

Развитие метода Монте-Карло для моделирования критических явлений в реакции окисления СО на платине и палладии: от монокристаллов к реальным нанесенным системам

Ковалев Е. В., Матвеев А. В.

1. Объявленные цели проекта.

Наблюдающийся в последние десятилетия всплеск работ в области развития метода Монте-Карло обусловлен ограниченным количеством простых, аналитически рассчитываемых моделей, а также быстрым развитием вычислительной техники. Основные достоинства расчетов методом Монте-Карло каталитических процессов заключаются в следующем: а) возможность независимого рассмотрения локального окружения каждой адсорбированной молекулы или активного центра поверхности; б) достаточно простая алгоритмическая реализация практически любых представлений о протекающих процессах в рамках обобщенной модели решеточного газа; в) компьютерная визуализация моделируемой поверхности и адсорбционного слоя. Учет на атомно-молекулярном уровне возможных пространственно-временных изменений на поверхности позволяет глубже понять механизмы протекания гетерогенно-каталитических реакций и существенно облегчает интерпретацию физико-химических экспериментов. К недостаткам стохастических методов, как правило, относят гигантский объем вычислений.

1. Монокристаллы. Первые работы [1, 2] по применению метода Монте-Карло были направлены на моделирование критических явлений (автоколебаний, химических волн) в реакции окисления СО на поверхности монокристаллов, поскольку классические методы химической кинетики, успешно применяющиеся при изучении автоколебаний скорости реакции, принципиально не могут учитывать экспериментально наблюдаемую пространственную неоднородность распределения реагентов на поверхности катализатора. В наших работах [3] были успешно получены и объяснены причины возникновения различного типа химических волн на поверхности палладия и платины (имеющих разный механизм автоколебаний). Однако, как правило, размер изучаемых объектов не превышал 500×500 атомов для платины и 4000×4000 атомов для палладия, поэтому первой задачей данного проекта являлось **увеличение размера исследуемых систем**, что позволяет выяснить причины самоорганизации химической реакции на макроуровне. Так как расчеты подобных объектов потребуют значительного количества машинного времени, то предполагалось использование возможностей Института вычислительной математики и математической геофизики

2. Нанесенные частицы. Как правило, реальные катализаторы состоят из частиц нанометрового размера (1-100 нм), локализованных на носителе. Кинетика физико-химических процессов, протекающих на наночастицах, может существенно отличаться от кинетики протекания реакции на монокристаллах. В данном случае поверхности боковых граней частицы могут давать значительный вклад в изменение кинетических характеристик. Исследования на частицах такого

размера позволят понять специфические особенности кинетики протекания размерно-чувствительных реакций на основе кинетических данных, полученных на монокристаллических поверхностях. Поэтому второй, и основной целью данного проекта являлось *построение модели, способной рассчитывать кинетику протекания реакции окисления CO на поверхности нанесенных частиц* палладия и платины с учетом различных свойств граней частиц.

В качестве возможного дальнейшего направления развития работы выделялось изучение возможных изменений формы, размера и морфологии поверхности наночастиц вследствие воздействия реакционной среды (давлений реагентов и температуры), приводящего к изменению активности и селективности реакции. К моменту начала выполнения проекта была проведена серия имитационных экспериментов [4, 5], которые показали чувствительность модели к внешним параметрам системы – наблюдалось изменение морфологии поверхности и формы частиц при нагреве и адсорбции веществ, достаточно сильно взаимодействующих с атомами поверхности частицы.

2. Методы и подходы

При выполнении проекта было обнаружено, что увеличение исследуемых объектов с размером решетки $> 10^4 \times 10^4$ атомов невозможно в связи с ограничениями старого компилятора языка ZORTECH C++, на котором написана применяемая ранее программа PLATV205. Поэтому в рамках проекта на языке C++ с использованием современного компилятора была написана новая программа OSCILLATIONS, лишенная указанного недостатка и позволяющая проводить расчеты на моделях с большим размером решетки.

В результате выполнения проекта налажено тесное сотрудничество со специалистами Института вычислительной математики и математической геофизики с целью проведения расчетов на оборудовании Института [см. список публикаций, 6, 7]. Однако в настоящий момент расчет нашей задачи на ВЦ с использованием «распараллеливания» процесса осуществить не удалось в связи со сложностью «распараллеливания» используемого нами алгоритма диффузии. Это проблема, известна как «проблема асинхронного клеточного автомата». Существующий на текущий момент алгоритм распараллеливания процесса слишком медленный и не имеет практического смысла.

Для достижения заявленных в проекте целей была выполнена значительная модификация исходной программы OSCILLATIONS. В результате, написанная программа OSCILLATIONS-201 позволяет задавать два отдельных набора констант элементарных стадий реакции – для области А и В, рис. 1.

