

## Моделювання методом Монте-Карло адсорбційного покриття в каталітичних реакціях типу окислення CO на поверхнях металів

Петро Костробій<sup>1</sup>, Михайло Токарчук<sup>2</sup>, Владислав Алексєєв<sup>3</sup>

<sup>1</sup> к. ф.-м. н., професор, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів

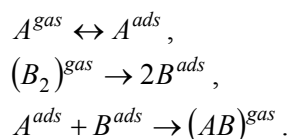
<sup>2</sup> д. ф.-м. н., професор, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенцицького, 1, Львів

<sup>3</sup> Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, e-mail: viaash@ukr.net

*Представлено результати математичного моделювання процесу заповнення поверхні металічного каталізатора адсорбованими частинками реагентів у ході реакції окислювального типу. В основу моделі закладено механізм Лангмюра-Гіншеллуда. Моделювання здійснено з допомогою методу Монте-Карло. В алгоритмі моделювання враховано вплив реконструкції поверхні каталізатора на адсорбцію частинок реакційної суміші. Це дає змогу врахувати явище утворення «островів» в областях навколо груп метастабільних атомів поверхні та позбутися частини зайвих невдалих спроб у процесі моделювання, що пришвидшує роботу алгоритму. Отримані результати повністю узгоджуються із відомими.*

**Ключові слова:** адсорбція, каталітичне окислення, метод Монте-Карло.

**Вступ.** Нами розглянуто модель реакцій виду  $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ , в основу якої закладено так званий ЛН-механізм (механізм Лангмюра-Гіншеллуда)



Така схема є характерною [1, 2], наприклад, для окислення CO на поверхнях металічних каталізаторів із благородних металів, таких як Pt, Pd та Rh (у цьому випадку  $A$  відповідає CO, а  $B_2$  —  $O_2$ ). Результати аналітичного та чисельного дослідження системи рівнянь, що описують часові зміни в адсорбційному покритті, містяться в роботах [3-10]. Зокрема, у роботах [4, 5] розглядається система рівнянь виду

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_A}{dt} &= k_A^a P_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_A^d \theta_A - k_r \theta_A \theta_B, \\ \frac{d\theta_B}{dt} &= k_{B_2}^a P_{B_2} (1 - \theta_A - \theta_B)^2 - k_r \theta_A \theta_B, \end{aligned}$$

де  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  — частка заповнення адсорбційних місць поверхні;  $P_A$ ,  $P_{B_2}$  — відповідні тиски компонент, що реагують;  $k_A^a$ ,  $k_{B_2}^a$ ,  $k_A^d$  та  $k_r$  — константи інтенсивностей

адсорбції, десорбції та реакції. Низка досліджень ґрунтується на моделях, аналогічних до наведених в [1]. У них, зокрема, враховуються наявність домішок або інертних місць на поверхні каталізатора [6-8], поверхнєве окислення (дифузія кисню в напрямку поверхні) у ході реакції [9] тощо. З одного боку, недоліком таких моделей можна вважати отримання результату у вигляді узагальненого показника — частки покриття, що загалом кількісно відображає процес, але якісна мікро-картина залишається завуальованою. З іншого боку, врахування додаткових процесів, таких як тепло- та масоперенесення на поверхні, суттєво ускладнює і саму модель, і розрахунки. Альтернативою є використання методу Монте-Карло. Недоліком цього методу є те, що отримати глибоке та ґрунтовне розуміння того, що відбувається в реальних реакціях неможливо, оскільки співвідношення констант інтенсивностей різних кроків реакції різняться часом на багато порядків. Однак, завдяки простоті у реалізації та можливості врахувати більш широкий спектр явищ, цей метод дуже часто застосовується для моделювання процесів, що мають відтворити картину на поверхні каталізатора.

