

# IMPACTO DE LOS ESQUEMAS DINÁMICOS SOBRE LOS OBSERVABLES CINÉTICOS

Tatiana Durán<sup>1,\*</sup>; Rodolfo Dematte<sup>1,2</sup>; Raúl Pérez<sup>1</sup>; Arles Gil Rebaza<sup>3</sup> y  
Josefina Huespe<sup>1</sup>

1 Unidad Investigativa: Epistemología, Lógica y Ciencias Básicas.  
Grupo IEMI Grupo orientado a la realización de Investigaciones en Matemática Aplicada  
a la Ingeniería y Gestión.

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza Coronel Rodríguez 273,  
M5500 Mendoza, Argentina

2 Instituto de Energías Naturales y Renovables. Centro de Investigación e Innovación  
Tecnológica. UNLaR. Gdor. Luis Vernet & Apóstol Felipe, M5300, La Rioja, Argentina

3 Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de  
La Plata UNLP, 1900 La Plata, Argentina

\* andretatiduran@gmail.com

**Resumen:** Se explora el efecto de los observables cinéticos, (coeficiente de sticking y espectros de desorción térmica programada) sobre diferentes esquemas dinámicos en un modelo de gas red bidimensional. El coeficiente de sticking y los espectros de desorción térmica programada (DTP), se obtuvieron y comprobaron mediante dos técnicas: Simulación Monte Carlo y Método de Matriz de Transferencia (TMM). Este estudio se realizó para tres esquemas de cinética dura en la que la probabilidad de transición no puede ser factorizada en una parte que depende sólo de la energía de interacción y otra que sólo dependa de la energía del campo y para cinco esquemas de cinética blanda, en las que dicha factorización es posible. Los resultados mostraron un excelente acuerdo entre las dos técnicas para el coeficiente de sticking. Los ajustes de TPD fueron aceptables considerando las limitaciones de TMM.

**Palabras claves:** Observables Cinéticos, Cinéticas duras, Cinéticas Blandas, Espectros de Desorción Térmica Programada.

## **INTRODUCCIÓN**

La investigación básica en ciencia de superficies e interfaces es altamente interdisciplinaria, abarcando los campos de la física, la química, la biología física, las ciencias geográficas, atmosféricas y ambientales, la ciencia de materiales, la ingeniería química, entre otros. Específicamente, el comportamiento cinético de las interfaces gas-sólido es generalmente el fenómeno de interés en la ciencia de superficies.

Esta es la importancia de la investigación en la cinética de los procesos superficiales en general. El conocimiento del comportamiento observable, como el coeficiente de sticking y los espectros de desorción programada térmicamente (TPD), es un tema particular en esta área. Es bien conocido que los parámetros de Arrhenius de la constante de velocidad de desorción y el coeficiente de pegado (sticking) dependen del cubrimiento, incluso en el caso de superficies monocristalinas.

La dependencia del cubrimiento con la energía de activación para la desorción y el coeficiente de adherencia suele atribuirse a interacciones laterales entre partículas adsorbidas o también se explica por interacciones a través de estados precursores. Interesa también la dependencia del cubrimiento con el factor pre-exponencial para la desorción (Zhdanov, 1986).

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Coeficiente de sticking**

Uno de los métodos utilizados para analizar la teoría de la cinética de adsorción/desorción es el modelo de gas de red cinético (Kinetic Lattice Gas Model, KLGM) aplicado a la capa adsorbida. Este método se basa en la aproximación de la ecuación maestra. En el KLGM, la adsorción, desorción y difusión se introducen como procesos markovianos a través de probabilidades de transición, las cuales deben satisfacer el principio de equilibrio detallado (Payne et al., 2005). La probabilidad de transición para un gas de red bidimensional con interacciones a primeros vecinos en donde sólo los procesos de adsorción y desorción son tenidos en cuenta pueden ser escrita como (Ecuación 1):