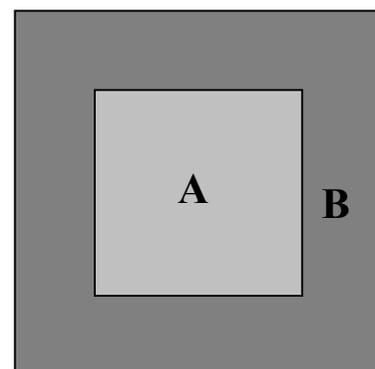


Рис. 1

- 1) $O_{2(\text{газ})} + 2* \rightarrow 2O_{\text{адс}}$;
- 2) $CO_{\text{газ}} + * \leftrightarrow CO_{\text{адс}}$;
- 3) $CO_{\text{адс}} + O_{\text{адс}} \rightarrow CO_{2(\text{газ})} + 2*$;
- 4) $CO_{\text{адс}} + * \rightarrow * + CO_{\text{адс}}$;
- 5) $O_{\text{адс}} + *_{\text{v}} \rightarrow [*O_{\text{раств}}]$;
- 6) $CO_{\text{адс}} + [*O_{\text{раств}}] \rightarrow CO_{2(\text{газ})} + 2* + *_{\text{v}}$;
- 7) $CO_{\text{газ}} + [*O_{\text{раств}}] \leftrightarrow [CO_{\text{адс}}*O_{\text{раств}}]$;
- 8) $[CO_{\text{адс}}*O_{\text{раств}}] + [*O_{\text{раств}}] \rightarrow [*O_{\text{раств}}] + [CO_{\text{адс}}*O_{\text{раств}}]$;
- 9) $CO_{\text{адс}} + [*O_{\text{раств}}] \rightarrow * + [CO_{\text{адс}}*O_{\text{раств}}]$;
- 10) $[CO_{\text{адс}}*O_{\text{раств}}] \rightarrow CO_{2(\text{газ})} + * + *_{\text{v}}$;

Таким образом, программа позволяет проводить расчеты: (i) с учетом разной каталитической активности различных граней, составляющих поверхность нанесенной частицы, что вносит вклад в суммарную активность частицы сложным нелинейным образом, вследствие диффузии адсорбированных веществ через ребра граней (область В – боковая поверхность частицы); (ii) с учетом влияния диффузии адсорбированных веществ по поверхности носителя к активной частице и наоборот – эффект спилловера (область В – носитель).

Кроме того, программа позволяет вводить латеральные взаимодействия между атомами металл-металл и адсорбат-металл, таким образом, возможно проводить изучение изменения формы, размера и морфологии поверхности наночастиц вследствие воздействия реакционной среды (температуры и адсорбции реагентов), приводящего к изменению активности и селективности реакции.

Еще одной немаловажной особенностью программы является возможность вводить латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами СО и адсорбирующимися молекулами кислорода. Таким образом учитывается экспериментально обнаруженный эффект блокирования поверхности молекулами СО, согласно которому одна молекула СО блокирует до пяти мест адсорбции кислорода.

3. Результаты расчетов.

1. Монокристаллы. Как уже было отмечено выше, значительно увеличить размер исследуемых систем не удалось по принципиальным причинам – при «распараллеливании» процессов диффузии мы столкнулись с «проблемой асинхронного клеточного автомата». Однако с целью решения заявленной в проекте задачи – установление причины самоорганизации химической реакции на макроуровне – проведены расчеты на монокристалле палладия размером 8000×8000 атомов. В результате обнаружен принципиально новый тип пространственно-временных образований на поверхности типа «кольцо в кольце», наблюдавшийся ранее в эксперименте, рис.2. Принципиальный вывод проведенных расчетов заключается в том, что увеличение размера моделируемой решетки не приводит к «рассинхронизации» автоколебаний –

автоколебательный режим сохраняется, однако при этом наблюдается уменьшение амплитуды колебаний.

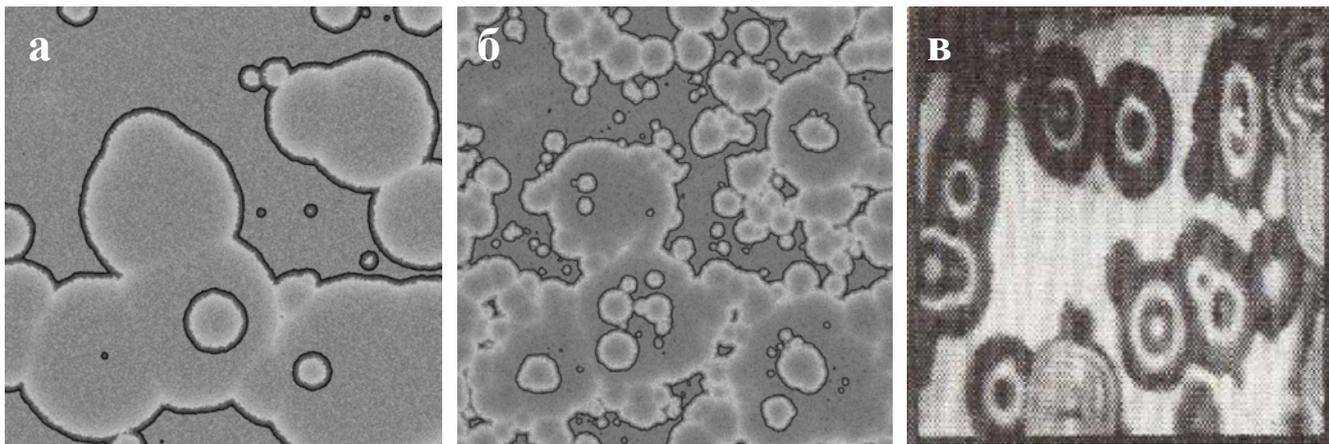


Рис. 2. Структуры, моделируемые методом МК при размере моделируемой решетки 8000×8000 атомов (а, б) и наблюдавшиеся в эксперименте методом ФЭЭМ (в).