### 1. Модель та алгоритм моделювання

В основу наших розрахунків закладено модель, яка запропонована у роботі Жданова та Каземо [1]. Ця модель враховує високу активність атомів сорту *A* (дифузію на поверхні та десорбцію) за пасивності атомів сорту *B*, що є характерним для реакції окислення CO. Модель описує також явище реконструкції поверхні. Гамільтоніан системи записано у вигляді [1]

$$H = \Delta E \sum_i n_i^M - 4\varepsilon_{MM} \sum_{i,j} (n_i^M - 1/2)(n_j^M - 1/2) - \sum_{i,j} (\varepsilon_{AM} n_j^A + \varepsilon_{BM} n_j^B) n_i^M,$$

де перші дві суми описують взаємодії у поверхневому шарі каталізатора, а остання — взаємодії адсорбату з поверхнею (під поверхнею розуміємо лише центральну грань зерна каталізатора). Тут  $\Delta E$  — різниця енергій між стабільним і метастабільним станом атома поверхні каталізатора;  $\varepsilon_{MM}$  — модуль енергії взаємодії між сусідніми атомами поверхні ( $-\varepsilon_{MM}$  та  $+\varepsilon_{MM}$  для атомів у різних та однакових станах відповідно); індекс *M* означає атом поверхні;  $\varepsilon_{AM}$  та  $\varepsilon_{BM}$  — енергії взаємодій атомів сорту *A* та *B* відповідно з найближчим атомом поверхні;  $n_i^M$  — характеристика стану (0 — стабільний, 1 — метастабільний);  $n_j^A$  та  $n_j^B$  — кількості сусідніх місць, заповнених атомами сорту *A* та *B* відповідно (значення в межах від 0 до 4).

Інтенсивності реакції та дифузії, записані в арреніусівській формі, при моделюванні методом Монте-Карло можуть бути використані для отримання відповідних імовірностей «перескоків». Загалом вони мають вигляд

$$k_r = v_r \exp\left(-\frac{E_r}{T}\right), \quad k_{dif}^A = v_{dif}^A \exp\left(-\frac{E_{dif}^A}{T}\right), \quad k_{dif}^B = v_{dif}^B \exp\left(-\frac{E_{dif}^B}{T}\right),$$

де  $T$  — температура;  $E_r$ ,  $E_{dif}^A$  та  $E_{dif}^B$  — енергії активації відповідно реакції, дифузії частинок сорту  $A$  та  $B$ ;  $\nu_r$ ,  $\nu_{dif}^A$  та  $\nu_{dif}^B$  — відповідні передекспоненційні фактори. Співвідношення між константами  $k_r$ ,  $k_{dif}^A$  та  $k_{dif}^B$  залежать, насамперед, від величини енергії активації. Наприклад, для CO на Pt (111) енергія активації є величиною порядку 4-7 Ккал/моль [11], а для O<sub>2</sub> ця величина не є чітко визначеною, так само як і енергія активації одного кроку LH для окислення CO (зустрічаються значення в діапазоні 9-40 Ккал/моль [3, 12-14]). Така невизначеність зумовлена неточністю отриманих даних і різними умовами перебігу реакцій. Загалом можна твердити, що дифузія  $A$  є, зазвичай, швидкою, порівняно з кроком LH. З іншого боку приймається, що частинки  $B$  є нерухомими.

