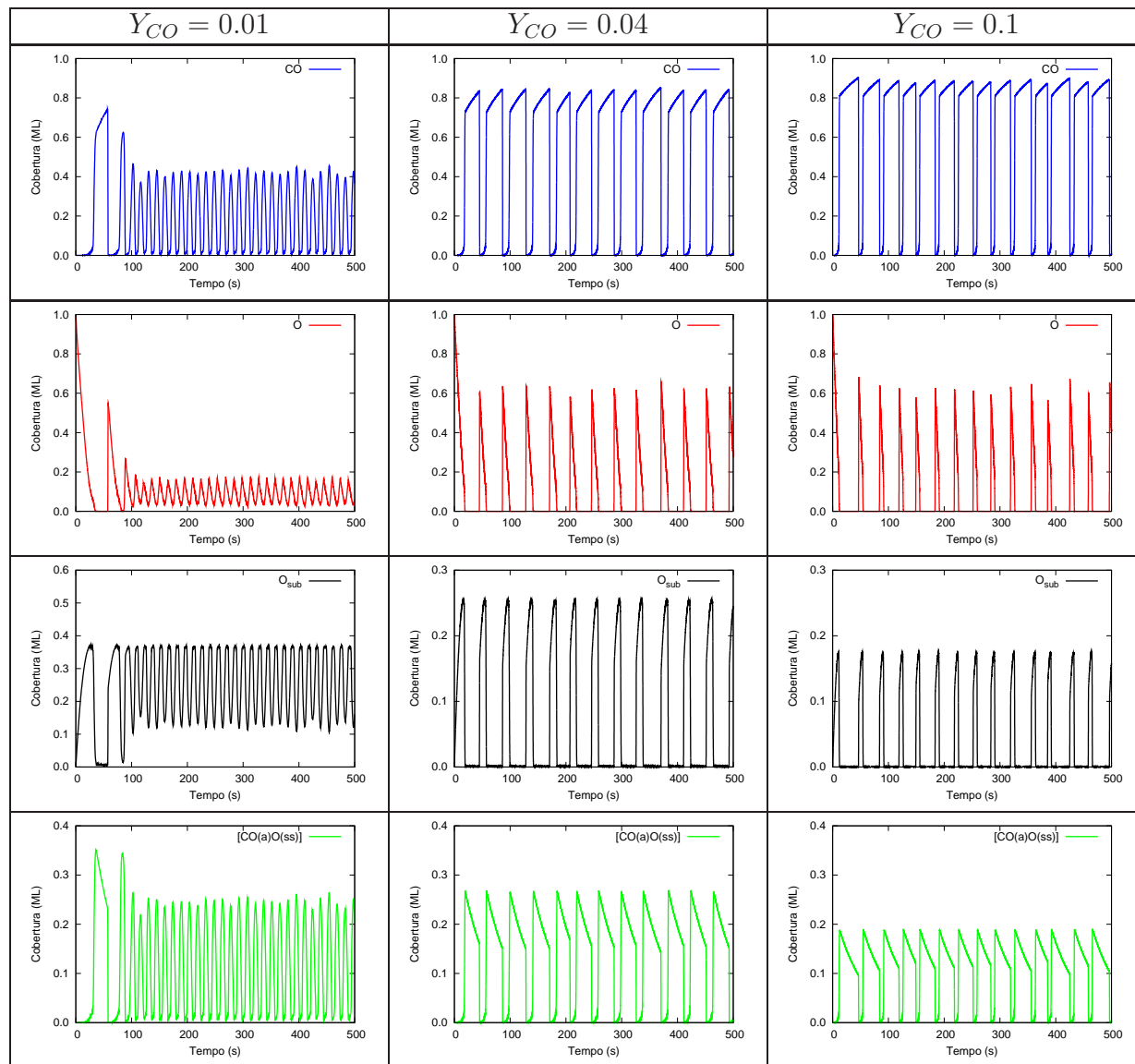


Figura 5.6: Gráficos com as oscilações das coberturas das diferentes partículas presentes no sistema, para valores de pressão parcial de monóxido de carbono Y_{CO} de 0.01, 0.04 e 0.1. Nestes gráficos, o azul corresponde ao $CO(a)$, vermelho a $O(a)$, o preto a $O(ss)$ e o verde a $[CO(a)O(ss)]$.

monóxido de carbono no substrato, que é um processo com uma taxa com cerca de 6 ordens de grandeza acima das taxas dos outros processos existentes. Assim sendo, não é possível conseguir simular, em tempo útil, sistemas com dimensões elevadas, nem grandes intervalos de tempo.