Проведены расчеты на решетке 250×250 с учетом «жестких» латеральных взаимодействий между молекулами CO и адсорбирующимися молекулами кислорода. В этом режиме наличие одной молекулы CO уменьшает вероятность адсорбции кислорода на 17 %, другими словами, если два адсорбционных места для молекулы кислорода окружены молекулами CO, то адсорбция кислорода отвергается. Обнаружено, что введение «жестких» латеральных взаимодействий между молекулами кислорода и CO приводит к исчезновению режима автоколебаний. Поиск режима автоколебаний путем увеличения парциального давления CO и уменьшения парциального давления кислорода ни к чему не привел, рис. 3. Наблюдается явный гистерезис в образовании CO_2 , однако автоколебаний не обнаружено. Полученный результат является чрезвычайно интересным и оригинальным. Дальнейшее изучение влияния латеральных взаимодействий на кинетику протекания реакций планируется проводить как методом Монте-

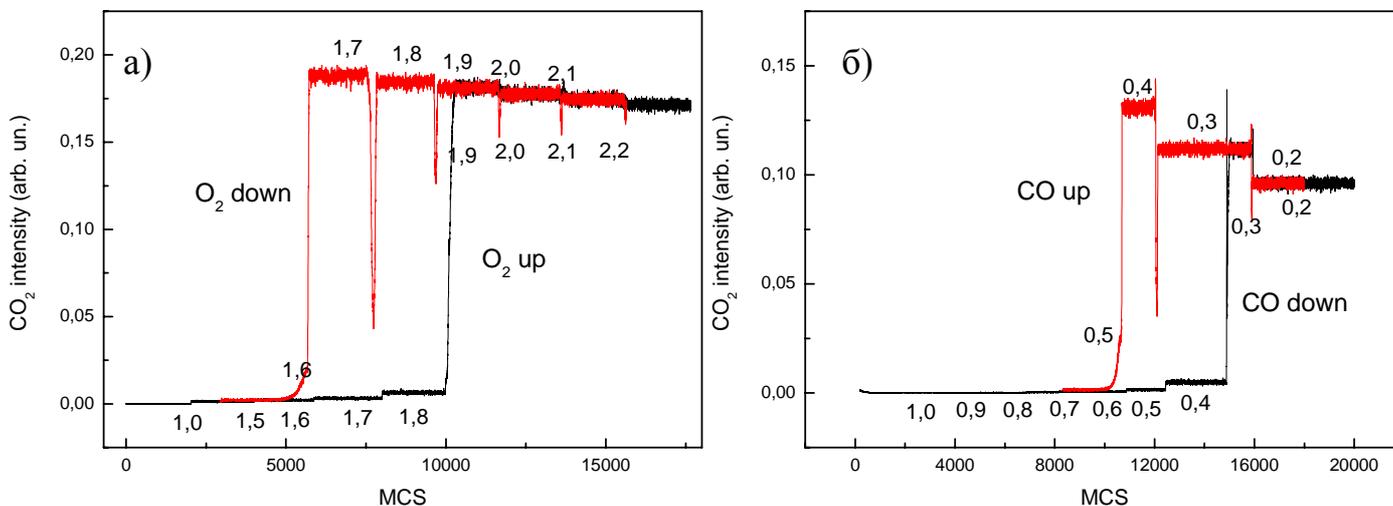


Рис.3. Учет латеральных взаимодействий в виде влияния молекул CO на адсорбцию кислорода приводит к исчезновению в системе режима автоколебаний. На рис. а) и б) представлены результат поиска режима автоколебаний путем изменения парциальных давлений кислорода и CO, соответственно.

Карло, так и с применением параметрического анализа решений ОДУ с целью определения областей существования автоколебаний скорости реакции. Достигнута принципиальная договоренность со специалистом в области исследования нелинейных кинетических моделей с использованием комплекса методов качественной теории динамических систем и вычислительной математики (Лашина Е.А.) [7].

К сожалению, достигнуть одну из поставленных в проекте целей не удалось. Расчеты на поверхности платины мы провести не смогли, поскольку программа, написанная больше десяти лет назад нуждалась в значительных изменениях, отчасти из-за устаревшего компилятора ZORTECH C++, отчасти из-за того, что на поверхности платины механизм автоколебаний принципиально иной и заключается в обратимом фазовом переходе поверхности грани Pt(100): $hex \leftrightarrow 1 \times 1$ в ходе реакции. При этом написание программы, позволяющей проводить расчеты на наночастицах платины, наталкивается на принципиальные трудности, например, такие как корректный учет количества адсорбционных мест при изменении геометрии поверхности (гексагональная – кубическая). На данный момент работа в данном направлении ведется.

2. Нанесенные частицы.