$$\begin{aligned}
W_{\text{ads-des}}(\mathbf{n}'; \mathbf{n}) = & \sum_{\{i,j\}} \left\{ w_a (1 - n_{i,j}) \left[ A_0 \right. \right. \\
& + A_1 (n_{i-1,j} + n_{i+1,j} + n_{i,j-1} + n_{i,j+1}) \\
& + A_2 \left( (n_{i-1,j} n_{i+1,j}) + (n_{i,j-1} n_{i,j+1}) \right. \\
& + (n_{i-1,j} n_{i,j+1}) + (n_{i-1,j} n_{i,j-1}) \\
& + (n_{i+1,j} n_{i,j+1}) + (n_{i+1,j} n_{i,j-1}) \left. \right) \\
& + A_3 \left( (n_{i-1,j} n_{i+1,j} n_{i,j-1}) \right. \\
& + (n_{i-1,j} n_{i+1,j} n_{i,j+1}) \\
& + (n_{i,j-1} n_{i,j+1} n_{i-1,j}) \\
& + (n_{i,j-1} n_{i,j+1} n_{i+1,j}) \left. \right) \\
& + A_4 (n_{i-1,j} n_{i+1,j} n_{i,j-1} n_{i,j+1}) \left. \right] \\
& + w_d n_{i,j} \left[ D_0 \right. \\
& + D_1 (n_{i-1,j} + n_{i+1,j} + n_{i,j-1} + n_{i,j+1}) \\
& + D_2 \left( (n_{i-1,j} n_{i+1,j}) + (n_{i,j-1} n_{i,j+1}) \right. \\
& + (n_{i-1,j} n_{i,j+1}) + (n_{i-1,j} n_{i,j-1}) \\
& + (n_{i+1,j} n_{i,j+1}) + (n_{i+1,j} n_{i,j-1}) \left. \right) \\
& + D_3 \left( (n_{i-1,j} n_{i+1,j} n_{i,j-1}) \right. \\
& + (n_{i-1,j} n_{i+1,j} n_{i,j+1}) \\
& + (n_{i,j-1} n_{i,j+1} n_{i-1,j}) \\
& + (n_{i,j-1} n_{i,j+1} n_{i+1,j}) \left. \right) \\
& + D_4 (n_{i-1,j} n_{i+1,j} n_{i,j-1} n_{i,j+1}) \left. \right] \delta(n'_{i,j}, 1 \\
& - n_{i,j}) \prod_{\{l,m\} \neq \{i,j\}} \delta(n_{l,m}, n'_{l,j}).
\end{aligned} \tag{1}$$

$w_a$  y  $w_d$  contienen información sobre el intercambio de energía entre el sólido y los procesos de adsorción y desorción. Adicionalmente al Principio de Balance Detallado (PDB), en KLGm el cubrimiento puede ser definido como (Ecuaciones 2 y 3):

$$\theta(t) = \langle \bullet \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{\mathbf{n}} n_i P(\mathbf{n}; t), \tag{2}$$

$$\langle \circ \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_n (1 - n_i) P(\mathbf{n}; t), \quad (3)$$

Del mismo modo, la probabilidad de encontrar un sitio vacío está dada por la ecuación (3) por ello, la ecuación del movimiento para el cubrimiento puede ser escrita (Kreuzer, 1990; Kreuzer & Payne, 1988; Payne et al., 2005; Steele, Zgrablich & Rudzinski, 1996) (Ecuación 4):

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} = & w_a [A_0 \langle \circ \rangle + 2A_1 \langle \bullet \circ \rangle + A_2 \langle \bullet \circ \bullet \rangle] \\ & - w_d [D_0 \langle \bullet \rangle + 2D_1 \langle \bullet \bullet \rangle \\ & + D_2 \langle \bullet \bullet \bullet \rangle] \end{aligned} \quad (4)$$

$\langle \bullet \circ \rangle$  indica el promedio de ocupación para el momento de segundo orden. Alternativamente al tratamiento con la ecuación maestra, la ecuación de velocidad para el cubrimiento puede escribirse a través de la formulación fenomenológica, como la diferencia entre los términos de adsorción y desorción (Ecuación 5):

$$\frac{d\theta}{dt} = R_a - R_d. \quad (5)$$

El término de adsorción se puede especificar como el producto del flujo de partículas que alcanza la superficie desde la fase gaseosa con presión  $P$  y temperatura  $T$ , golpeando el área  $a_s$  de una celda de adsorción, y adsorbiendo con una probabilidad igual a  $S(\theta, T)$ , es decir (Ecuación 6),

