

А.Г. Макеев, Н.Л. Семендяева

ГИБРИДНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АССОЦИАТИВНОЙ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

Введение

Температурно-программированная десорбция – одна из наиболее распространенных экспериментальных методик в гетерогенном катализе. Чтобы понять и описать сложный вид экспериментальных термодесорбционных спектров (ТДС), нередко приходится обращаться к моделям микроуровня и учитывать латеральные взаимодействия в слое адсорбата и/или рассматривать подрешетки, содержащие адсорбционные центры разных типов. Для изучения и интерпретации экспериментальных ТДС используются различные теоретические методы, применимые к модели решеточного газа: кластерные аппроксимации [1-3], метод трансфер-матрицы [4], а также Кинетический метод Монте-Карло (КМК, или Kinetic Monte Carlo, КМС) [3,5-7]. Недостатком кластерных аппроксимаций для модели решеточного газа, таких как квазихимическое приближение или приближение среднего поля, является отсутствие контроля точности найденных решений. Хорошо известно, что эти аппроксимации применимы лишь при слабых латеральных взаимодействиях между адсорбированными частицами. В некоторых случаях метод трансфер-матрицы позволяет получить достаточно точное решение задачи, однако он практически неприменим для многорешеточных моделей.

Метод КМК зарекомендовал себя как фундаментальный подход для теоретического изучения гетерогенных каталитических реакций [8,9]. В отличие от остальных методов, КМК-моделирование позволяет, в принципе, получить точное решение поставленной задачи. В последнее время анализ экспериментальных ТДС проводится, в основном, с использованием метода КМК для многорешеточных моделей, при этом значения энергий связи и латеральных взаимодействий определяются из квантово-механических расчетов [5-7]. Каталитическая поверхность представляется одной или несколькими решетками активных центров, на которые адсорбируются частицы из газовой фазы; адсорбированные частицы, в свою очередь, могут вступать в химические реакции, десорбировать, диффундировать. Такая микроскопическая модель решеточного газа дает возможность учитывать пространственные корреляции в адсорбционном

слое, возникающие вследствие латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами. Использование алгоритма КМК дает одну реализацию стохастического марковского процесса, задаваемого основным кинетическим уравнением (“master equation”).

Одной из основных проблем, возникающих при моделировании каталитических реакций методом КМК, является корректное описание процесса поверхностной диффузии [9]. Известно, что для простых атомов и молекул (таких как N, C, H, O, CO, NO) диффузионный барьер на металлических поверхностях составляет всего порядка 10% от энергии связи адсорбата с катализатором [10], поэтому в стандартных условиях лабораторного эксперимента скорость диффузии на много (10 и более) порядков может превышать скорость химических превращений. Из-за столь значительного разброса частот поверхностных процессов использование экспериментально определенных констант их скоростей при непосредственном моделировании всех элементарных событий в системе методом КМК становится крайне затруднительным.

Для решения этой проблемы необходимо применять подходы, учитывающие свойства высокоподвижного адсорбционного слоя. Быстрая диффузия адсорбированных частиц позволяет сделать предположение о достижении в каждый момент времени равновесного состояния адсорбционного слоя для заданных покрытий и температуры. Это свойство позволило разработать гибридный стохастическо-детерминистический алгоритм, который дает те же результаты, что и метод КМК, описывающий высокоподвижный адсорбционный слой, но при существенно меньших вычислительных затратах [11]. Гибридный алгоритм соединяет традиционную процедуру моделирования равновесных систем методом Монте-Карло, основанную на алгоритме Метрополиса, и классические методы решения и качественного исследования систем детерминистических уравнений, включающие решение задачи Коши и определение положения и типа стационарных точек с применением итерационного метода Ньютона [11-13]. Алгоритм Метрополиса позволяет с заданной точностью вычислить мгновенные значения правых частей некоторой системы ОДУ, записанной для средних поверхностных концентраций адсорбированных частиц в качестве переменных. При этом явная функциональная зависимость правых частей ОДУ от покрытий может быть не известна. В гибридном алгоритме предполагается, что статистическое распределение частиц в адсорбционном слое является равновесным; равновесие достигается в каждый момент благодаря диффузии, протекающей с очень большой скоростью. Поскольку гибридный алгоритм дает те же результаты, что и традиционный метод КМК для систем с высокой подвижностью частиц адсорбата, он был назван *квазиравновесным кинетическим алгоритмом Монте-Карло* (КР-КМК, или Quasi-Equilibrium Kinetic Monte Carlo, QE-КМС)

[11]. В работе [11] преимущества метода КР-КМК были продемонстрированы только при исследовании мономолекулярной термодесорбции. В данной работе алгоритм КР-КМК используется для моделирования процесса ассоциативной термодесорбции. Примером такого процесса может служить термодесорбция молекул водорода, кислорода или азота с поверхности благородных металлов.

Ранее для моделирования квазиравновесных ТДС на основе алгоритма Метрополиса Meng и Weinberg предложили следующий подход (далее MW алгоритм) [14, 15]. Процедура Метрополиса на решетке совмещается с КМК, но при этом в алгоритме КМК поверхностная диффузия удалена из списка возможных элементарных событий. Для определения каждого нового события (акта десорбции) используется текущая конфигурация решетки. После каждого акта десорбции запускается процедура Метрополиса. Считается, что такой подход может быть использован для моделирования реакционной динамики при высокой подвижности частиц. Алгоритм MW применялся многими авторами для моделирования ТДС и более сложных реакций, хотя ограничения, обусловленные его использованием, не рассматривались. Проблема состоит в том, что любая конфигурация адсорбированных частиц на решетке малого объема при сильных латеральных взаимодействиях не позволяет корректно определить статистические макрохарактеристики равновесного адсорбционного слоя. Скорости поверхностных реакций, вычисленные по методу MW, могут не соответствовать исходной задаче, в которой подразумевается очень быстрая диффузия и бесконечная решетка. Метод MW дает только приближенные результаты; чем меньше решетка, использованная в расчетах, тем больше погрешность вычислений. При сильных латеральных взаимодействиях точность полученных результатов на решетках малого объема катастрофически падает. Особо подчеркнем, что в рамках метода MW в большинстве задач нет практической возможности определить порядок аппроксимации результатов, поскольку для уточнения результатов моделирования требуется многократное увеличение размеров решетки; в сильно взаимодействующем адсорбционном слое для получения достоверных результатов размеры решетки должны на много порядков превышать значения, обычно используемые при моделировании.