Полученные при выполнении проекта результаты численных экспериментов обнаружили явное влияние носителя на кинетику протекания реакции на частице. На рис. 4 показана зависимость режима автоколебаний от размера нанесенной частицы. Видно, что при размере частицы $< 80 \times 80$ автоколебательный режим пропадает (хотя на поверхности монокристалла нерегулярные автоколебания обнаружены и при размере частицы 20×20 атомов). Были проведены расчеты, которые показали, что

возникновение

автоколебаний на частицах

маленького размера

происходит при: (i)

увеличении константы

скорости десорбции CO_{ads} с

носителя (0,7 по сравнению

с 0,2 при нормальных

условиях), рис. 5; (ii)

уменьшении скорости

диффузии молекул CO по

носителю (от $M=100$ до

$M=20$), рис. 6.

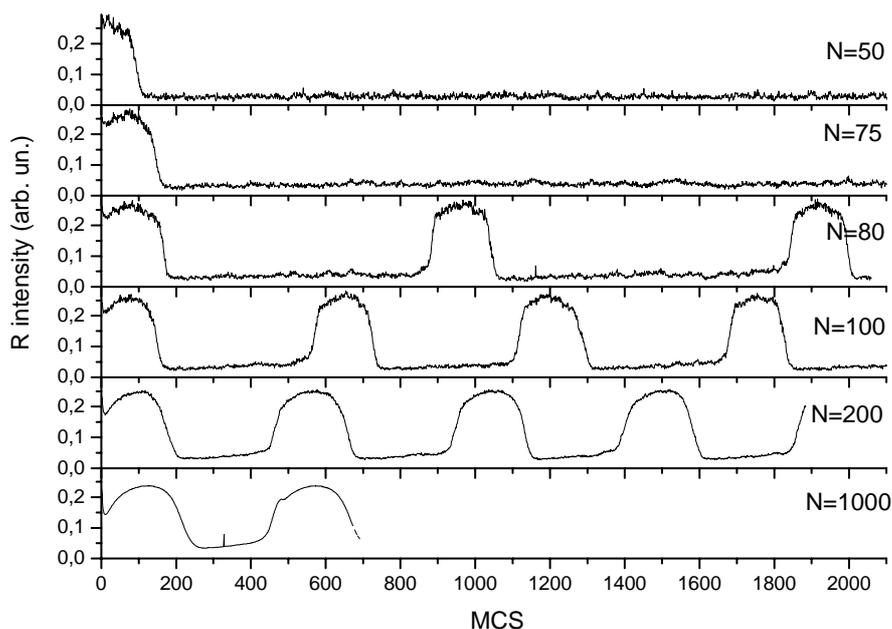


Рис. 4. Изменение кинетики автоколебаний при уменьшении размера наночастицы. Интенсивность диффузии $M=100$, $k_{des}(CO)=0.2$.

Такое влияние константы скорости десорбции CO_{ads} с носителя, скорости диффузии CO по носителю и размера частицы на кинетику автоколебаний объясняется наличием эффекта спилловера, который создает дополнительный диффузионный канал подачи молекул CO_{ads} от носителя к активному компоненту катализатора (на частицу возможна как адсорбция CO , так и кислорода, тогда как на носитель – только CO). В первом случае, на частицах малого размера высокий поток CO от носителя препятствует возникновению колебаний. С увеличением размера частицы увеличивается отношение площади поверхности частицы к ее периметру и, таким образом, снижается вклад потока адсорбата с носителя к активному компоненту в кинетику реакции. В случае увеличения константы скорости десорбции CO_{ads} с носителя мы, тем самым, уменьшили покрытие носителя CO_{ads} (рис. 7) и снизили поток адсорбата с носителя к активному компоненту.

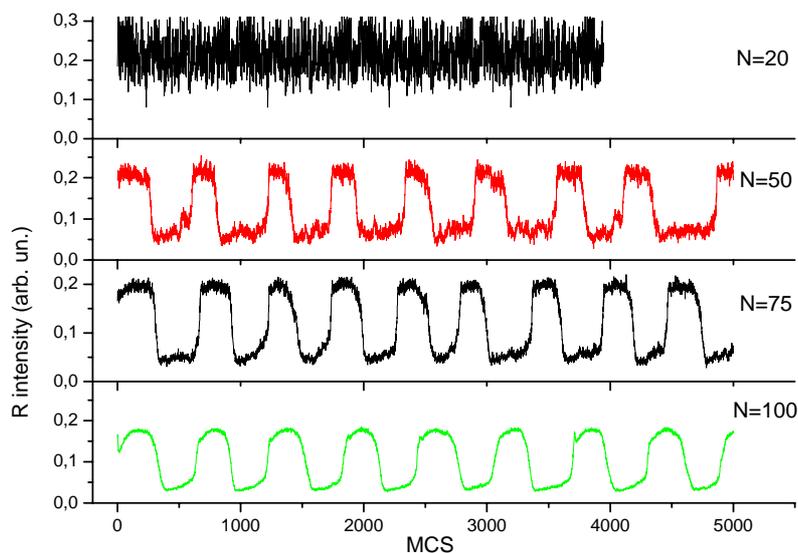


Рис. 5. Кинетика автоколебаний при уменьшении размера наночастицы. Интенсивность диффузии $M=100$, $k_{\text{des}}(\text{CO})=0.7$.