$$R_a = S(\theta, T) \frac{a_s P \lambda}{h}. \quad (6)$$

$S(\theta, T)$  es llamado el coeficiente de sticking, el que puede ser escrito para una red cuadrada con interacciones a vecinos cercanos (Ecuación 7)

$$\frac{S(\theta, T)}{S(0, T)} = (1 - \theta) + 4 \frac{A_1}{A_0} \langle \bullet \circ \rangle + 6 \frac{A_2}{A_0} \langle \bullet \bullet \circ \rangle + 4 \frac{A_3}{A_0} \langle \bullet \bullet \circ \bullet \rangle + \frac{A_4}{A_0} \langle \frac{\bullet \bullet \circ \bullet}{\bullet} \rangle \quad (7)$$

### Espectros de Desorción Térmica Programada (TPD)

La desorción térmica es una de las técnicas experimentales más importantes para estudiar las propiedades de la capa adsorbida en superficies sólidas mediante la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de desorción. Los análisis de este tipo proporcionan información muy útil para entender los mecanismos involucrados en los procesos que ocurren en el sistema, cuando los espectros son analizados utilizando modelos apropiados (Payne et al., 1996; Van Santen & Niemantsverdriet, 1995; Zhdanov & Kasemo, 1997; Zhdanov, 2013).

Para un TPD móvil, es importante que el sistema esté siempre en equilibrio. Una manera de determinar el equilibrio en un TPD es cuando la cantidad de partículas que se adsorben es igual a las que se desorben. Esto significa que, si el sistema está en equilibrio, las partículas desorbidas durante el TPD deben ser iguales a las que deberían adsorberse para que el sistema esté en equilibrio. Por lo tanto, la cantidad desorbida se puede evaluar al evaluar la velocidad de adsorción, pero también teniendo en cuenta que las partículas que abandonan la superficie deben salir del pozo de potencial  $V_0$ . Entonces, el TPD móvil se puede obtener a partir de (Ecuación 8):

---

## Principio del formulario

---

### Final del formulario

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= -R_a \exp(-\beta V_0) \\ &= \frac{2\pi a_s Z_{\text{int}}}{h^3} (k_B T)^2 S(\theta, T) \exp(\beta \mu) \exp(-\beta V_0) \end{aligned} \quad (8)$$

Donde  $\mu$  es el potencial químico de la fase adsorbida.

### Descripción de los esquemas dinámicos

La elección del esquema dinámico en la descripción de los procesos de superficie es muy importante. Tales esquemas pueden clasificarse en dinámicos no conservativos o suaves (soft dinámica), donde las probabilidades de transición pueden factorizarse en términos dependientes de las energías de interacción lateral y otros campos dependientes de la energía, y dinámicos conservativos o duros (dinámica dura), donde tal factorización no es posible. Para calcular el coeficiente de sticking y los espectros de desorción térmica programada (TPD), es imperativo conocer los coeficientes de adsorción ( $A_i$ ) y desorción ( $D_i$ ). Los resultados de los observables para algunos esquemas dinámicos se cotejan mediante dos técnicas diferentes.

### Simulación de Monte Carlo (MC)

Los fundamentos y aplicaciones del método de simulación de Monte Carlo (MC) han sido ampliamente estudiados por Binder (Kilkpatrick, 1949; Ree & Chesnut, 1966), evitando redundancias descriptivas sobre un método ampliamente conocido, se enfatizan las siguientes consideraciones, aunque bien conocidas, necesarias para el análisis propuesto en este artículo.

En estos sistemas se utilizaron condiciones periódicas de contorno. La cuadrícula diseñada cumple el papel de sustrato, donde las partículas se adsorben (monómeros) desde una fase gaseosa a temperatura  $T$ . En el conjunto canónico grande, trabajando con la temperatura  $T$ , el potencial químico  $\mu$  y el volumen del sistema se utilizan como parámetros fijos, y como variable, el número  $N$  de moléculas en el adsorbato. La adsorción se estudió siguiendo la variación de cantidades como el cubrimiento superficial diferente, la energía interna, etc., que se

calculan para interacciones laterales atractivas y repulsivas entre vecinos más cercanos. Se utilizó el enfoque de modelo de gas en red, caracterizando el estado de cada sitio solo por los números de ocupación. El sistema termodinámico consiste en una cuadrícula regular y homogénea de tamaño  $M = L \times L$ , donde  $M$  sitios de adsorción están ubicados en posiciones fijas en la cuadrícula. Si  $n_1, n_2, \dots, n_m$  son los números de ocupación de los sitios 1, 2, ...,  $m$ , respectivamente. Cada uno puede ser 0 o 1 según si el sitio correspondiente está ocupado por un vacío o un monómero. El equilibrio se alcanza utilizando un algoritmo como el "intercambio de espín" (dinámica de Kawasaki).