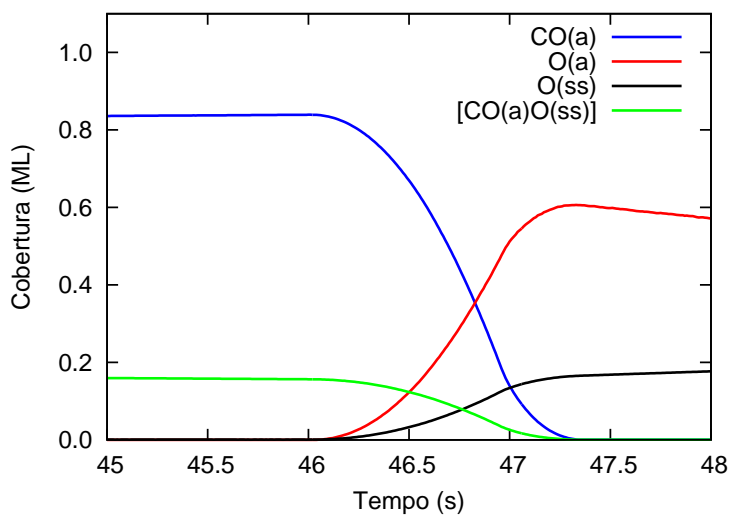


Figura 5.7: Gráfico da cobertura das partículas do sistema, para tempos em que o sistema começa a ser dominado pelas partículas de oxigênio, para uma rede de tamanho 1000×1000 lugares.

Para este modelo, serão utilizadas as taxas dos processos apresentadas na Tabela 5.2, e as condições de pressão dos reagentes na fase gasosa serão de $P(O_2) \simeq 2.2 \times 10^{-2}$ Torr, uma fracção molar de monóxido de carbono de 10^{-2} e uma temperatura de 400 K.

5.4.2 Resultados

Nas condições previamente descritas, observam-se oscilações, tal como se pode verificar na Figura 5.9. Nestas condições, o sistema evolui lentamente em termos computacionais, levando a que não tenha sido possível um estudo para várias condições de pressão e temperatura.

As limitações deste modelo, em termos computacionais, levam a que seja necessário introduzir algumas alterações às regras base do modelo. Deste modo, seria possível alterar futuramente o modelo, de modo a que a influência da difusão do monóxido de carbono na evolução temporal do sistema não seja tão significativa.