Для моделювання кінетики реакції використовується такий самий набір параметрів як в [1]:  $\Delta E / T = 2$ ,  $\varepsilon_{MM} / T = 0,5$ ,  $\varepsilon_{AM} / T = \varepsilon_{BM} / T = 2$  (значення, що відповідають  $T \cong 0,40 T_c$ , характерні для реконструкції поверхні). Інтенсивності процесів реконструкції поверхні, кроків адсорбції-реакції та дифузії частинок сорту  $A$  вважаються пропорційними до  $p_{res}$ ,  $p_{rea}$  та  $1 - p_{res} - p_{rea}$  відповідно. Ці безрозмірні параметри  $p_{rea}$  та  $p_{res}$  характеризують відносну інтенсивність цих процесів. Їхні значення визначені із співвідношення  $p_{res} / (p_{res} + p_{rea}) = 0,1$ , становлять  $p_{rea} = 9/110$  та  $p_{res} = 1/110$ . У реальних системах реконструкція поверхні, зазвичай, є повільною порівняно з кроками адсорбції-реакції (тобто  $p_{res} \ll p_{rea}$ ), які своєю чергою є повільними порівняно з дифузією  $A$  (тобто  $p_{res} + p_{rea} \ll 1$ ). Тому  $(1 - p_{res} - p_{rea}) / (p_{res} + p_{rea}) = 10$ . Інтенсивності процесів десорбції  $A$ , адсорбції  $A$  та  $B_2$  пропорційні безрозмірним параметрам  $p_{des}$ ,  $p_A$  та  $p_{B_2}$  відповідно. Інтенсивність реакції між сусідніми ( $nn$ ) частинками  $A$  та  $B$  (LH-крок) вважаємо пропорційною до  $1 - p_{des}$ . Для окислення CO на Pt LH-крок найчастіше є значно швидшим від інших кроків (окрім дифузії  $A$ ), тобто  $p_{des} + p_A + p_{B_2} \ll 1$ , тому приймаємо  $p_A + p_{B_2} = p_{des} = 0,05$ . Внаслідок цього з двох параметрів  $p_A$  та  $p_{B_2}$  ключовим стає лише параметр  $p_A$ . Процес моделювання здійснюється шляхом багаторазового повторення спроб здійснити одну зі згаданих вище дій з імовірністю, яка визначається відповідним параметром. Загальна схема алгоритму моделювання наведена на рис. 1.

За великих значень  $p_A$  імовірність адсорбції  $A$  є вищою від імовірності процесів адсорбції  $B$ , десорбції та реакції  $A$ , що призводить до хаотичного заповнення ґратки молекулами  $A$ . Аналіз варіації цього параметра тісно пов'язаний із реалізацією адсорбції  $B_2$ . В [1] припускається, що дисоціативна адсорбція молекул  $B_2$  реалізується на парі  $nn$  вільних місць із визначеною вірогідністю за таких умов: (i) ці місця не мають  $nn$  місць, зайнятих частинками  $B$  та (ii) принаймні один із  $nn$  атомів поверхні перебуває у метастабільному стані. Фізично остання вимога пояснюється ігноруванням дисоціації  $B_2$  на стабільній поверхні. Це відповідає значно (на декілька порядків) меншим показникам в'язкості стабільної поверхні порівняно з метастабільною поверхнею, як, наприклад, у випадку дисоціативної адсорбції O<sub>2</sub> на Pt.