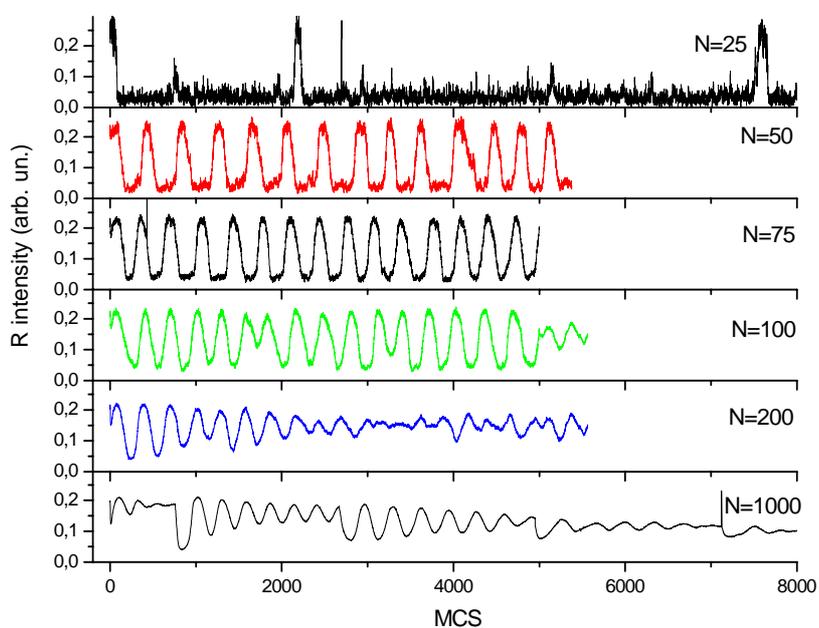


Рис. 6. Кинетика автоколебаний при уменьшении размера наночастицы. Интенсивность диффузии $M=20$, $k_{\text{des}}(\text{CO})=0.2$.

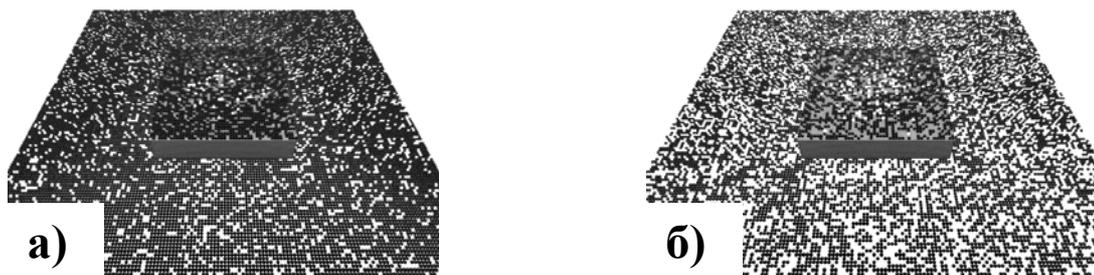


Рис. 7. Распределение адсорбатов по поверхности носителя и наночастицы. Уменьшение величины $k_{\text{адс}}(\text{CO})$ от 0,2 (а) до 0,7 (б) приводит к уменьшению степени покрытия носителя по CO и, тем самым, к уменьшению влияния носителя на кинетику протекания реакции на активном компоненте.

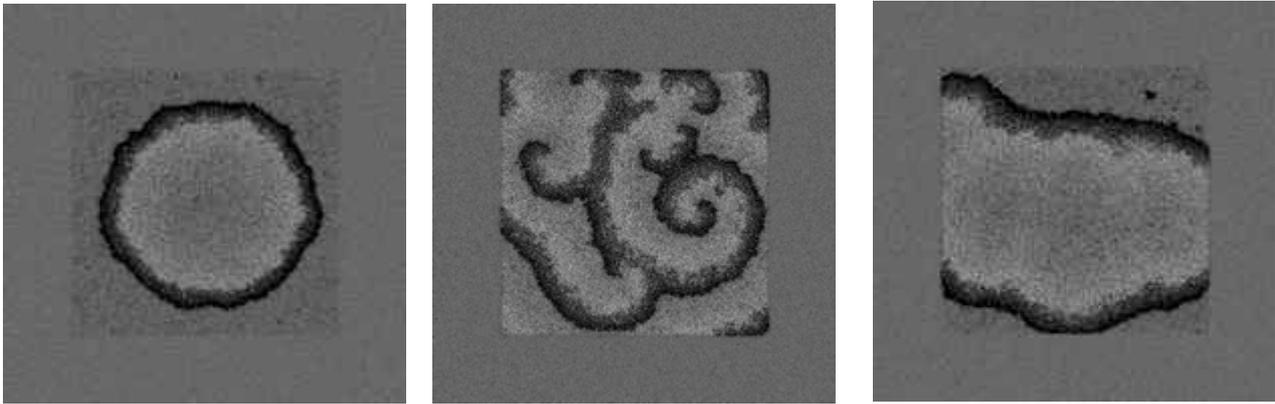


Рис. 8. Возникновение на поверхности различного типа пространственно-временных неоднородных структур при размере частицы палладия 1000×1000 атомов.

Уменьшение константы скорости диффузии CO по носителю, очевидно, прямым образом приводит также к уменьшению потока молекул CO_{ads} с носителя к частице.

С увеличением размера нанесенной частицы (больше чем 200×200) кинетические характеристики реакции становятся все более схожими с характеристиками реакции протекающей на гладкой бесконечной поверхности катализатора, что еще раз доказывает наличие существенных отличий в каталитических свойствах нанесенных наночастиц и свойствах подобных систем большего размера – монокристаллов. В результате расчетов обнаружено, что при определенных значениях параметров на поверхности частицы наблюдается появление пространственно-временных неоднородных структур, характерных для монокристаллов: островки адсорбатов, спирали, кольца и т.д., рис. 8.