Заметим также, что термоспектры, представленные в работах [14,15], получены, по нашему мнению, с помощью ошибочной программы, реализующей алгоритм Метрополиса. Мы смогли воспроизвести результаты этих работ, если (ошибочно) при подсчете вероятности перехода для тестовой частицы, считалось, что эта частица одновременно занимала и начальное, и конечное положение на решетке. В этом случае частица как бы взаимодействовала “сама с собой”, поскольку рассматривались лишь скачки в ближайшие соседние узлы.

В статистической физике процедура Метрополиса обычно применяется для генерации достаточно большой последовательности равновесных конфигураций, по которой вычисляются средние макроскопические характеристики системы взаимодействующих частиц. Одна конфигурация состояний адсорбционных центров на решетке конечного объема, даже если она характеризуется как равновесная, может не содержать достаточной информации о системе бесконечного размера. Иногда информация, содержащаяся даже в миллиардах конфигураций, не является достаточной, например, в окрестности точек фазового перехода. Стандартное КМК-моделирование с быстрой диффузией тоже выполняется на относительно небольшой решетке, однако есть существенные отличия между методами КМК и MW. При моделировании методом КМК химические реакции рассматриваются одновременно с диффузией, поэтому, прежде чем произойдет один акт реакции или десорбции, реализуются многочисленные конфигурации решетки, включая редкие, но важные. В алгоритме MW реакция и диффузия рассматриваются отдельно, и для вычисления мгновенной скорости десорбции используется единственное микросостояние адсорбционного слоя. Такое искусственное отделение процессов реакции и десорбции от диффузии использовалось во многих работах, в том числе при моделировании ТДС. Достоверность результатов, полученных в этих работах, должна быть исследована дополнительно, поскольку точное решение должно соответствовать квазиравновесному распределению на бесконечной решетке.

Настоящая работа имеет следующую структуру. В первом разделе описан гибридный алгоритм КР-КМК для произвольной схемы реакции. Во втором разделе представлены типичные квазиравновесные ТДС в случае ассоциативной десорбции на квадратной и гексагональной решетках при наличии сильных отталкивающих латеральных взаимодействий между ближайшими и вторыми соседями. Проведено сопоставление ТДС, полученных методом КР-КМК и стандартным методом КМК.

1. Гибридный алгоритм для кинетической модели решеточного газа

Гибридный многомасштабный алгоритм КР-КМК будет описан для произвольной кинетической схемы реакции в рамках модели решеточного газа. На каталитической поверхности, моделью которой является идеальная двумерная решетка центров адсорбции размеров $N_1 \times N_2$ с периодическими граничными условиями, рассматриваются элементарные поверхностные процессы – адсорбция, десорбция, бимолекулярная реакция, диффузия и другие. Узел решетки с номером i ($i = 1, 2, \dots, N$, где $N = N_1 \times N_2$ – полное число адсорбционных центров) может быть либо свободен, либо

занят частицей адсорбата одного из N_{ads} видов. Частицы на поверхности взаимодействуют между собой; в работе учитываются парные латеральные взаимодействия между ближайшими и вторыми соседями. Константы скоростей поверхностных процессов вычисляются по формуле Аррениуса:

$$k_{\alpha} = \tilde{k}_{\alpha} \exp(-\beta E_{\alpha}),$$

где индекс α определяет тип поверхностного процесса ($\alpha = 1, \dots, N_{acts}$; N_{acts} – общее число типов элементарных процессов в кинетической схеме реакции). Здесь \tilde{k}_{α} – предэкспоненциальный фактор, E_{α} – энергия активации, $\beta = (RT)^{-1}$, T – температура поверхности катализатора, R – универсальная газовая постоянная. Предэкспоненты для процессов адсорбции, в отличие от других процессов, пропорциональны парциальному давлению соответствующего реагента в газовой фазе. Из-за латеральных взаимодействий эффективные энергии активации элементарных стадий зависят от локального окружения адсорбированных частиц. Предполагается, что диффузия частиц является быстрой, и в каждый момент времени на поверхности формируется равновесное распределение частиц адсорбата. Поэтому при $N \rightarrow \infty$ эволюция средних концентраций адсорбированных частиц описывается системой ОДУ [16]:

$$\frac{d\boldsymbol{\theta}}{dt} = \mathbf{F}(t, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{p}), \quad (1)$$

где t – время, $\boldsymbol{\theta}(t) \in \mathbb{R}^{N_{ads}}$ – вектор средних концентраций адсорбированных частиц, N_{ads} – число различных типов адсорбированных частиц, $\mathbf{p}(t)$ – вектор параметров модели (таких как температура, парциальные давления в газовой фазе, константы скоростей реакций, энергии латеральных взаимодействий).

Вектор-функция правых частей системы ОДУ (1) $\mathbf{F}(t, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{p})$ существует лишь концептуально, но она не всегда может быть выписана в явном виде. В реакционных системах без латеральных взаимодействий зависимости правых частей системы ОДУ (1) от покрытий в термодинамическом пределе выписываются явно согласно закону действующих масс (идеальная модель). В системах с латеральными взаимодействиями функция $\mathbf{F}(t, \boldsymbol{\theta}, \mathbf{p})$ в явном виде не задается (речь в данном случае не идет о различных аппроксимациях функции \mathbf{F} , используемых в ряде теоретических работ), однако ее значения в любой момент времени могут быть вычислены с заданной точностью по алгоритму Метрополиса. При этом предполагается, что адсорбционный слой находится в квазиравновесном состоянии вследствие очень быстрой диффузии.