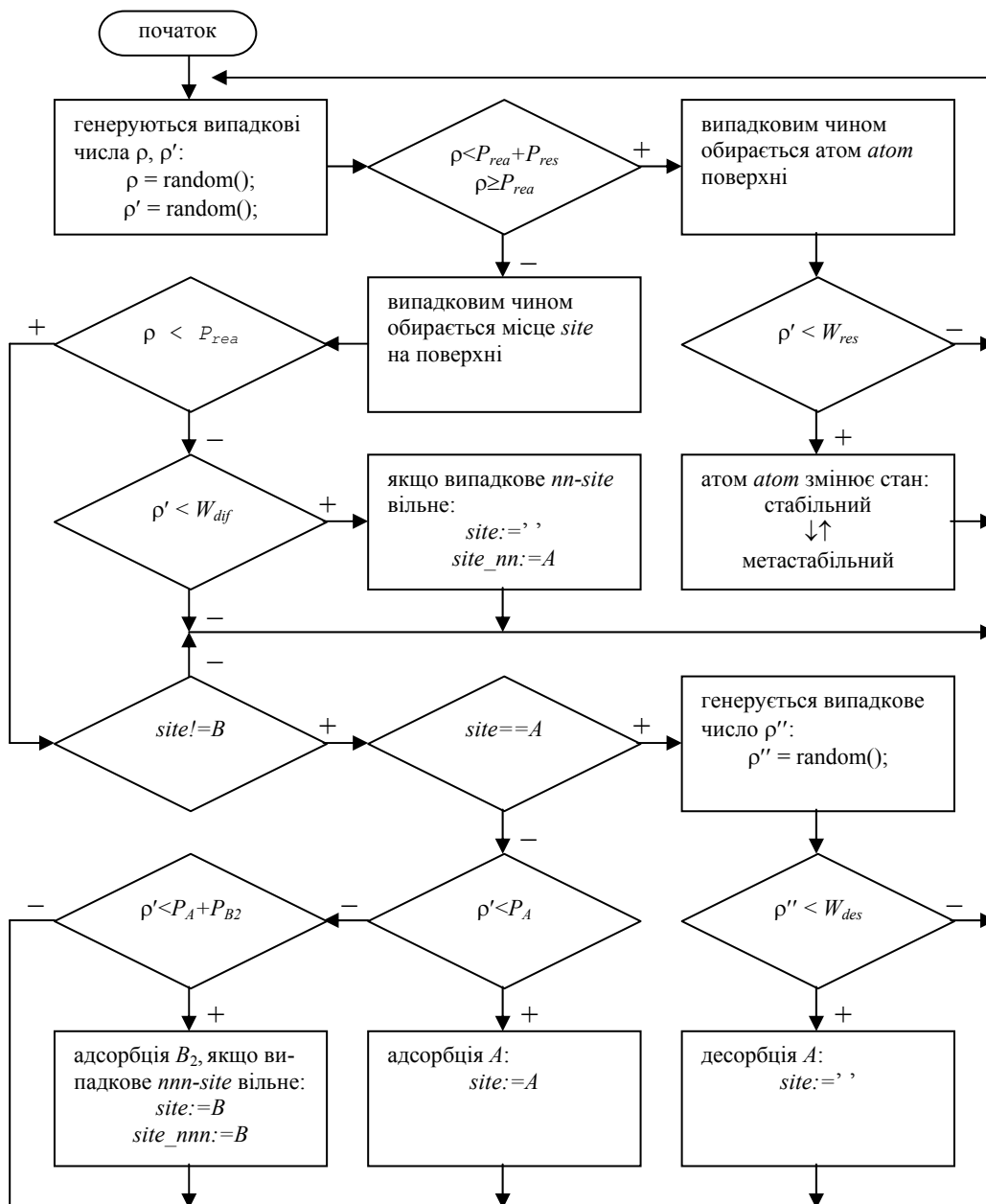


Рис. 1. Загальна схема алгоритму моделювання

## 2. Зміни та доповнення до алгоритму моделювання

Зважаючи на значення величини параметрів моделі можна дійти висновку, що під час моделювання в результаті успішної спроби відбувається одна з трьох дій:

дифузія  $A$ , адсорбція-десорбція-реакція, реконструкція поверхні. При цьому насамперед обирається місце, щодо якого розглядається певна дія, і найчастіше трапляються невдачі (тобто в результаті виконання спроби не відбувається жодної дії, оскільки ймовірності їх успіху є доволі малі). Очевидно, значний час при моделюванні затрачається власне на реалізацію цих невдалих спроб. Другим за витратами часу є крок дифузії, який займає переважну більшість серед вдалих спроб. Водночас результати показують, що наслідком дифузії є формування т. зв. «островів» з атомів сорту  $A$  в областях, де з'явилися метастабільні атоми поверхні. З іншого боку, поява метастабільних атомів поверхні зумовлює підвищення адсорбційної активності частинок  $A$  та  $B_2$ . Зауважимо ще раз, що власне через згадану раніше умову (ii), частинки  $B_2$  змушені адсорбуватися лише в областях із метастабільними атомами. Тому поява сприятливого «адсорбційного клімату» в околі метастабільних атомів поверхні мала би бути врахована і для частинок  $A$ . Однак, описаний в [1] алгоритм цього не враховує, оскільки місце на поверхні обирається випадковим чином. Можна припустити, що такий метод вибору місця на поверхні з часом стає неоптимальним як із фізичної точки зору, так і з точки зору швидкодії алгоритму моделювання.