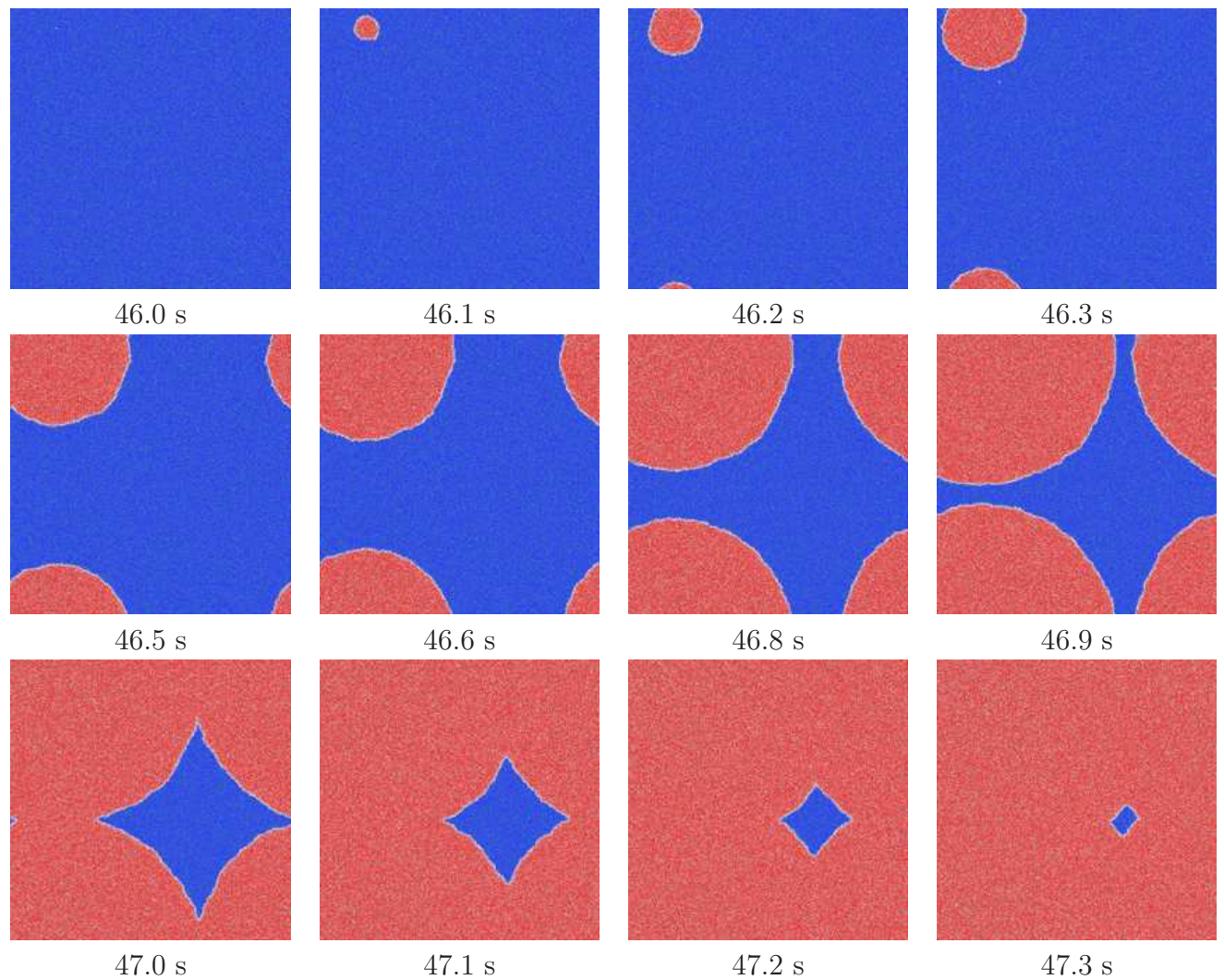


Figura 5.8: Imagens do sistema de tamanho 1000×1000 , para $F = 1500$ e $Y_{CO} = 0.04$ representando o domínio do mesmo por parte do oxigênio, através da propagação de uma frente de onda, entre os tempos de 46.0 e 47.3 s.

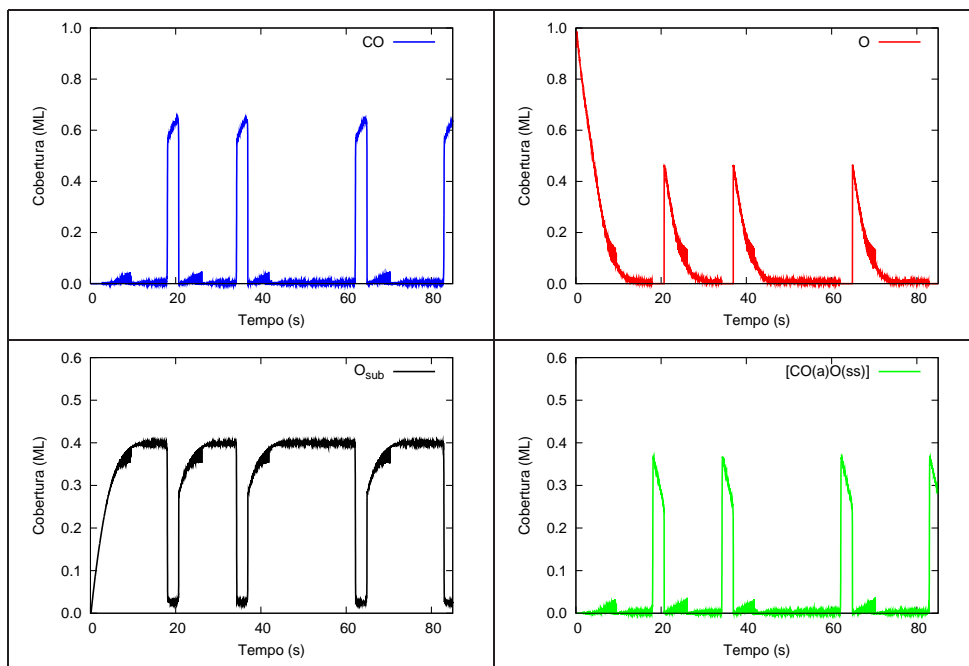


Figura 5.9: Gráficos com as oscilações das coberturas das diferentes partículas presentes no sistema, para um tamanho do sistema de 200×200 e com parâmetros reais de pressão e temperatura. Nestes gráficos, o azul corresponde a CO(a) , o vermelho a O(a) , o preto a O(ss) e o verde a $[\text{CO(a)O(ss)}]$.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta tese, devido às características intrínsecas aos sistemas físicos que se pretendeu estudar, foi necessário recorrer a dois métodos de Monte Carlo distintos (Monte Carlo Standard e Cinético). No primeiro sistema, realizou-se um estudo mais fundamental, usando o modelo de Ziff-Gulari-Barshad, onde se analisou a influência de impurezas inertes na cinética deste. Verificou-se que as impurezas influenciam significativamente as transições de fase presentes no modelo, alterando o ponto de transição, e no caso da transição de fase de primeira ordem, alteram também a sua natureza.

Para se estudar o efeito das impurezas na transição de fase de primeira ordem, utilizaram-se dois métodos distintos. Primeiro fez-se um estudo das correlações temporais presentes no sistema para cada um dos reagentes, analisando, desse modo, o tempo que uma determinada quantidade de reagentes demora a ser consumida, obtendo funções com um determinado decaimento. Essas funções obtidas apresentam dois regimes de decaimento distintos na presença de impurezas, obtendo-se um decaimento exponencial para tempos curtos, e de exponencial estendida para tempos longos. Estes dois tipos de decaimentos devem-se à forma como os reagentes são renovados ao longo do tempo no sistema. Para tempos curtos, somente os reagentes que se encontram isolados no substrato e os reagente que estão nos perímetros de agregados são consumidos, levando a um decaimento acentuado, ou seja, exponencial. O decaimento de exponencial estendida para tempos

longos, deve-se à reacção dos reagentes que se encontram no interior dos agregados, os quais necessitam de grandes flutuações para serem expostos e consumidos.