Учет различной скорости диффузии по частице и носителю приводит к возникновению эффекта частичной блокировки поверхности частицы молекулами CO. Например, при соотношении $k_{dif}^{part}/k_{dif}^{sup} = 1/5$ уменьшение размера активной поверхности палладия доходит до 30%, рис. 9.

Как было отмечено выше, модернизация программы позволила проводить расчеты с возможностью учета различных свойств различных граней нанесенной частицы (рис. 10). При расчетах предполагалось, что на верхней, более плотной грани (100) адсорбция CO и кислорода, а также проникновение атомов кислорода в приповерхностный слой идет медленнее, чем на боковых (110) гранях, тогда как десорбция и диффузия CO – быстрее, табл. 1. Результаты расчетов представлены на рис. 11. Оказалось, что в случае, если боковые и верхняя грани не связаны с помощью диффузии CO, то на верхней грани колебаний практически нет (рис. 11, а), тогда как на боковых гранях наблюдаются регулярные

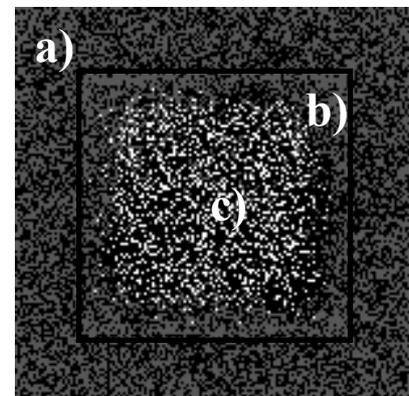


Рис. 9. Блокировка поверхности частицы молекулами CO_{ads} вследствие эффекта спилловера: а) – носитель, б) – область частицы, покрытая слоем молекул CO_{ads} , с) – активная поверхность частицы.

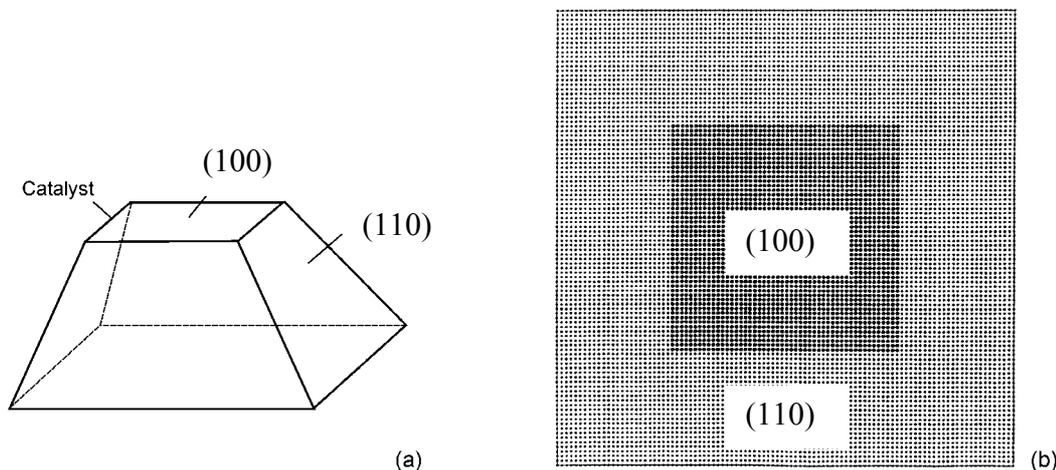


Рис. 10. Модель наночастицы, используемая при расчетах: а) – вид сбоку, б) – вид сверху.

Табл.1	АдсСО	АдсО2	ОбразО	ДесСО	Диффузия СО
(100)	0,8	0,8	0,01	0,4	120
(110)	1,0	1,0	0,03	0,2	80

колебания. При введении диффузии молекул СО по обоим граням кинетика протекания реакции существенно изменяется (рис. 11, б). На верхней грани возникают автоколебания, автоколебания на всех гранях происходят в фазе, при этом частота колебаний значительно отличается от собственной частоты колебаний боковых граней (рис. 11, а). На рис. 12 представлена фазовая траектория реакции, отложенная в координатах CO_{ads} , O_{ads} и O_{subs} .