Ми пропонуємо, зокрема, для вирішення цієї проблеми реалізувати поряд з існуючим випадковим ще й поетапне наближення частинки до поверхні. На кожному з етапів розглядається надання переваги тій чи іншій частині поверхні, залежно від її покриття чи наявності метастабільних атомів. Поверхня може бути поділена на рівні квадранти таким чином: насамперед уся поверхня ділиться на 4 квадранти, потім кожен із них — ще на 4 і т. д., поки не утвориться деякий мінімальний за розмірами квадрант (розмір його можна контролювати або кількістю етапів для заданого розміру поверхні, або встановлювати незалежно від розмірів поверхні, що дасть змогу визначити кількість етапів, які необхідні для наближення до елемента поверхні). Так, для поверхні розміром  $64 \times 64$  місць достатньо трьох-чотирьох етапів наближення. Для першого й останнього етапу можна прийняти механізм випадкового вибору місця на поверхні. На кожному з внутрішніх етапів аналізується «енергетична привабливість» квадранта для заданої частинки. Аналіз «енергетичної привабливості» квадрантів реалізується з допомогою структури типу дерева: після кожної зміни на поверхні у відповідний вузол дерева вноситься інформація про цю зміну, причому ця інформація передається по дереву вгору, аж до вершини. Це дає змогу швидко здійснювати пошук потрібного квадранта. Метою запропонованого підходу є уникнення зайвих кроків-невдач і зайвих кроків дифузії.

### 3. Результати моделювання

Моделювання розпочинається з чистої поверхні (розміру  $50 \times 50$  місць). Усі атоми поверхні перебувають у стабільному стані. Аналіз отриманих результатів (див. рис. 2 та 3) показує, що перші кроки моделювання є довгими, порівняно з наступними, оскільки передбачають тільки адсорбцію та дифузію частинок сорту  $A$  до появи метастабільних атомів поверхні ( $M$  — крива, що описує частку метастабільних атомів поверхні).

Адсорбція та дифузія відбуваються довільним чином, доки не пройде реконструкція поверхні. Далі частинки починають тяжіти до місць, які оточують метастабільні атоми поверхні, поступово утворюючи там «острови» (рис. 4).

Залежно від параметрів  $p_A$  та  $p_{B_2}$  подальший розвиток подій може реалізуватися за двома сценаріями: поверхня швидко насичується частинками сорту  $A$  і відбувається т. зв. «отруєння» поверхні (рис. 2) або спостерігаються стабільні осциляції (рис. 3), які дають постійний вихід продукту реакції. Найяскравіше осциляційний характер та «острови» на поверхні спостерігаються при значеннях параметра  $p_A$  в межах від 0,01 до 0,013. Ці значення можна назвати оптимальними. При достатньо малих значеннях  $p_A$  ( $p_A \leq 0,0005$ ) осциляції теж помітні, хоча чітко виражених острівних утворень на поверхні не спостерігається. За великих значень  $p_A$  ( $p_A \geq 0,015$ ) «острови» дуже швидко зростають, невеличкі острівці зливаються у більші і з часом частинки сорту  $A$  заповнюють майже усю поверхню. Це супроводжується масовим переходом атомів поверхні у метастабільний стан. Далі вихід продукту практично зупиняється, оскільки для частинок  $B_2$  не залишається вільного місця для адсорбції.