Uma segunda análise constitui na medição do tamanho dos agregados de reagentes, utilizando-se, para tal, o algoritmo de Hoshen-Kopelman. Da análise das funções de distribuição de tamanho dos agregados dos diferentes reagentes, verificou-se que no ponto de transição de fase dinâmica de saturação de monómeros, diferentes valores de impurezas, resultam em funções de distribuição distintas. Assim, para baixos valores de cobertura de impurezas no sistema, as funções de distribuição do tamanho de agregados de monómeros decaem exponencialmente, mas para valores de cobertura de impurezas por volta de 3%, estas obedecem a uma lei de potência. A transição de exponencial para lei de potência, representa a passagem de uma transição de fase de primeira para segunda ordem, pois esperam-se agregados pequenos relativamente ao tamanho do sistema numa transição de primeira ordem, e agregados de todos os tamanhos numa transição de segunda ordem, onde o comprimento de correlação diverge. Esta afirmação contraria o estabelecido na literatura, aonde a transição de fase de segunda ordem tem início para coberturas de 7,8%, mas aonde encontramos tal transição para valores de 3-4%.

Neste mesmo sistema, analisou-se ainda o número de ligações das impurezas com agregados de monómeros. Verificou-se que o número de ligações de impurezas por tamanho de agregado em função da cobertura de impurezas, obedece a uma lei de potência, sendo um resultado contra-intuitivo por se esperar um comportamento linear. A consequência deste resultado é a diminuição do número de impurezas por tamanho de agregado. Este fenómeno, entende-se através da maior ramificação dos agregados de monómeros com o aumento da cobertura de impurezas.

Numa segunda parte desta tese, reproduziu-se a reacção de oxidação de monóxido de carbono em Pd(110), e estudaram-se as diferentes propriedades desta, tais como oscilações e ondas. Foram utilizados parâmetros presentes na literatura, e modificou-se o fluxo de partículas e a fracção molar de cada reagente, de modo a verificar influência destes parâmetros nas oscilações que o sistema apresenta. Neste estudo, ao contrário do que se

encontra na literatura, calculou-se o fluxo de partículas a incidir na superfície a partir da pressão e da temperatura dos reagentes na fase gasosa, e considerou-se também a influência do oxigênio de subcamada no coeficiente de adsorção das moléculas de oxigênio no substrato. Esta influência é preponderante no aparecimento de oscilações. A influência do fluxo de partículas é também um parâmetro significativo, determinando o aparecimento, ou não, de oscilações. Contamos expandir este estudo num futuro próximo, pois devido ao seu custo computacional não nos foi possível avançar mais no decorrer da presente tese. Assim, esperamos realizar um estudo detalhado de como as oscilações são afectadas pelo fluxo de partículas incidente, pela temperatura, etc. Também haveria todo o interesse em estender o estudo das impurezas a estes sistemas mais complexos.

Bibliografia

- [1] J. L. Figueiredo and F. R. Ribeiro. *Catálise Heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [2] E. I. Latkin, V. I. Elokhin, A. V. Matveev, and V. V. Gorodetskii. The role of subsurface oxygen in oscillatory behaviour of $CO + O_2$ reaction over metal catalysis: Monte carlo model. *J. Mol. Catal. A*, 158:161, 2000.
- [3] A. Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1992.
- [4] R. J. Farrauto and R.M. Heck. Environmental catalysis into 21st century. *Catal. Today*, 55:179, 2000.
- [5] D. N. Belton and K. C. Taylor. Automobile exhaust emission control by catalysts. *Cur. Op. Sol. S. Mat. Sci.*, 4:97, 1999.
- [6] H. S. Gandhi, G. W. Graham, and R. W. McCabe. Automotive exhaust catalysis. *J. Catal.*, 216:433, 2003.
- [7] G. J. K. Acres, J. C. Frost, G. A. Hards, R. J. Potter, T. R. Ralph, D. Thompsett, G. T. Burnstein, and G. J. Hutchings. Electrocatalyst for fuel cells. *Catal. Today*, 38:393, 1997.
- [8] G. Ertl. Heterogeneous catalysis on the atomic scale. *Chem. Rec.*, 1:33, 2001.
- [9] G. A. Somorjai and F. Zaera. Heterogeneous catalysis on the molecular scale. *J. Phys. Chem.*, 86:3070, 1982.