### **Método de Matriz de Transferencia (TMM)**

Este método fue elegido como una técnica analítica complementaria debido a que la ecuación maestra en un sistema de ecuaciones donde las incógnitas son las diversas correlaciones independientes del sistema debe ser resuelta. Estas correlaciones, de hasta cinco sitios independientes, forman un sistema que, independientemente de su tamaño, tiene la desventaja de no contar con un esquema de clausura con buena aproximación en sistemas bidimensionales con interacciones de primeros vecinos, como se muestra en una dimensión. A continuación, se presenta una breve descripción de este método, conocido por su rapidez y eficiencia en la obtención de resultados.

El método de la matriz de transferencia surgió como una herramienta alternativa y poderosa para el estudio de fenómenos de superficie desde principios de la década de 1940 (Rikvold & Gunton, 1984). Las cantidades se calculan exactamente en una cuadrícula semi-infinita. La técnica ha demostrado ser muy efectiva en la determinación de diagramas de fase y propiedades en el punto crítico en modelos de redes de gas, así como en sistemas magnéticos.

Para llevar a cabo este tratamiento bidimensional propuesto, consideramos un arreglo rectangular con interacciones entre vecinos más cercanos en una tira con  $N_s$  sitios en una dirección y  $M$  sitios en la segunda dirección, cuyas condiciones de contorno en esta dimensión fueron elegidas de manera que la red sea toroidal con  $2^{N_s \cdot M}$  microestados.  $n_i$  es el número de ocupación para  $i$  columna para un caso bidimensional  $n_i = (n_{i,1}, n_{i,2}, \dots, n_{i,M})$  para una matriz de  $M$  sitios (Ecuaciones 9, 10 y 11)

$$T(n_i, n_{i+1}) = \exp \left[ \frac{1}{2} (\varepsilon(n_i) + \varepsilon(n_{i+1})) - v(n_i, n_{i+1}) \right], \quad (9)$$

$$\varepsilon(n_i) = \varepsilon \sum_{j=1}^M n_{i,j} - v \sum_{j=1}^M n_{i,j} n_{i,j+1}, \quad (10)$$

$$v(n_i, n_{i+1}) = v \sum_{j=1}^M n_{i,j} n_{i+1,j}. \quad (11)$$

$\varepsilon(n_i)$  es la energía de sitio de la columna y  $v(n_i, n_{i+1})$  es la interacción entre dos columnas adyacentes. La función de partición es entonces planteada en términos de  $2^M$  autovalores de la matriz como (Ecuación 12)

$$\Xi(T, N_s, M, \mu) = \sum_{j=1}^{2^M} \lambda_j^{N_s}. \quad (12)$$

Esta suma es dominada por el mayor autovalor  $\lambda_1$ , para valores grandes de  $N_s$ , que depende de  $M$  y está limitada por la memoria del ordenador. En el cálculo del coeficiente de adherencia, se calculan las correlaciones necesarias, dependiendo del cubrimiento (o del potencial químico). Dado que este método se utiliza para cálculos en equilibrio, solo se pueden obtener para TPD móviles.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Consideraciones sobre la implementación de los métodos

En el cálculo del coeficiente de sticking, se utilizaron redes de  $100 \times 100$ , y cada coeficiente se obtuvo después de realizar  $10^6$  promedios. Los resultados obtenidos por MC se cotejaron con la Matriz de Transferencia. Para TPD, se emplearon redes de  $40 \times 40$ , con 10,000 muestras independientes y una termalización inicial de  $10^5$  MCS (Monte Carlo Steps). Para TPD móviles, se realizaron 100 MCS de termalización para alcanzar el equilibrio térmico del sistema para cada aumento de temperatura o cambio en el cubrimiento del sistema.