Алгоритм Метрополиса применяется для описания перехода решеточной системы к каноническому равновесному распределению и для ге-

нерации равновесных решеточных конфигураций. Практический интерес для гибридного алгоритма КР-КМК представляют наборы независимых конфигураций, полученные с помощью алгоритма Метрополиса после достижения системой квазиравновесного состояния, поскольку именно по ним определяются скорости поверхностных процессов.

Для решеточной модели алгоритм Метрополиса может быть описан следующим образом. На решетке случайным образом выбираются частица и пустой узел. Перемещение выбранной частицы в выбранный пустой узел происходит с вероятностью, равной $\min(1; \exp(\beta\Delta E))$, где $\Delta E = E_{ini} - E_{final}$ – разность энергий между начальной и конечной конфигурациями. В данной работе предполагается, что перемещение частицы может быть осуществлено не только в ближайшие свободные узлы, но и в любые более удаленные свободные узлы. Считаем, что один шаг алгоритма обозначает N попыток переставить частицу. Начиная с любой начальной конфигурации, после достаточного количества шагов алгоритм приводит систему к состоянию, близкому к равновесному. Когда равновесие достигается, алгоритм Метрополиса используется для генерации статистически независимых равновесных конфигураций с целью определения средних значений макроскопических величин.

Рассмотрим некоторое равновесное распределение частиц по узлам решетки при фиксированных значениях компонент вектора покрытий θ и температуры T . Для данной конфигурации можно вычислить локальные значения скоростей, $W_\alpha(i, j)$, всех элементарных реакций α на всех узлах с номерами i (для одноузельных процессов) и на всех парах узлов с номерами i, j (для двухузельных процессов). Аналогичная процедура вычисления всех локальных скоростей элементарных реакций используется и в алгоритме КМК. Средняя скорость элементарного процесса типа α для конфигурации с номером n определяется локальными скоростями данного процесса:

$$W_\alpha^{(n)} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} W_\alpha(i, j). \quad (2)$$

Здесь $i = 1, 2, \dots, N$; суммирование по j проводится по ближайшей окрестности узла i (только для двухузельных процессов). Используя n_c различных равновесных конфигураций, отличающихся расположением адсорбированных частиц при одинаковых концентрациях и температуре, вычислим усредненные скорости для всех поверхностных процессов:

$$\hat{W}_\alpha = \frac{1}{n_c} \sum_{k=1}^{n_c} W_\alpha^{(k)}, \quad \alpha = 1, \dots, N_{acts}. \quad (3)$$

\hat{W}_α является случайной величиной; при достаточно большом числе конфигураций n_c выражение (3) дает хорошую оценку макроскопической скорости процесса типа α в условиях квазиравновесия.

Неизвестные функции в правых частях системы ОДУ (1) $F(t, \theta, p)$ вычисляются в соответствии с кинетической схемой реакции и балансом массы как сумма соответствующих значений $\pm \hat{W}_\alpha$. Например, в случае процесса термодесорбции частиц одного сорта ($N_{ads} = 1$) система (1) принимает вид:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = F_1(t, \theta_1, p) = -\hat{W}_{des}. \quad (4)$$

Корректность использования детерминистической модели, описывающей эволюцию средних характеристик реакционной системы в условиях квазиравновесия, определяется точностью, с которой могут быть вычислены функции F . В нашем случае эти функции являются стохастическими. Хорошо известно, что последовательные конфигурации, генерируемые с помощью алгоритма Метрополиса, обычно сильно коррелированы. Обозначим через n_m число шагов алгоритма Метрополиса, используемых для получения новой конфигурации адсорбционного слоя, исходя из предыдущей. Предполагается, что начальная конфигурация является равновесной. Отсутствие корреляций в последовательных конфигурациях можно ожидать только при достаточно больших значениях n_m . Можно ограничиться значением $n_m = 1$, но при этом использовать специальные методы для оценки точности вычислений; в данной работе использовался метод неперекрывающихся блоков для вычисления средних (“non-overlapping batch means method”).

Обозначим исследуемую случайную величину через f . В случае термодесорбции f есть средняя скорость десорбции при фиксированных значениях покрытия поверхности и температуре. Зафиксируем объем выборки n_c , по которому можно получить одно значение случайной величины f по формуле (3). Для получения нескольких значений случайной величины (обозначим это число через n_b) необходимо рассмотреть n_b блоков, для которых с помощью алгоритма Метрополиса необходимо сгенерировать $n_c \cdot n_b$ равновесных конфигураций. Пусть $f_{(k)}$ - значение случайной величины f для k -го блока ($k = 1, 2, \dots, n_b$), тогда среднее арифметическое f_{mean} и стандартное отклонения s случайной величины f определяются по формулам:

$$f_{mean} = \frac{1}{n_b} \sum_{k=1}^{n_b} f_{(k)}, \quad (5)$$

$$s^2 = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{k=1}^{n_b} (f_{(k)} - f_{mean})^2. \quad (6)$$

Будем считать количество блоков n_b достаточным, если для стандартной ошибки выполнено неравенство

$$\frac{s}{\sqrt{n_b}} \leq \delta, \quad (7)$$

где $\delta > 0$ – заданная абсолютная погрешность вычислений. Чтобы ограничить максимальное число блоков, вводится параметр $n_{b,max}$. При выполнении неравенства (7) или при $n_b = n_{b,max}$ в качестве значения случайной величины f , соответствующего квазиравновесному состоянию адсорбционного слоя при заданных покрытиях и температуре, принимается значение f_{mean} , вычисленное по формуле (5). Значение n_b ($n_{b,min} \leq n_b \leq n_{b,max}$) изменяется автоматически в процессе вычислений. Первоначально $n_b = n_{b,min}$, а затем, при необходимости, значение n_b увеличивается с шагом $n_{b,min}$.