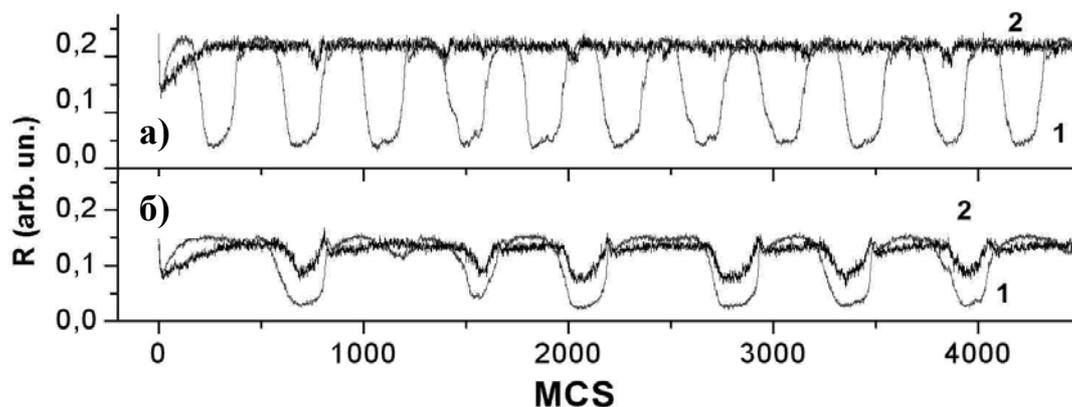


Рис. 11. Кинетика протекания реакции на боковых гранях (110) (1) и верхней грани (100) (2) в случае, когда грани не связаны (а) и связаны (б) между собой с помощью диффузии молекул CO_{ads} .

Были проведены расчеты на шероховатой динамически изменяющейся под воздействием адсорбционного слоя поверхности наночастицы, рис. 13. Обнаружено, что при константе скорости десорбции CO_{ads} с носителя равной 0.7 колебания наблюдаются на частицах катализатора размером 50x50, 100x100 и выше. На частице 50x50 колебания нерегулярные, на частице с размером 100x100 и выше колебания регулярные (ср. с рис. 5). На частице 20x20 колебаний не обнаружено. В данном случае свой вклад в изменение кинетических характеристик реакции дает затруднение для адсорбции O_2 на шероховатую поверхность, т.к. для

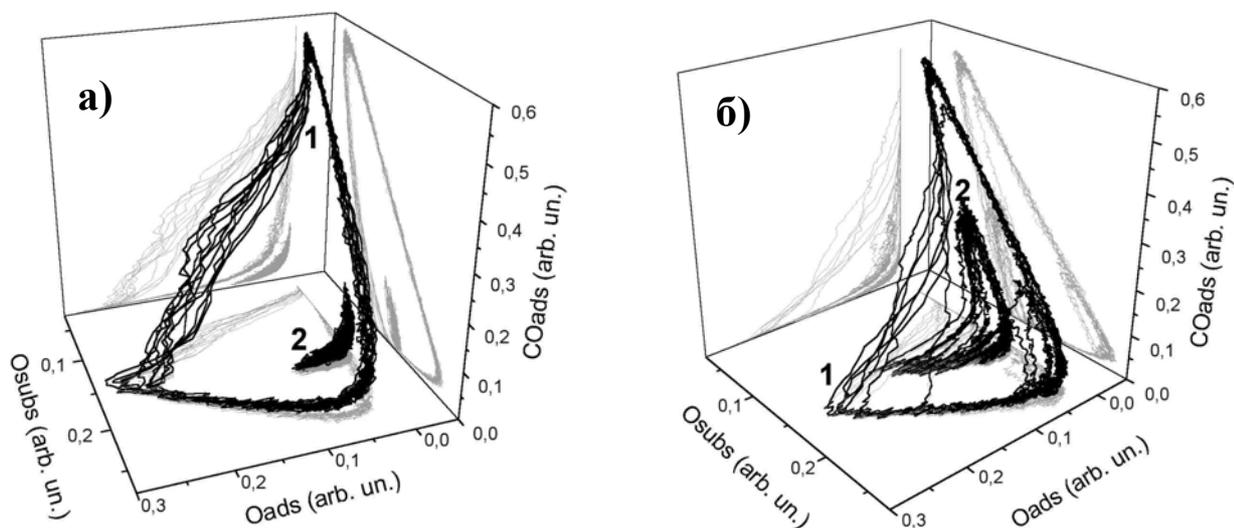


Рис. 12. Фазовая траектория реакции на боковых гранях (110) (1) и верхней грани (100) (2) в случае, когда грани не связаны (а) и связаны (б) между собой с помощью диффузии молекул $\text{CO}_{\text{адс}}$.

бимолекулярной диссоциативной адсорбции кислорода необходимо наличие двух посадочных центров находящихся на одной высоте. Для мономолекулярной адсорбции CO такого затруднения не существует. В режиме автоколебаний существенных изменений морфологии наночастицы не наблюдалось.

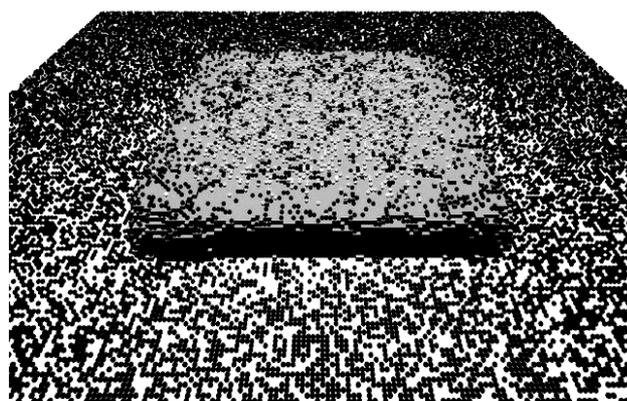


Рис. 13. Внешний вид активного компонента и носителя при расчетах в режиме шероховатой динамически изменяющейся под воздействием адсорбционного слоя поверхности наночастицы.