- [10] D. W. Goodman. Model catalytic studies over metal single crystals. *Acc. Chem. Res.*, 17:194, 1984.
- [11] F. Zaera, A. J. Gellman, and G. A. Somorjai. Surface science studies of catalysis: Classification of reactions. *Acc. Chem. Res.*, 19:24, 1986.
- [12] B. E. Bent. Mimicking aspects of heterogeneous catalysis: Generating, isolating, and reacting proposed surface intermediates on single crystals in vacuum. *Chem. Rev.*, 96:1361, 1996.
- [13] F. Zaera. Probing catalytic reactions at surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 69:1, 2001.
- [14] F. Zaera. The surface chemistry of catalysis: new challenges ahead. *Surf. Sci.*, 500:947, 2002.
- [15] F. Zaera. Outstanding mechanism questions in heterogeneous catalysis. *J. Phys. Chem. B*, 106:4043, 2002.
- [16] Z. Ma and F. Zaera. Organic chemistry on solid surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 61:229, 2006.
- [17] B. L. M. Hendriksen and J. W. M. Frenken. CO oxidation on Pt(110): Scanning tunneling microscopy inside a high-pressure flow reactor. *Physical Review Letters*, 89, 2002.
- [18] B. L. M. Hendriksen, S. C. Bobaru, and J. W. Frenken. Oscillatory CO oxidation on Pd(100) studied with in situ scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 552:229, 2004.
- [19] B. L. M. Hendriksen, S. C. Bobaru, and J. W. M. Frenken. Bistability and oscillations in CO oxidation studied with scanning tunnelling microscopy inside a reactor. *Catal. Today*, 105:234, 2005.

- [20] R. J. Madix. Surface reactivity: Heterogeneous reactions on single crystal surfaces. *Acc. Chem. Res.*, 12:265, 1979.
- [21] D. W. Goodman. Model studies in catalysis using surface science probes. *Chem. Rev.*, 95:523, 1995.
- [22] I. E. Wachx. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. *Catal. Today*, 100:79, 2005.
- [23] K. Reuter, D. Frenkel, and M. Scheffler. The steady state of heterogeneous catalysis, studied by first-principles statistical mechanics. *Physical Review Letters*, 93:116105, 2004.
- [24] X.-Q. Gong, Z.-P. Liu, R. Raval, and P. Hu. A systematic study of CO oxidation on metals and metal oxides: Density functional theory calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:8, 2004.
- [25] X.-Q. Gong, R. Raval, and P. Hu. General insight into CO oxidation: A density functional theory of the reaction mechanism on platinum oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 93:106104, 2004.
- [26] S. Toxvaerd. Molecular dynamics simulation of diffusion-limited catalytic reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 109:8527, 1998.
- [27] R. M. Ziff, E. Gulari, and Y. Barshad. Kinetic phase transition in an irreversible surface-reaction model. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2553, 1986.
- [28] E. V. Albano. The Monte Carlo simulation method: A powerful tool for the study of reaction processes. *Heterog. Chem. Rev.*, 3:389, 1996.
- [29] J. W. Evans. ZGB surface reaction model with high diffusion rates. *J. Chem. Phys.*, 98, 1993.

- [30] A. P. J. Jansen and J. J. Lukkien. Dynamic Monte-Carlo simulations of reactions in heterogeneous catalysis. *Catal. Today*, 53:259, 1999.
- [31] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, 1987.
- [32] H. Hinrichsen. Non-equilibrium critical phenomena and phase transitions into adsorbing states. *Adv. Phys.*, 49:815, 2000.
- [33] R. Imbihl. Oscillatory reactions on single crystal surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 44:185–343, 1993.
- [34] V. P. Zhdanov. Monte carlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation in heterogeneous catalytic reactions. *Surf. Sci. Rep.*, 45:231, 2002.
- [35] H.-U. Blaser. Heterogeneous catalysis for fine chemical production. *Catal. Today*, 60:161, 2000.
- [36] F. Zaera. The surface chemistry of heterogeneous catalysis: Mechanisms, selectivity, and active sites. *Chem. Rec.*, 5:133, 2005.
- [37] J. A. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [38] J. L. Whitten and H. Yang. Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 218:55, 1996.
- [39] B. C. Gates. Supported metal clusters: Synthesis, structure, and catalysis. *Chem. Rev.*, 95:511, 1995.
- [40] M. Ehsasi, M. Matloch, O. Frank, and W. Hirschwald. Steady and nonsteady rates of reaction in a heterogeneously catalyzed reaction: Oxidation of CO on platinum, experiments and simulations. *J. Chem. Phys.*, 91:4949, 1989.