Практически любая вычислительная задача (численное интегрирование, оптимизация, продолжение по параметру стационарных и периодических решений, бифуркационный анализ), которая обычно ставится для явно заданных систем ОДУ, может быть реализована и для метода КР-КМК [11-13]. В данной работе рассмотрение ограничено численным интегрированием ОДУ вида (4), которое соответствует процессу ассоциативной термомеморбции частиц одного сорта ($N_{ads} = N_{acts} = 1$). Для решения задачи Коши используется явный метод Эйлера с переменным шагом по времени. Концентрация адсорбата вычисляется по формуле:

$$\theta_{1,m+1} = \theta_{1,m} + h_m F_1(t_m, \theta_{1,m}), \quad (8)$$

где $\theta_{1,m} = \theta_1(t_m)$, h_m – m -й шаг по времени. Выбор шага по времени осуществляется автоматически, при этом должны выполняться два условия: $|\Delta\theta_{1,m}| \leq \Delta\theta_{1,max}$ и $h_m \leq h_{max}$, где $\Delta\theta_{1,max}$ и h_{max} – параметры алгоритма. Незвестная функция $F_1(t_m, \theta_{1,m})$ вычисляется с заданной точностью, используя алгоритма Метрополиса. Для каждого нового m -го шага в схеме (8) необходимо задать некоторую начальную равновесную конфигурацию для известных значений $\theta_{1,m}$ и температуры. Такая конфигурация определяется, исходя из предыдущей (для $\theta_{1,m-1}$), путем удаления соответствующего числа частиц, изменения температуры и выполнения n_{mc} шагов по алгоритму Метрополиса.

Непосредственное вычисление правых частей ОДУ (4) по алгоритму КР-КМК не всегда позволяет получить приемлемые результаты. Определенные трудности могут возникнуть при учете сильных латеральных взаимодействий между частицами, так как в этом случае, возможно, потребуется рассматривать слишком большое число равновесных конфигураций для достижения приемлемой точности при расчетах по алгоритму Метрополиса. В работе [11] показано, что можно значительно (на много порядков) снизить вычислительные затраты, если воспользоваться большим каноническим распределением для модели решеточного газа и записать правую часть уравнения (4) через химический потенциал.

Рассмотрим однокомпонентную модель решеточного газа на квадратной решетке. Пусть z – число первых соседних узлов, ε_1 – энергия латеральных взаимодействий на первом соседстве (отрицательная при отталкиваниях). Обозначим через $P_{1,k}$ ($P_{0,k}$) вероятность того, что один узел решетки занят (свободен), а число его занятых первых соседних узлов равно k ($k = 0, 1, \dots, z$). Тогда суммирование этих вероятностей дает:

$$\sum_{k=0}^z P_{1,k} = \theta_1,$$

$$\sum_{k=0}^z P_{0,k} = 1 - \theta_1,$$

где θ_1 – покрытие поверхности адсорбированными частицами.

Для процесса ассоциативной термодесорбции в условиях квазиравновесия уравнение (4) можно переписать в виде [1,17]:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_{des} g_{00} \exp(2\beta\mu) = F_1, \quad (9)$$

где $k_{des} = \tilde{k}_{des} \exp(-\beta E_{des})$, μ – химический потенциал адсорбционного слоя, g_{00} – вероятность того, что два соседних узла свободны. Считается, что начальное значение покрытия $\theta_1(0)$ задано, а температура линейно увеличивается со временем: $T(t) = T_0 + \Delta T \cdot t$, где T_0 – начальная температура, ΔT – скорость нагрева.

Непосредственно из большого канонического распределения для модели решеточного газа вытекают следующие уравнения [1]:

$$\exp(\beta\mu) = \frac{P_{1,k} E^k}{P_{0,k}}, \quad k = 0, \dots, z,$$

где $E = \exp(-\beta\varepsilon_1)$. Эти формулы могут использоваться для вычисления химического потенциала μ . В работе [11] показано, что хорошие результаты можно получить, если для вычисления μ воспользоваться формулой “метода-1/2”:

$$\exp(\beta\mu) = \frac{\sum_k P_{1,k} E^{k/2}}{\sum_k P_{0,k} E^{-k/2}}, \quad (10)$$

где индекс суммирования k пробегает значения от 0 до z . Эта формула позволяет минимизировать число равновесных конфигураций, необходимое для вычисления химического потенциала с заданной точностью, используя алгоритм Метрополиса. Указанные формулы легко обобщаются на случай любой другой правильной решетки (гексагональной, треугольной), рассматриваемой в качестве модели поверхности катализатора, а также на случай учета аддитивных парных латеральных взаимодействий между вторыми и третьими соседними узлами.

2. Ассоциативная термодесорбция при сильных взаимодействиях

В этом разделе приведены результаты моделирования процесса ассоциативной термодесорбции при достаточно сильных латеральных взаимодействиях между адсорбированными частицами. Моделирование проводилось двумя методами: КР-КМК и КМК.

В методе КР-КМК для вычисления правой части F_1 при $\theta_1(t) \geq 0.8$ ML использовалось уравнение (4), при меньших покрытиях – уравнение (9) и “метод-1/2”, в котором химический потенциал μ определялся по формуле (10). Кроме того, при генерации равновесных конфигураций находилось значение вероятности g_{00} . Итерации по времени (и температуре) проводились по явному методу Эйлера (формула (8)).

Все представленные в работе ТДС были вычислены при $\Delta T = 1$ К/с, значения констант скорости десорбции были выбраны следующими: $\tilde{k}_{des} = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $E_{des} = 31$ ккал/моль. Моделирование методом КМК выполнялось с помощью стандартного алгоритма [18,19]. Предполагалось, что константы скоростей десорбции и диффузии являются кусочно-постоянными на небольшом интервале времени, соответствующем изменению температуры на 0.1 К. ТДС получены путем осреднения 500 независимых КМК-расчетов на решетке размеров 100×100 с периодическими граничными условиями.

Квазиравновесные ТДС моделировались с помощью метода КР-КМК на квадратной решетке размеров 100×100 и на гексагональной решетке размеров 120×120 . Использовались следующие параметры метода:

$$n_c = 5 \times 10^3, n_m = 1, n_{b,\min} = 10, n_{b,\max} = 500, n_{mc} = 5 \times 10^3, \delta = 10^{-5};$$

$$h_0 = h_{\max} = 0.5, \Delta\theta_{1,\max} = 0.002.$$

Характерное время счета одного варианта с помощью алгоритма КР-КМК составляло 10 минут на обычном настольном компьютере. В процессе

вычислений число блоков n_b изменялось автоматически. Вблизи точек фазовых переходов в адсорбционном слое значение n_b , как правило, увеличивалось до $n_{b,max}$. Тестовые расчеты с увеличенными значениями N , n_c , n_m , $n_{b,min}$, $n_{b,max}$, n_{mc} и со значительно уменьшенными значениями δ , h_{max} , $\Delta\theta_{1,max}$ не выявили существенных изменений в вычисленных решениях.