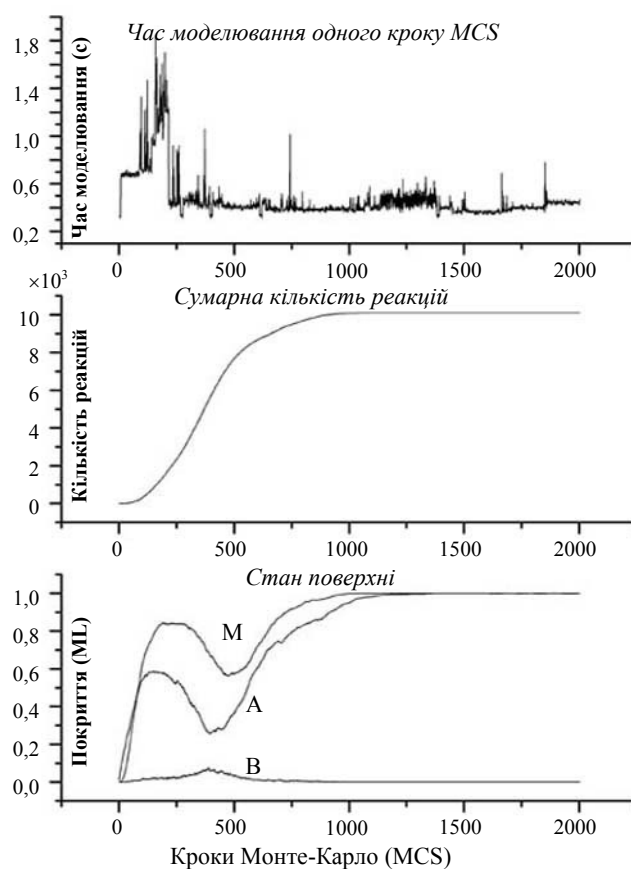


Рис. 2. Результати моделювання при  $p_A = 0,015$  та  $p_{B_2} = 0,035$

За оптимальних значень параметра  $p_A$  спостерігається також візуальний ефект «перетікання островів», який можна пов'язати з осциляційним характером кінетики на поверхні. Таке явище можливо пояснюється тим, що формування «острова» дає поштовх до зростання навколо нього кількості метастабільних атомів поверхні. Це, своєю чергою, спричиняє активнішу адсорбцію частинок сорту  $B$  та зростання активності проходження реакції утворення продукту. Через деякий час «острів» частинок сорту  $A$ , який оточений частинками  $B$ , перестає зростати та внаслідок реакції поступово зникає. Цей процес завершується переходом у стабільний стан атомів поверхні. Аргументом на користь такого сценарію розвитку реакції є коливання величин часток заповнення поверхні частинками  $A$  та  $B$  у протифазі. Власне візуальний ефект «перетікання островів» спричиняється тим, що водночас відбувається формування нових «островів» неподалік зруйнованого. Ці результати добре узгоджуються з результатами, наведеними в [1].