### Coeficiente de sticking

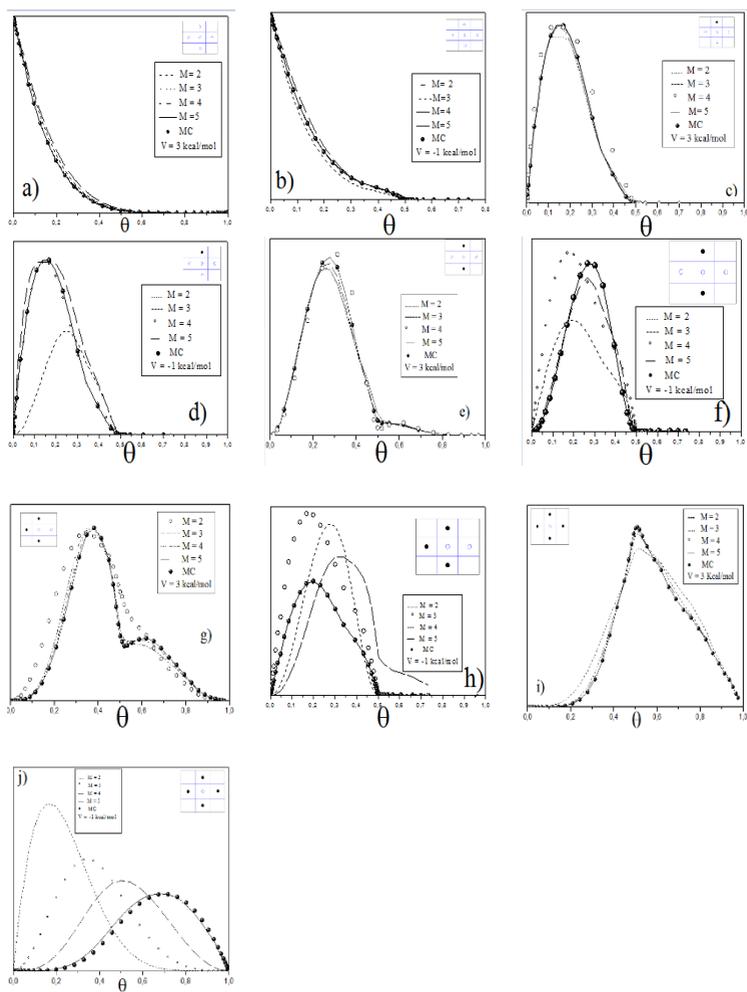
Como se mencionó, la precisión del método TMM está determinada por el número de filas y las condiciones de contorno utilizadas. Se han empleado diversas combinaciones de estas condiciones para obtener observables con este método. Es importante señalar que añadir más filas incrementa exponencialmente el tiempo de cálculo y la complejidad en la obtención de resultados. En cuanto a este método, se utilizaron para calcular observables diferentes valores de  $M$  (número de filas) y condiciones de contorno periódicas, normales para pares de  $M$  y toroidales para  $M$  impares.

Los resultados de las contribuciones de las correlaciones se muestran en la Figura 1, donde todas las correlaciones ocurren desde ningún vecino en la cuadrícula (1 a) y b), la presencia de un vecino (1 c) y d), dos vecinos (1 e) y f), tres vecinos (1 g) y h) y cuatro (1 h) y i)), considerando valores atractivos ( $V=-1$  kcal/mol) e interacciones laterales repulsivas ( $V=3$  kcal/mol).

Los resultados mostraron el comportamiento esperado, independientemente de la interacción lateral, el tamaño de la matriz predomina en la concordancia de ambos métodos, lo cual se alcanza justo para valores de  $M=5$ . Este estudio previo de las correlaciones permitió determinar el tamaño de las matrices para calcular observables mediante TMM. Respecto al coeficiente de sticking normalizado obtenido por MC. En la Figura 2 a) y b), respectivamente, se puede observar que, tanto para una dinámica suave (cinética de interacción) como para una dinámica dura (cinética de Ising), que las diferencias entre los dos métodos elegidos son prácticamente nulas cuando  $M=5$ . Como se mencionó anteriormente, la correlación entre los resultados de ambos métodos fue precisa para todos los esquemas dinámicos.