Алгоритм КР-КМК предполагает “бесконечно быструю” диффузию. Однако при расчетах по методу КМК необходимо рассматривать процесс миграции (диффузии) частиц по поверхности катализатора, который описывает “прыжки” частиц из занятых в ближайшие соседние свободные узлы решетки с конечной скоростью. Константа скорости этого процесса вычисляется по формуле Аррениуса $k_{dif} = \tilde{k}_{dif} \exp(-\beta E_{dif})$. Присутствие соседних адсорбированных частиц изменяет эффективную энергию активации диффузии E_{dif} на величину суммарных латеральных взаимодействий. Мы использовали $E_{dif} = E_{des}$. Для сопоставления результатов расчетов по методам КР-КМК и КМК варьировалось отношение k_{dif} / k_{des} для того, чтобы определить значение k_{dif} , обеспечивающее выполнение условий квазиравновесия в адсорбционном слое. Если значение k_{dif} достаточно велико, то результаты расчетов по методам КР-КМК и КМК должны совпадать, однако время счета при КМК-моделировании значительно увеличивается с ростом k_{dif} .

На Рис.1 представлены ТДС, полученные методом КР-КМК (жирная линия) и методом КМК для квадратной решетки при $\theta_1(0) = 0.5 ML$ и достаточно сильных отталкивающих взаимодействий на первом соседстве. При таких взаимодействиях в адсорбционном слое формируется структура $c(2 \times 2)$ [20], оптимальное заполнение для которой составляет $0.5 ML$. Эта структура исчезает при малых покрытиях ($\theta_1 < 0.25 ML$). При использовании метода КМК отношение k_{dif} / k_{des} варьировалось в диапазоне от 10^2 до 10^7 . С увеличением величины k_{dif} / k_{des} результаты КМК-моделирования приближаются к результатам, полученным с помощью алгоритма КР-КМК, однако даже при $k_{dif} / k_{des} = 10^5$ наблюдаются существенные отличия. При низких температурах скорость десорбции отличается в десятки раз. Практически одинаковые ТДС были получены только при $k_{dif} / k_{des} = 10^7$ (соответствующий ТДС не показан на Рис.1, так как он совпадает с жирной линией). Такие расчеты по методу КМК требуют ог-

ромного времени счета, которое превышает время счета по алгоритму КР-КМК почти в 10^4 раз.

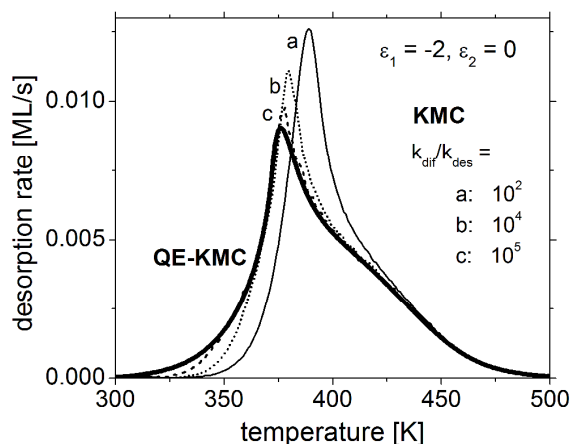


Рис.1. ТДС для ассоциативной десорбции, полученные методом КР-КМК (жирная линия) и методом КМК на квадратной решетке при $\theta_1(0) = 0.5$ ML, $\varepsilon_1 = -2$ ккал/моль, $\varepsilon_2 = 0$. Тонкая (a), точечная (b) и пунктирная (c) линии соответствуют разным значениям k_{dif} / k_{des} при КМК-моделировании.

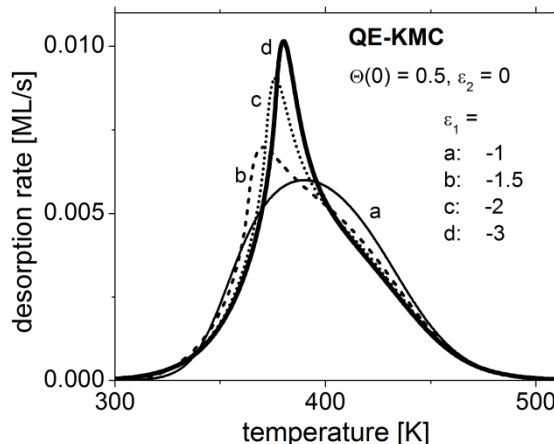


Рис.2. Влияние латеральных взаимодействий на первом соседстве ε_1 [ккал/моль] на вид термоспектров, полученных методом КР-КМК на квадратной решетке при $\theta_1(0) = 0.5$ ML, $\varepsilon_2 = 0$. (a) $\varepsilon_1 = -1$, (b) $\varepsilon_1 = -1.5$, (c) $\varepsilon_1 = -2$, (d) $\varepsilon_1 = -3$.

Далее будут представлены ТДС, полученные только с помощью алгоритма КР-КМК для различных “типичных” значений параметров латеральных взаимодействий. На Рис.2 показаны ТДС при $\theta_1(0) = 0.5$ ML и различных отрицательных значениях параметра ε_1 . При $\varepsilon_1 = -1$ ккал/моль взаимодействия между адатомами достаточно слабы, и формирования хорошо упорядоченной структуры $c(2 \times 2)$ не происходит. Обратим внимание на то, что при достаточно сильных латеральных взаимодействиях с увеличением значения $|\varepsilon_1|$ максимум ТДС сдвигается вправо, в область более высоких температур. Такой эффект обычно наблюдается только при наличии притягивающих латеральных взаимодействий (т.е. при $\varepsilon_1 > 0$). В нашем случае для акта ассоциативной десорбции требуется наличие пары частиц, находящихся на расстоянии первого соседства; очевидно, что число таких пар уменьшается с увеличением $|\varepsilon_1|$. При этом энергия активации десорбции уменьшается на $|\varepsilon_1|$ за счет латерального взаимодействия между этими двумя частицами, а также за счет латеральных взаимодействий с окружением. Уменьшение энергии активации должно приводить к сдвигу максимума термоспектра влево. Однако в нашем случае оп-

ределяющую роль играет вероятность наличия пар частиц, находящихся на расстоянии первого соседства. Влияние этой вероятности на положение максимума ТДС оказывается существеннее, чем влияние уменьшения энергии активации за счет латеральных взаимодействий.