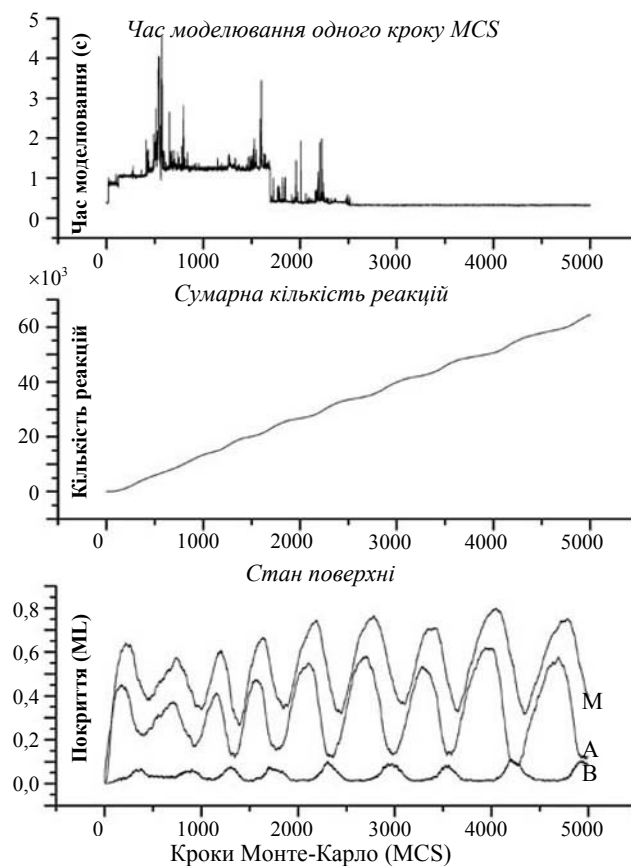


Рис. 3. Результати моделювання при  $p_A = 0,01$  та  $p_{B_2} = 0,04$

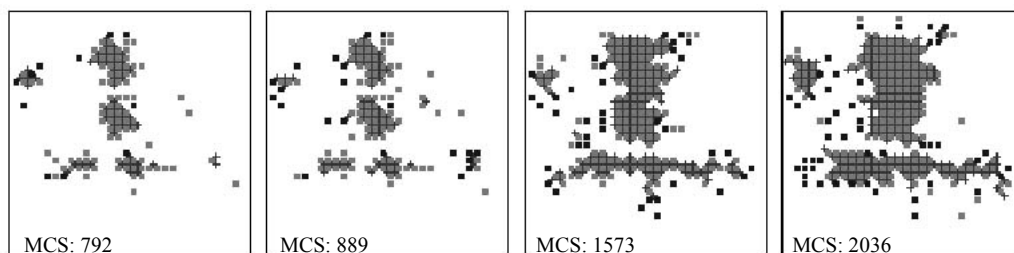


Рис. 4. Зростання «островів» із плином часу на ґратці 30×30

**Висновки.** У результаті запропонованих змін вдалося збільшити швидкодію алгоритму моделювання зі збереженням якісної та кількісної картини. Моделювання на основі модифікованого алгоритму з аналогічними до використаних в [1] параметрами дало такі ж результати за менший час, і до того ж дало змогу точніше врахувати перебіг процесу після реконструкції поверхні. Зважаючи на суттєву тривалість моделювання загалом, таке прискорення можна вважати хорошим результатом. Надалі планується розвинути алгоритм із врахуванням можливості появи домішок на поверхні каталізатора, поверхневого окислення та явищ, пов'язаних із виділенням тепла в процесі реакції.

### Література

- [1] Zhdanov V. P., Kasemo B. / Surface Science Reports 39 (2000) 80.
- [2] Stoltze P. / Progress in Surface Science 65 (2000) 86.
- [3] Bar M., Zulficke Ch., Eiswirth M., Ertl G. / J. Chem. Phys. 96 (1992) 8595.
- [4] Zhdanov V. P. / Phys. Rev. E, vol.50, no.2 (1994) 760.
- [5] Zhdanov V. P., Kulginov D., and Kasemo B. / Phys. Rev. E, vol.53, no.4 (1996) R3013.
- [6] Chavez et.al. / J. Chem. Phys., vol.109, no.19 (1998) 8617.
- [7] Chavez et.al. / J. Chem. Phys., vol.110, no.16 (1999) 8119.
- [8] Chavez F., Vicente L., and Perera A. / J. Chem. Phys., vol.113, no.22 (2000) 10353.
- [9] Nekhamkina O., Digilov R., Sheintuch M. / J. Chem. Phys., 119 (2003).
- [10] Eriksoon M., Ekedahl L.-G. / Surf. Sci., 412/413 (1998) 430.
- [11] Gomer R. / Rep. Prog. Phys. 53 (1990) 917.
- [12] Zaera F., Liu J., Xu M. / J. Chem. Phys. 106 (1997) 4204.
- [13] Gland J. L., Kollin E. B. / J. Chem. Phys. 78 (1983) 963.
- [14] Alavi A., Hu P. J., Deutsch T., Silvestrelli P. L., Hutter J. / Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3650.

## Monte Carlo Modeling of Adsorbed Coverage in Catalytic Reactions of CO Oxidation Type over Metal Surfaces

Petro Kostrobii, Mykhajlo Tokarchuk, Vladislav Alekseyev

*Here we present the results of modeling of the process of filling of catalyst surface with adsorbed particles in oxidation reactions. Model is based on Langmuir-Hinshelwood mechanism. Modeling is carried out using Monte Carlo method. We offer to take into consideration the influence of surface restructuring onto adsorption near the areas of metastable atoms of catalyst surface. Latter allows reaching islanding effect and making algorithm work faster by skipping unnecessary fail trials. The results are in agree with the known.*



## **Моделирование методом Монте-Карло адсорбционного покрытия в каталитических реакциях типа окисления CO на поверхностях металлов**

Петр Костробий, Михаил Токарчук, Владислав Алексеев

*Представлены результаты математического моделирования процесса заполнения поверхности металлического катализатора адсорбированными частицами реагентов в ходе реакции окислительного типа. В основу метода положен механизм Лангмюра-Гинишелвуда. Моделирование проведено с использованием метода Монте-Карло. В алгоритме моделирования предложено учитывать влияние реконструкции поверхности катализатора на адсорбцию частиц реакционной смеси. Это дает возможность учесть явление образования «островов» в областях вокруг групп метастабильных атомов поверхности и избавиться от части лишних неудачных попыток в процессе моделирования, что ускоряет работу алгоритма. Полученные результаты полностью согласуются с известными.*

Отримано 17.07.06