[1] Ziff R.M., Gulari E., Barshad Y. Kinetic phase transitions in an irreversible surface-reaction model, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 2553-2556

[2] Vishnevskii A. L., Latkin E. I., Elokhin V. I., Autowaves on catalyst surface caused by carbon monoxide oxidation kinetics: imitation model, *Surf. Rev. Letters*, 2 (1995) 459-469

[3] А.В. Матвеев, А.А. Саметова, В.В. Городецкий, Исследование адсорбции оксида азота, природы поверхностных «взрывов» в реакции $\text{CO} + \text{NO}$ на монокристаллах Pt(100) и Pd(110), *Кинетика и катализ*, 2004, 45, № 4, стр. 632-641

[4] Е. В. Ковалев, В. И. Елохин, А. В. Мышлявцев, Б. С. Бальжинимаев, Новая статистическая модель нанесенной частицы: влияние диссоциативной адсорбции на равновесную форму и морфологию поверхности частицы, *ДАН*, 381, № 2 (2001) 309-313

[5] E. V. Kovalyov, E. D. Resnyanskii, V. I. Elokhin, B. S. Bal'zhinimaev, A. V. Myshlyavtsev, Novel statistical lattice model for the supported nanoparticle. Features of the reaction performance influenced by the dynamically changed shape and surface morphology of the supported active particle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 784-790

Список публикаций по результатам работы:

1. EuropaCat-VII, August 28-September 01, 2005, Sofia/Bulgaria, Abstracts P3-04, p. 122, A. V. Matveev, V. I. Elokhin, A. A. Sametova, V. V. Gorodetskii, and B. E. Nieuwenhuys, *Study of the nature of critical phenomena in the NO+CO and CO+O₂ reactions on Pd(110): hysteresis, self-oscillations and surface waves*
2. EuropaCat-VII, August 28-September 01, 2005, Sofia/Bulgaria, Abstracts OF3-11, E.V. Kovalyov, V.I. Elokhin, A.V. Myshlyavtsev, *Influence of the adsorbed species on the equilibrium shape and surface morphology of metal nanoprticle.*
3. Международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», 13-16 декабря 2005 г., Томск, Россия, Тезисы докладов, стр. 395-397, А.В. Матвеев, Е.В. Ковалев, Е.И. Латкин, В.И. Елохин, В.В. Городецкий *Моделирование реакции окисления СО в режиме автоколебаний на наночастицах палладия методом Монте-Карло*
- 4.11-InternationalConference on Theoretical Aspects of Catalysis (ICTAC-11) in Schmöckwitz, Berlin (Germany) on June 11-14, 2006, A.V. Matveev, E.I. Latkin, V.I. Elokhin, V.V. Gorodetskii, *Simulation of Oscillatory and Autowave Behavior During Carbon Monoxide Oxidation over Pd (110): Kinetic Monte-Carlo Model*
5. The Sixth International Symposium «Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids», Zakopane 2006, V.I. Elokhin, E.V. Kovalyov, A.V. Myshlyavtsev, STOCHASTIC SIMULATION OF CATALYTIC PROCESSES OVER SUPPORTED NANOPARTICLES
6. Семинар по моделированию дискретных сред, Институт вычислительной математики и математической геофизики, 9 февраля 2006, Е.В. Ковалев, Е.А. Черезов, А.В. Матвеев, *Моделирование физико-химических процессов на нанесенных наночастицах катализатора.*
7. А.В. Матвеев, Е.В. Ковалев, Ю.Г. Медведев, Е.А. Лашина, Заявка на участие в Лаврентьевском конкурсе молодежных проектов СО РАН, *Критические явления в реакции окисления СО на монокристаллах и наночастицах палладия*

Таким образом, в ходе выполнения работы по проекту, проведены исследования в следующих направлениях:

- 1) проведена модернизация программы с целью расчетов на решетках $> 10^4 \times 10^4$;
- 2) проведено изучение причин самоорганизации химической реакции на макроуровне (с размером решетки $8 \cdot 10^4 \times 8 \cdot 10^4$ атомов). Налажено тесное сотрудничество со специалистами Института вычислительной математики и математической геофизики с целью проведения дальнейших расчетов методом параллельных вычислений;
- 3) исследовано влияние латеральных взаимодействий между адсорбированными атомами и молекулами на кинетику протекания реакции;
- 4) построена модель, написана программа, и проведены расчеты по изучению условий существования автоколебательного режима на реальных системах (наночастицах) с использованием метода Монте-Карло. Определено влияние: (i) разной каталитической активности различных граней наночастицы, что вносит вклад в суммарную активность

частицы сложным нелинейным образом; (ii) диффузии адсорбированных веществ по поверхности носителя к частице и наоборот (спилловер);

- 5) проведены расчеты по изучению процесса изменения морфологии частицы под воздействием реагентов, т.е. «подстраивания» частицы под режим автоколебаний.

Результаты работы позволяют утверждать, что за один год совершен резкий качественный скачок в области моделирования кинетики протекания реакции окисления СО. Имеющиеся программы позволят проводить исследования не только на монокристаллах, но и на реальных нанесенных системах с учетом влияния носителя и различных свойств различных граней частицы. Несмотря на отсутствие статей по проекту, наработанный материал обеспечит написание публикации в ближайшее время.

Считаем, что степень выполнения заявленных в проекте задач можно оценить как 80 %.

к.х.н. А.В. Матвеев

Е.В. Ковалев