По нашим оценкам, для того, чтобы хорошо воспроизвести квазиравновесный ТДС при $\varepsilon_1 = -3$ ккал/моль (жирная линия на Рис.2) с помощью метода КМК, потребуется задать $k_{dif} / k_{des} \geq 10^9$. При таких значениях k_{dif} / k_{des} рассчитать термоспектр полностью практически невозможно, так как это потребовало бы много лет счетного времени. С увеличением силы взаимодействий значение k_{dif} / k_{des} , необходимое для совпадения результатов расчетов по методам КР-КМК и КМК, также увеличивается.

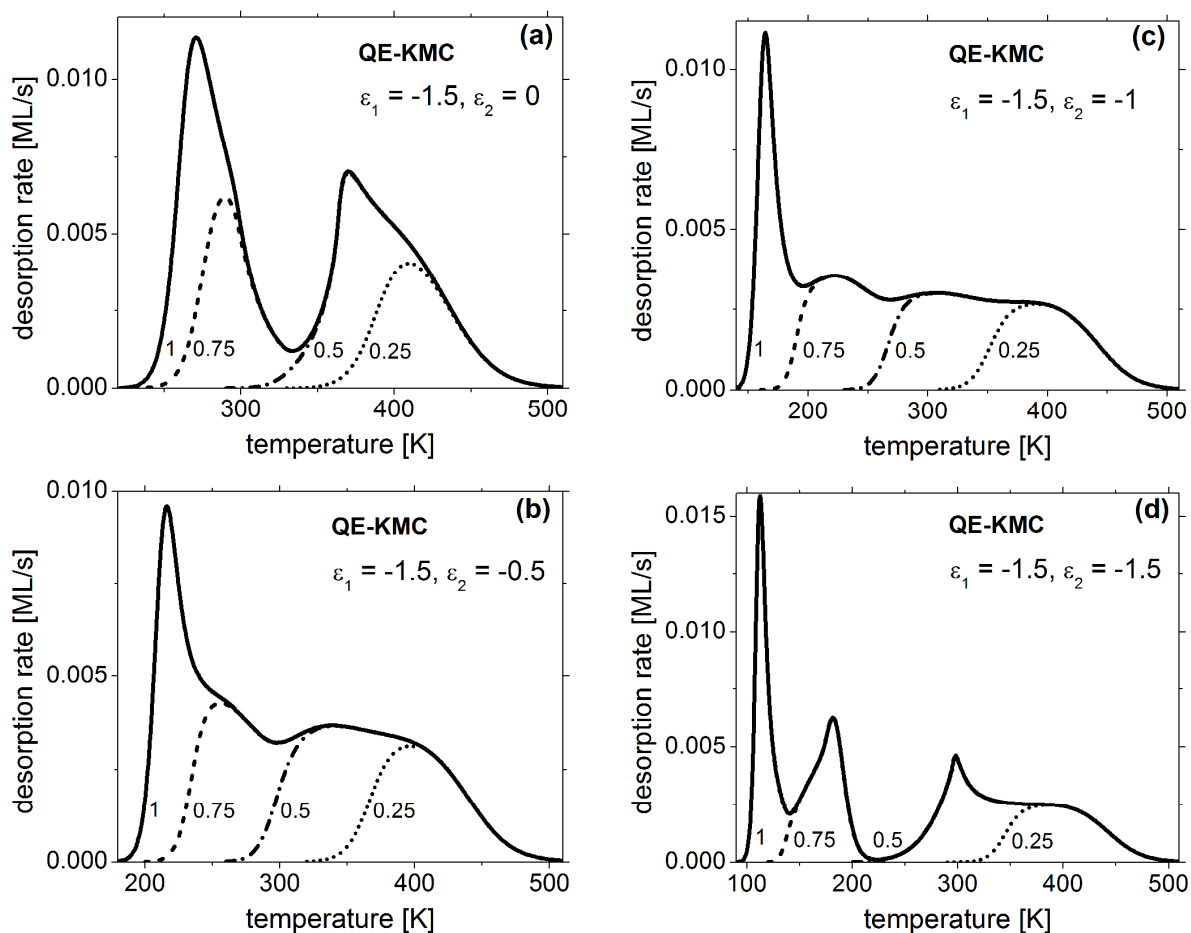


Рис.3. Влияние латеральных взаимодействий на втором соседстве ε_2 [ккал/моль] на вид термоспектров, полученных методом КР-КМК на квадратной решетке при $\varepsilon_1 = -1.5$ ккал/моль и разных начальных покрытиях [ML]: $\theta_1(0) = 1$ (жирная линия), $\theta_1(0) = 0.75$ (пунктирная), $\theta_1(0) = 0.5$ (штрихпунктирная), $\theta_1(0) = 0.25$ (точечная). (a) $\varepsilon_2 = 0$, (b) $\varepsilon_2 = -0.5$, (c) $\varepsilon_2 = -1$, (d) $\varepsilon_2 = -1.5$.