- [41] V. V. Gorodetskii, V. I. Elokhin, J. W. Bakker, and B. E. Nieuwenhuys. Field electron and field ion microscopy studies of chemical wave propagation in oscillatory reactions on platinum group metals. *Catal. Today*, 105:183, 2005.
- [42] V. V. Gorodetskii, A. V. Matveev, E. A. Podgornov, and F. Zaera. Study of the low-temperature reaction between co and o_2 over pd and pt surfaces. *Topics Catal.*, 32:17, 2005.
- [43] R. Imbihl and G. Ertl. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, 95:697, 1995.
- [44] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and G. Ertl. The interaction of CO and Pt(100). i. mechanism of adsorption and Pt phase transition. *J. Chem. Phys.*, 78:7437, 1983.
- [45] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, and G. Ertl. The interaction of CO and Pt(100). ii. energetic and kinetic parameters. *J. Chem. Phys.*, 78:7448, 1983.
- [46] V. I. Elokhin, E. I. Latkin, A. V. Matveev, and V. V. Gorodetskii. Application of statistical lattice models to the analysis of oscillatory and autowave processes in the reaction of carbon monoxide oxidation over platinum and palladium surfaces. *Kinetics and Catalysis*, 44:692, 2003.
- [47] E. I. Latkin, V. I. Elokhin, and V. V. Gorodetskii. Monte carlo model of oscillatory CO oxidation having regard to the change of catalytic properties due to the adsorbed-induced Pt(100) structural transformation. *J. Molec. Catal. A*, 166:23, 2001.
- [48] M. Ehsasi, M. Berdau, T. Rebitzki, K.-P. Charlé, K. Christmann, and J. H. Block. A reactive phase diagram of CO oxidation on Pd(110): Steady and oscillatory states. *J. Chem. Phys.*, 98:9177, 1993.

- [49] V. A. Bondzie, P. Kleban, and D. J. Dwyer. XPS identification of the chemical state of subsurface oxygen in the O/Pd(110) system. *Surf. Sci.*, 347:319, 1996.
- [50] A. V. Matveev, E. I. Latkin, V. I. Elokhin, and V. V. Gorodetskii. Manifestation of the adsorbed CO diffusion anisotropy caused by the structure properties of the Pd(110) - (1 × 2) surface on the oscillatory behavior during CO oxidation reaction - monte-carlo model. *Chem. Sustain. Dev.*, 11:173, 2003.
- [51] N. Metropolis and S. Ulam. The Monte Carlo method. *J. Am. Stat. Ass.*, 44:335, 1949.
- [52] J. H. Halton. A retrospective and prospective survey of the Monte Carlo method. *SIAM Review*, 12:1, 1970.
- [53] D. P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [54] N. Metropolis. The beginning of the Monte Carlo method. *Los Alamos Science Special Issue*, 1987.
- [55] K. Binder, editor. *Monte Carlo Method in Statistical Physics*. Springer-Verlag, 1987.
- [56] K. Binder. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. *Rep. Prog. Phys.*, 60:487, 1997.
- [57] J. Moshman. The generation of pseudo-random optnumbers on a decimal calculator. *Assoc. Comp. Machin.*, page 88, 1954.
- [58] F. Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill, 1976.
- [59] D. Stauffer and A. Aharony. *Introduction to percolation theory*. Taylor & Francis, 1994.
- [60] H. Solomon. *Geometric Probability*. SIAM, 1978.

- [61] T. Fließbach. *Curso de Física Estatística*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1999.
- [62] K. Binder and D. W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1997.
- [63] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21, 1953.
- [64] J. E. Mayer and G. Careri. Equation of state computations. *J. Chem. Phys.*, 20:1001, 1952.
- [65] K. Binder. How Monte Carlo simulations can clarify complex problems in statistical physics. *Int. J. Mod. Phys. B*, 15:1193, 2001.
- [66] J. Hoshen and R. Kopelman. Percolation and cluster distribution. I. cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Phys. Rev. B*, 14:3428, 1976.
- [67] C. C. Battaile and D. J. Srolovitz. Kinetic Monte Carlo simulation of chemical vapor deposition. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32:297, 2002.
- [68] K. E. Sickafus and E. A. Kotomin, editors. *Radiation Effects in Solids*, chapter Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method. Springer, NATO Publishing Unit, Dordrecht, The Netherlands, 2005.
- [69] J. R. Beeler. Displacement spikes in cubic metals. i. α -iron, copper, and tungsten. *Phys. Rev.*, 150:470, 1966.
- [70] R. Gordon. Steady-state properties of Ising lattice membranes. *J. Chem. Phys.*, 49:570, 1968.
- [71] P. A. Rikvold. Simulations of a stochastic model for cluster growth on a square lattice. *Phys. Rev. A*, 26:647, 1982.