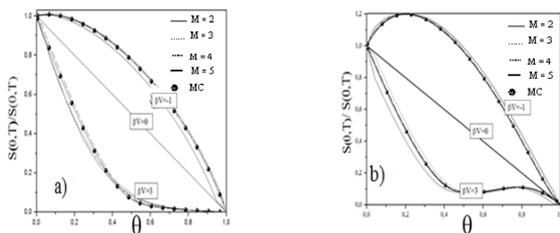
**Figura 1**

Correlaciones obtenidas por MC y TMM para interacciones laterales atractivas y repulsivas.



**Figura 2**

*Coeficiente de sticking normalizado para Cinética de Interacción Soft (a) y cinética dura de Ising (b)*

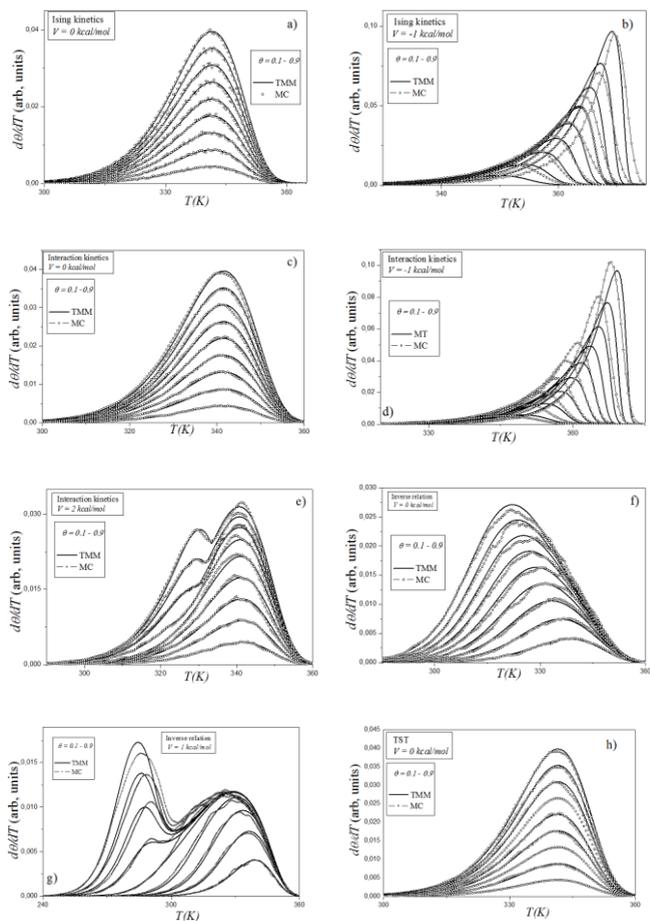


### TPD con MC y TMM

Como se mencionó, el método TMM se utiliza para cálculos en equilibrio, por lo tanto, solo se puede obtener para TPD móviles. Esta es la razón por la cual solo se compararon los espectros de adsorción-desorción del adsorbato móvil con ambos métodos para esquemas dinámicos duros y suaves, con interacciones nulas, atractivas y repulsivas, y coberturas de  $\theta=0.1$  a  $0.9$ .

**Figura 3**

TPD a) y b) Cinética de Ising, c), d) y e) Cinética de interacción, e) y f) Relación inversa y h) TST. En todos los casos para cubrimientos de  $\theta=0.1$  a  $0.9$ .



## CONCLUSIONES

Este artículo presenta un estudio en dos dimensiones sobre la influencia de los diferentes esquemas dinámicos propuestos en los observables cinéticos. Debido a la imposibilidad de obtener la solución exacta para las funciones de cubrimiento y correlación, se presentaron simulaciones de observables mediante dos métodos diferentes, Monte Carlo y matriz de transferencia. El ajuste entre ambos métodos fue preciso para el coeficiente de adhesión en todos los esquemas dinámicos estudiados. Los espectros obtenidos por desorción programada térmica en las simulaciones Monte Carlo y matriz de transferencia concuerdan aceptablemente dentro de los efectos de tamaño finito.