На Рис.3 представлены ТДС для квадратной решетки при $\varepsilon_1 = -1.5$ ккал/моль и различных значениях параметра ε_2 . При учете взаимодействий на расстоянии второго соседства в адсорбционном слое могут возникать структуры типа (2×2) и (2×1) [21]. Если $\varepsilon_2 = 0$ ккал/моль (Рис.3(a)), то при средних покрытиях формируется хорошо упорядоченная структура $c(2 \times 2)$. Термоспектр имеет ярко выраженный минимум при $\theta_1 \approx 0.5$ [ML]. Слабое отталкивание на расстоянии второго соседства (Рис.3(b)) приводит к исчезновению хорошо упорядоченной структуры $c(2 \times 2)$, и локальный минимум при $\theta_1 \approx 0.5$ практически исчезает. При $\varepsilon_2 = -1$ ккал/моль (Рис.3(c)) формирование дальнего порядка в адсорбционном слое не происходит. В этом случае скорость десорбции практически неизменна в широком диапазоне температур (от ≈ 200 до ≈ 400 К). При $\varepsilon_2 = -1.5$ ккал/моль (Рис.3(d)), происходит формирование структуры (2×1) , поэтому при $\theta_1 \approx 0.5$ [ML] термоспектр имеет ярко выраженный минимум. Количество локальных максимумов у термоспектра возрастает до трех.

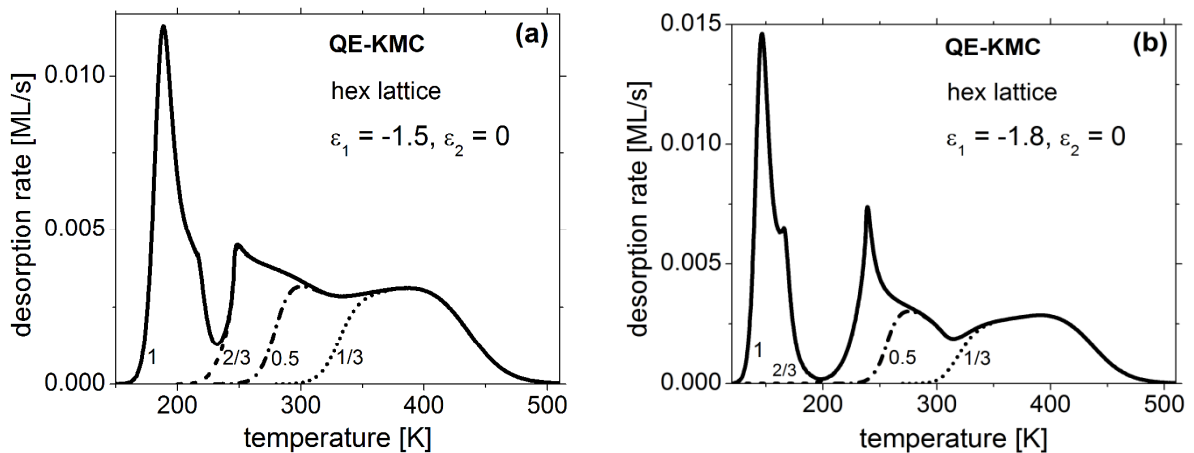


Рис.4. Влияние латеральных взаимодействий на первом соседстве ε_1 [ккал/моль] на вид термоспектров, полученных методом КР-КМК на гексагональной решетке при $\varepsilon_2 = 0$ и разных начальных покрытиях [ML]: жирная линия – $\theta_1(0) = 1$, пунктирная линия – $\theta_1(0) = 2/3$; штрихпунктирная линия – $\theta_1(0) = 0.5$; точечная линия – $\theta_1(0) = 1/3$. (a) $\varepsilon_1 = -1.5$, (b) $\varepsilon_1 = -1.8$.

Рис. 4 демонстрирует ТДС для гексагональной решетки при $\varepsilon_2 = 0$ и различных начальных покрытиях. Известно, что на этой решетке могут формироваться структуры типа $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})^*R30^\circ$ при дос-

таточно сильных отталкивающих взаимодействиях между адсорбированными частицами [22]. Оптимальные заполнения для этих структур равны $\theta_1 \approx 1/3$ ML и $\theta_1 \approx 2/3$ ML, соответственно. При достаточно слабых латеральных взаимодействиях (Рис.3(a), $\varepsilon_1 = -1.5$ ккал/моль) происходит формирование только структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})^* R30^\circ$ при низких температурах, в то время как упорядочение типа $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ практически не наблюдается из-за того, что покрытие $\theta_1 \approx 1/3$ ML достигается только при относительно высоких температурах. При более сильных латеральных взаимодействиях (Рис.3(b), $\varepsilon_1 = -1.8$ ккал/моль) формируются обе эти структуры, и количество локальных максимумов у термоспектра возрастает до четырех.

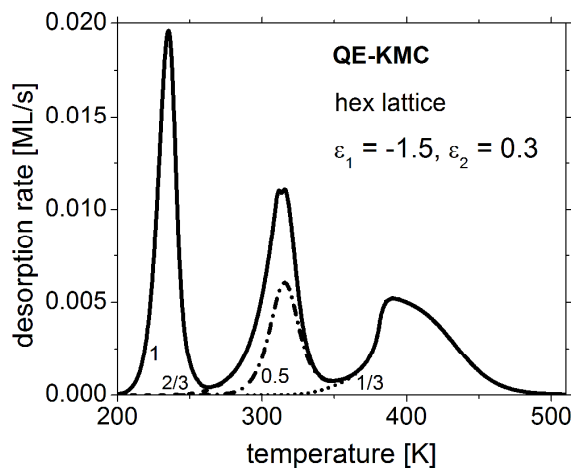


Рис.5. ТДС, полученных методом КР-КМК на гексагональной решетке при $\varepsilon_1 = -1.5$ ккал/моль, $\varepsilon_2 = 0.3$ ккал/моль и разных начальных покрытиях [ML]: жирная линия – $\theta_1(0) = 1$, пунктирная линия – $\theta_1(0) = 2/3$; штрихпунктирная линия – $\theta_1(0) = 0.5$; точечная линия – $\theta_1(0) = 1/3$.

На рис. 5 изображены ТДС для гексагональной решетки при слабых притяжениях на расстоянии второго соседства ($\varepsilon_2 = 0.3$ ккал/моль) и различных начальных покрытиях. В этом случае происходит формирование структур типа $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})^* R30^\circ$ с высокой степенью порядка в адсорбционном слое. Если сравнить Рис.4(a) и Рис.5, то можно заметить, что даже слабое притяжение на расстоянии 2-го соседства приводит к существенным изменениям формы термоспектров, появлению новых максимумов и минимумов.