- [72] A. F. Voter. Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100). *Phys. Rev. B*, 34:6819, 1986.
- [73] H. C. Kang and W. H. Weinberg. Kinetics of precursor-mediated ordering of two-dimensional domains. *Phys. Rev. B*, 38:11543, 1988.
- [74] H. C. Kang and W. H. Weinberg. Dynamic Monte Carlo with a proper energy barrier: Surface diffusion and two-dimensional domain ordering. *J. Chem. Phys.*, 90:2824, 1989.
- [75] L. A. Ray and R. C. Baetzold. A Monte Carlo estimation of surface diffusion by simulating laser-induced thermal desorption. *J. Chem. Phys.*, 93:2871, 1990.
- [76] Y. Limoge and J. L. Bocquet. Temperature behavior of tracer diffusion in amorphous materials: A random-walk approach. *Phys. Rev. Lett.*, 65:60, 1990.
- [77] K. A. Fichthorn and W. H. Weinberg. Theoretical foundations of dynamical monte carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 95:1090, 1991.
- [78] T. Michely and J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms. Patterns and Processes in Crystal Growth Far from Equilibrium*. Springer, 2004.
- [79] H. C. Kang and W. H. Weinberg. Dynamic monte carlo simulations of surface-rate processes. *Acc. Chem. Res.*, 25:253, 1992.
- [80] A. J. Gellman. Transition states for surface-catalyzed chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 33:19, 2000.
- [81] F. Zaera. Kinetics of chemical reactions on solid surfaces: Deviations from conventional theory. *Acc. Chem. Res.*, 35:129, 2002.
- [82] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers. *Rev. Mod. Phys.*, 62:251, 1990.

- [83] A. F. Voter and J. D. Doll. Transition state theory description of surface self-diffusion: Comparison with classical trajectory results. *J. Chem. Phys.*, 80:5832, 1984.
- [84] H. Brune. Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surf. Sci. Rep.*, 31:121, 1998.
- [85] A. Chaudhari, C.-C. S. Yan, and S.-L. Lee. $2A + B_2 \longrightarrow 2AB$ catalytic reaction over rough surface: the effect of Eley-Rideal mechanism. *Catalysis Today*, 97:89, 2004.
- [86] G. A. Mansoori. *Principles of Nanotechnology: Molecular-Based Study of Condensed Matter in Small System*. World Scientific, 2005.
- [87] E. Loscar and E. V. Albano. Critical behavior of irreversible reaction systems. *Rep. Prog. Phys.*, 66:1343, 2003.
- [88] R. Dickman. Kinetic phase transitions in a surface-reaction model: Mean-field theory. *Phys. Rev. A*, 34:4246, 1986.
- [89] J. P. Hovi, J. Vaari, H. P. Kaukonen, and R. M. Nieminen. Simulations of the effect of preadsorbed poisons and promoters on irreversible surface reactions. *Comp. Mat. Science*, 1:33, 1992.
- [90] C. D. Lorenz, R. Haghgoie, C. Kennebrew, and R. M. Ziff. The effects of surface defects in a catalysis model. *Surface Science*, 517:75, 2002.
- [91] G. L. Hoenicke and W. Figueiredo. Ziff-Gulari-Barshad model with random distribution of inert sites. *Phys. Rev. E*, 62:6216, 2000.
- [92] J. Cortés and E. Valencia. Geometric heterogeneity of the lattice and its effect on the kinetics phase transitions of surface reactions. *Surface Science Letters*, 425:357, 1999.

- [93] L. A. Abramova, S. P. Baranov, and A. A. Dulov. A model for de CO oxidation reaction over a catalyst surface with microscopic nonuniformities. *Kinetics and Catalysis*, 44:862, 2003.
- [94] D. y. Hua and Y. q. Ma. Hysteresis phenomena in CO catalytic oxidation system in the presence of inhomogeneities of the catalyst surface. *Phys. Rev. E*, 66:066103, 2002.
- [95] V. Bustos, O. Uñac, and G. Zgrablich. Kinetic phase transitions in a contaminated monomer-dimer reaction model. *Phys. Rev. E*, 62:8768, 2000.
- [96] T. Vojta. Broadening of a nonequilibrium phase transition by extended structural defects. *Phys. Rev. E*, 70:026108, 2004.
- [97] A. Patrykiewicz and P. Szabeski. Catalytic reactions over modified surfaces: a Monte Carlo study. *T. Sol. Fil.*, 371:283, 2000.
- [98] D. H. Schmidt and M. Santos. Dimer production in a poisoned catalytic model. *Phys. Stat. Sol.*, 187:305, 2001.
- [99] H.-P. Kaukonen and R. M. Nieminen. Computer simulations studies of the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals. *J. Chem. Phys.*, 91:4380, 1989.
- [100] P. Meakin. Simple models for heterogeneous catalysis with a poisoning transition. *J. Chem. Phys.*, 93:2903, 1990.
- [101] E. V. Albano. Finite-size effects in kinetics phase transitions of a model reaction on a fractal surface: Scaling approach and Monte Carlo investigation. *Phys. Rev. B*, 42:10818, 1990.
- [102] M. Kolb and Y. Boudeville. Kinetic model for heterogeneous catalysis: Cluster and percolation properties. *J. Chem. Phys.*, 92:3935, 1990.