Existe una alta influencia de la dinámica en el proceso, con un comportamiento diferente dependiendo de si se trata de cinética dura o suave. Cuando las interacciones laterales aumentan, la aproximación al límite termodinámico se deteriora, especialmente en el caso atractivo. Sin embargo, los rangos de temperatura en los que se desorbe el sistema, los máximos y mínimos de las curvas, son independientes del método utilizado.

Los tiempos de cálculo de matrices para la matriz de transferencia son mucho más rápidos, unos pocos minutos, proporcionando información sustancialmente más rápida que los intervalos típicos de cálculo de Monte Carlo, que suelen ser de horas. Aunque con la misma geometría rectangular, se observa que la simulación se realizó en cuadrículas de sitios cuadrados de lado 100, mientras que, para la TMM, las cuadrículas son bandas infinitas de hasta 10 filas.

A esto se puede atribuir algunas de las diferencias más destacadas, para corroborar la TPDS se realizaron en cuadrículas alargadas ( $L > 400$ ) con el mismo número de filas que la TMM, encontrándose una total concordancia entre las curvas.

Esta limitación del método TMM se puede reducir explotando la invarianza del modelo hamiltoniano (imponiendo condiciones periódicas de frontera translacional), reduciendo las matrices mediante herramientas de teoría de grupos.

Actualmente incluimos la teoría de la densidad funcional (DFT) como método complementario con Monte Carlo para el estudio de observables cinéticos debido a sus fortalezas combinadas. La DFT proporciona una

descripción precisa de las propiedades electrónicas y estructurales a nivel atómico, lo que es crucial para entender las interacciones fundamentales en los sistemas estudiados. Por otro lado, los métodos de Monte Carlo son altamente efectivos para simular procesos estocásticos y dinámicos a escalas de tiempo más largas. Al integrar DFT con Monte Carlo, podemos obtener una visión más completa y detallada de los fenómenos cinéticos, permitiendo una mejor predicción y análisis de los comportamientos observables en los sistemas complejos.

## REFERENCIAS

- Kilpatrick, J. E. and Pitzer, K. S. (1949). Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. III. Compound Rotation. *The Journal of Chemical Physics*, 17, 1064–1075. <https://doi.org/10.1063/1.1747114>.
- Kreuzer, H. J. (1990). Theory of surface processes. *Surface science*, 231(1-2), 213-226. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(90\)90714-J](https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90714-J)
- Kreuzer, H. J., & Payne, S. H. (1988). Nonequilibrium thermodynamics of a two-phase adsorbate. *Surface Science*, 198(1–2), 235-262. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90482-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90482-7).
- Payne, S. H., Kreuzer, H. J., Pavlovska, A. & Bauer, E. (1996). Multilayer adsorption and desorption Au and Cu on Mo (110), *Surface Science*, 345(1–2), L1-L10. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00969-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00969-8).
- Payne, S. H., McEwen, J. S., Kreuzer, H. J., & Menzel, D. (2005). Adsorption and desorption of CO on Ru(0 0 1): A comprehensive análisis. *Surface Science*, 594(1–3), 240-262. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.07.031>
- Ree, F. H., & Chesnut, D. A. (1966). Phase Transition of a Hard-Core Lattice Gas. The Square Lattice with Nearest-Neighbor Exclusion. *The Journal of Chemical Physics*, 45, 3983–4003. <https://doi.org/10.1063/1.1727448>
- Rikvold, P. A., & Gunton, J. D. (1984). Scaling Function for the Structure Factor in First-Order Phase Transitions. *Physical Review Letters*, 49(4), 286-289. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.286>
- Steele, W. A., Zgrablich, G., & Rudzinski, W. (Eds.). (1996). *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*. Elsevier.
- Van Santen, R.A., and Niemantsverdriet, J. W. (1995). *Chemical Kinetics and Catalysis*. Plenum Press. New York. Publisher Springer New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9643-8>
- Zhdanov, V. P. (1986). Effect of lateral interactions of adsorbed molecules on adsorption and desorption rates. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 82(2), 149-150. Doi 10.1039/F29868200149.

- Zhdanov, V. P., & Kasemo, B. (1997). Mechanism and kinetics of the NO CO reaction on Rh. *Surface Science Reports*, 29(2), 31-33, 35-90. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(97\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)00009-5).
- Zhdanov, V.P. (2013). *Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2373-8>

\* \* \* \* \*