Заключение

В работе впервые представлены точные результаты расчетов, демонстрирующие квазиравновесные ТДС в случае ассоциативной десорбции при сильных латеральных взаимодействиях между адсорбированными частицами. Получение таких результатов с помощью известного метода КМК было бы практически невозможно, так как это потребовало бы ис-

пользования очень большой скорости диффузионных прыжков и огромного времени счета. В реальных системах скорость диффузии обычно на много порядков превышает скорость десорбции.

Сильные латеральные взаимодействия в слое адсорбата обычно определяются из квантово-механических расчетов [5-7]. Поэтому, алгоритм КР-КМК может оказаться полезным при моделировании экспериментальных ТДС. Однако для моделирования реальных систем во всем диапазоне изменения покрытий использование простейшей (“однорешеточной”) модели решеточного газа обычно оказывается недостаточным, так как в реальных системах адсорбированные частицы могут занимать различные адсорбционные места (“on-top”, “bridge” и т.д.) на поверхности катализатора. В этом случае следует использовать многорешеточные модели и учитывать различные энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью. Описанный в данной работе алгоритм КР-КМК можно обобщить на случай многорешеточных моделей. Данная задача, а также описание конкретных экспериментальных данных (например, ТДС в системе O/Pt(111)), является предметом наших дальнейших исследований.

Литература

1. *Жданов В.П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. - Новосибирск: Наука, 1988, 320 с.
2. *Kreuzer H.J., Payne S.H.* Nonequilibrium thermodynamics of a two-phase adsorbate: Lattice gas and van der Waals models // *Surface Science*, 1988, Vol.205, pp.153–176.
3. *Макеев А.Г., Семендяева Н.Л.* Сравнение стохастического и детерминистического подходов к моделированию процесса мономолекулярной термодесорбции // *Математическое моделирование*, 1995, т.7, №3, с.29–40.
4. *Payne S.H., Zhang J., Kreuzer H.J.* Lattice gas with multiple interactions: Isothermic heat and thermal desorption // *Surface Science*, 1992, Vol.264, pp.185–196.
5. *Liu D.-J.* CO oxidation on Rh(1 0 0): Multisite atomistic lattice-gas modeling // *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, Vol.111, pp.14698–14706.
6. *Jansen M.M.M., Hermse C.G.M., Jansen A.P.J.* Kinetic parameters from temperature programmed desorption spectra combined with energy rela-

- tions: Top and bridge CO on Rh(1 0 0) // Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, Vol.12, pp.8053–8061.
7. *Payne S.H., McEwen J.-S., Kreuzer, H.J. & Menzel, D.* Adsorption and desorption of CO on Ru(0 0 0 1): A comprehensive analysis // Surface Science, 2005, Vol.594, pp.240–262.
 8. *Saliccioli M., Stamatakis M., Caratzoulas S., Vlachos, D.G.* A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior. Chemical Engineering Science, 2011, Vol.66, pp.4319–4355.
 9. *Jansen A.P.J.* An introduction to kinetic Monte Carlo simulations of surface Reactions // Lecture Notes in Physics. - Berlin: Springer-Verlag, 2012, Vol. 856.
 10. *Nilekar A.U., Greeley J., Mavrikakis, M.* A simple rule of thumb for diffusion on transition-metal surfaces // Angewandte Chemie (International Edition), 2006, Vol.45, pp.7046–7049.
 11. *Makeev A.G., Kevrekidis I.G.* A hybrid stochastic-deterministic algorithm for lattice-gas models of catalytic reactions and the computation of TPD spectra // Computers and Chemical Engineering, 2014, Vol.60, pp.172–181.
 12. *Makeev A.G., Kevrekidis I.G.* Coarse-graining the computations of surface reactions: Nonlinear dynamics from atomistic simulators // Surface Science, 2009, Vol.603, pp.1696–1705.
 13. *Makeev A.G., Kevrekidis I.G.* Equation-free multiscale computations for a lattice-gas model: coarse-grained bifurcation analysis of the NO+CO reaction on Pt(100). Chemical Engineering Science, 2004, Vol.59, pp. 1733–1743.
 14. *Meng B., Weinberg W.H.* Monte Carlo simulations of temperature programmed desorption spectra // Journal of Chemical Physics, 1994, Vol.100, pp.5280–5289.
 15. *Meng B., Weinberg W.H.* Theoretical and simulation studies of recombinative temperature programmed desorption // Journal of Chemical Physics, 1995, Vol.102, pp.1003–1013.
 16. *Mastny E.A., Haseltine E.L., Rawlings J.B.* Stochastic simulation of catalytic surface reactions in the fast diffusion limit // Journal of Chemical Physics, 2006, Vol.125, p.194715.
 17. *Zhdanov V.P., Kasemo B.* Simulation of oxygen desorption from Pt(111) // Surface Science, 1998, V. 415, pp. 403–410.

18. *Bortz A.B., Kalos M.H. Lebowitz J.L.* A new algorithm for Monte-Carlo simulation of Ising spin systems // *Journal of Computational Physics*, 1975, Vol.17, pp.10–18.
19. *Gillespie D.T.* A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions // *Journal of Computational Physics*, 1976, Vol.22, pp.403–434.
20. *Binder K., Landau D.P.* Phase diagrams and critical behavior in Ising square lattices with nearest- and next-nearest-neighbor interactions // *Physical Review B*, 1980, Vol.21, pp.1941–1962.
21. *Yin J., Landau D.P.* Phase diagram and critical behavior of the square-lattice Ising model with competing nearest-neighbor and next-nearestneighbor interactions // *Physical Review E*, 2009, Vol.80, p.051117.
22. *Landau D.P.* Critical and multicritical behavior in a triangular-lattice-gas Ising model: Repulsive nearest-neighbor and attractive next-nearest-neighbor coupling // *Physical Review B*, 1983, Vol.27, pp.5604–5617.