- [103] R. M. Ziff and B. J. Brosilow. Investigation of the first-order phase transition in the A - B_2 reaction model using a constant-coverage kinetic ensemble. *Phys. Rev. A*, 46:4630, 1992.
- [104] J. W. Evans and M. S. Miesch. Characterizing kinetics near a first-order catalytic poisoning transition. *Phys. Rev. Lett.*, 66:833–836, 1991.
- [105] J. W. Evans. Kinetic phase transitions in catalytic reaction models. *Langmuir*, 7:2514, 1991.
- [106] P. Meakin and D. J. Scalapino. Simple models for heterogeneous catalysis: Phase transition-like behavior in nonequilibrium systems. *J. Chem. Phys.*, 87:731, 1987.
- [107] I. Jensen, H. C. Fogedby, and R. Dickman. Critical exponents for an irreversible surface reaction model. *Phys. Rev. A*, 41:3411, 1990.
- [108] V. V. Gorodetskii, A. V. Matveev, P. D. Cobden, and B. E. Nieuwenhuys. Study of H_2 , O_2 , CO adsorption and $CO + O_2$ reaction on Pt(100), Pd(110) monocrystal surfaces. *J. Mol. Catal. A*, 158:155, 2000.
- [109] A. I. Titkov, A. N. Salanov, S. V. Koscheev, and A. I. Boronin. TDS and XPS study of oxygen diffusion into subsurface layers of Pd(110). *React. Kinet. Catal. Lett.*, 86:371, 2005.
- [110] I. Z. Jones, R. A. Bennet, and M. Bowker. CO oxidation on Pd(110): a high-resolution XPS and molecular beam study. *Surf. Sci.*, 439:235, 1999.
- [111] A. Hammoudeh and M. Naschitzki. CO oxidation on palladium field emitter: kinetic oscillations and bistability. *Mat. Sci. Eng.*, A270:83, 1999.
- [112] G. W. Graham, D. König, B. D. Poindexter, J. T. Remillard, and W. H. Weber. Ellipsometric study of palladium catalyst during the oxidation of carbon monoxide and methane. *Top. Catal.*, 8:35, 1999.

- [113] Y. Yasui, M. Sawada, T. Aruga, N. Takagi, and M. Nishijima. Mechanisms of the CO oxidation on the Pd(110)c(2 × 4)-O surface. *Surf. Sci.*, 397:295, 1998.
- [114] J. E. Turner, B. C. Sales, and M. B. Maple. Oscillatory oxidation of CO over Pd and Ir catalysts. *Surf. Sci.*, 109:591, 1981.
- [115] V. A. Bondzie, P. H. Kleban, and D. J. Dwyer. Kinetics of PdO formation and CO reduction on Pd(110). *Surf. Sci.*, 465:266, 2000.
- [116] S. Ladas, R. Imbihl, and G. Ertl. Kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pd(110) - the role of subsurface oxygen. *Surf. Sci.*, 219:88, 1989.
- [117] M. R. Bassett and R. Imbihl. Mathematical modeling of kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pd(110): The subsurface oxygen model. *J. Chem. Phys.*, 93:811, 1990.
- [118] N. Hartmann, K. Krischer, and R. Imbihl. The role of adsorbate-adsorbate interactions in the rate oscillations in catalytic CO oxidation on Pd(110). *J. Chem. Phys.*, 101:6717, 1994.
- [119] M. Hirsimäki, P. Junell, M. Valden, and A. Eichler. Adsorption dynamics of CO on Pd(110): energy dependence, structure intensitivity and the role of the surface electronic structure. *Chem. Phys. Lett.*, 370:247, 2003.
- [120] P. Hu, D. A. King, S. Crampin, M.-H. Lee, and M. C. Payne. *Ab initio* diffusional potential energy surface for CO chemisorption on Pd(110) at high coverage: Coupled translation and rotation. *J. Chem. Phys.*, 107:8103, 1997.
- [121] E. I. Latkin, V. I. Elokhin, and V. V. Gorodetskii. Spiral concentration waves in the monte carlo model of CO oxidation over Pd(110) caused by synchronisation via CO_{ads} diffusion between separate parts of catalytic surface. *Chem. Eng. J.*, 91:123, 2003.

-
- [122] A. V. Matveev, E. I. Latkin, V. I. Elokhin, and V. V. Gorodetskii. Turbulent and stripes wave patterns caused by limited CO_{ads} diffusion during CO oxidation over Pd(110): kinetic monte carlo studies. *Chem. Eng. J.*, 107:181, 2005.
- [123] E. S. Kurkina and N. L. Semendyaeva. Fluctuation-induced transitions and oscillations in catalytic CO oxidation: Monte Carlo simulations. *Surf. Sci.*, 558:122, 2004.
- [124] K. Nakao, S.-I. Ito, K. Tomishige, and K. Kunimori. Reaction mechanism and structure of activated complex of CO_2 formation in CO oxidation on Pd(110) and Pd(111). *Catal. Today*, 111:316, 2006.
- [125] M. W. Zemansky and R. H. Dittman. *Heat and Thermodynamics*. Mechanical Engineering Series. McGraw-Hill International Editions, 1997.