

Раздел I. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Семендяева Н.Л., Куркина Е.С.

Исследование новой модели термодесорбции азота с неоднородной поверхностью катализатора

1. Введение

Среди проблем, порождаемых современным техническим прогрессом, первостепенное значение приобрели экологические проблемы. Первый двигатель внутреннего сгорания был создан еще в 1860 году, однако до сих пор задача полной нейтрализации высокотоксичных выбросов промышленных предприятий и транспорта полностью не решена.

Установлено, что преобразование монооксида азота NO, монооксида углерода CO и других токсичных веществ в химически неактивные соединения наиболее эффективно происходит с использованием в качестве катализатора благородных металлов (Pt, Pd, Ir, Rh и др.) [1]. Традиционным методом исследования химического состава и структуры каталитической поверхности и адсорбционного слоя является температурно-программированная десорбция (термодесорбция) [2]. Сложные зависимости скорости десорбции адсорбированных атомов и молекул от температуры (термодесорбционные спектры) содержат богатейшую информацию о характере и силе взаимодействий как в адсорбционном слое, так и между адсорбированными частицами и поверхностью. Фазовые переходы типа порядок-беспорядок в слое адсорбата, изменение структуры поверхности в ходе эксперимента и другие особенности поведения реальной каталитической системы на микроуровне ($1 \cdot 10^3 \text{ \AA}$) отражаются на форме термоспектров (ТДС). Они могут проявляться в виде дополнительных максимумов, пологих участков спектров, сложных зависимостей ТДС от начального заполнения поверхности адсорбированными частицами.

В последнее время появилось много работ, посвященных исследованию термодесорбции молекул NO, CO, H₂, NH₃, а также продуктов их диссоциации и взаимодействия, с монокристаллических, поликристаллических и рекристаллизованных поверхностей благородных металлов [3-15]. Как правило, экспериментальные термоспектры имеют сложную форму и не могут быть адекватно описаны в рамках хорошо известной модели идеального адсорбционного слоя. Для достижения приемлемого соответствия теоретических прогнозов с данными лабораторного эксперимента в физико-химические и математические модели поверхностных реакций вводятся предположения о существовании нескольких видов активных центров на поверхности [3-5, 11-14], о многочастичных латеральных взаимодействиях адсорбированных частиц [6-10], о диффузии атомов вглубь металла [4, 5, 11, 13], о геометрической или химической неоднородности поверхности [11, 13, 15].

В данной работе изучена температурная рекомбинация атомарного азота с поверхностями иридия разной структуры. Экспериментально установлено, что атомарный азот является одним из продуктов диссоциации NO как на монокристаллах иридия [3], так и на рекристаллизованной иридиевой фольге [4]. Лабораторные термоспектры N₂ из адсорбционного слоя, состоящего из атомарного азота и кислорода, имеют сложную форму и характеризуются двумя особенностями: зависимостью от концентрации атомарного кислорода и от структуры поверхности катализатора [5]. На геометрически неоднородной поверхности (иридиевой фольге) и на рыхлых гранях (например, Ir(110)) при наличии адсорбированного кислорода спектры имеют два локальных максимума и не могут быть описаны в рамках идеальной модели.

В работе методами математического моделирования проведено исследование возможных способов влияния адсорбированного кислорода на скорость температурной рекомбинации атомарного азота на иридии. Показано, что переход от математической модели идеального адсорбционного слоя на геометрически однородной поверхности к новой модели поликристаллических образцов с разной степенью рекристаллизации позволяет объяснить особенности экспериментальных ТДС азота на иридиевой фольге *влиянием подповерхностного кислорода*. Также изучен альтернативный механизм возникновения низкотемпературного канала термодесорбции N₂, основанный на учете *латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами*. Показано, что причиной появления дополнительного локального максимума ТДС N₂ при низких температурах могут быть взаимодействия адсорбированных частиц, приводящие к формированию сверхструктур в слое адсорбата. Теоретические исследования проведены в рамках точечной детерминистической и стохастической моделей.

2. Результаты лабораторного эксперимента

Экспериментальное изучение термодесорбции N₂ из адсорбционного слоя, состоящего из атомарного кислорода и азота, с граней монокристалла иридия разной ориентации и поверхности иридиевой фольги было проведено сотрудниками Института Катализа СО РАН методами рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) и термодесорбционной спектроскопии (ТДС) [4,5].

Адсорбционный слой, состоящий из атомарного азота, формировался методом атомизации молекулярного азота на раскаленной вольфрамовой нити (в случае Ir(111)) или с помощью высокочастотного разряда N₂ в газовой фазе (на Ir(110) и иридиевой фольге). Заполнение атомарного азота не превышало максимального $c_N^{max} \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ ат./м}^2$. Затем образец охлаждался до комнатной температуры ($\approx 300\text{K}$). Сначала изучался процесс десорбции N₂ при отсутствии других адсорбатов. Следующие эксперименты были усложнены: после охлаждения образца с атомарным азотом на поверхность адсорбировали кислород и наблюдали за изменением электронного состояния адсорбатов и характера ТДС в зависимости от покрытия кислородом.

Экспериментально обнаружено, что термодесорбция из адсорбционного слоя, состоящего только из атомарного азота, независимо от структуры

поверхности катализатора характеризуется единственным пиком. При добавлении в адсорбционный слой атомарного кислорода на рыхлой грани (110) и фольге появляется дополнительный низкотемпературный локальный максимум, причем повышение поверхностной концентрации атомарного кислорода сопровождается увеличением его интенсивности (рис.1). На близкой к идеальной плотноупакованной грани Ir(111) термоспектры всегда имеют один максимум, и влияние адсорбированного кислорода выражено слабо

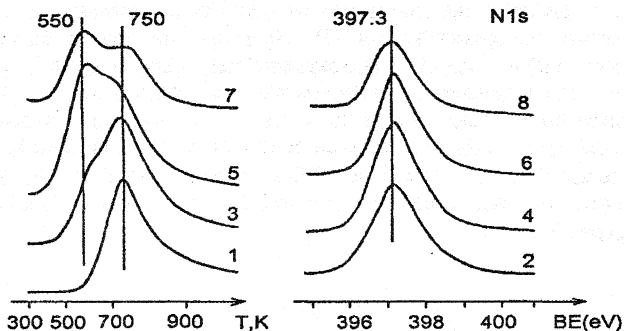


Рис.1. Лабораторный эксперимент. ТД-спектры (кр.1,3,5,7) и РФЭ-спектры (кр.2,4,6,8), характеризующие свойства адслоя ($N_{ads} + O_{ads}$) на иридиевой фольге в зависимости от покрытия кислородом [5]. 1,2: $c_N=3 \cdot 10^{18}$ ат./м², $c_O=0$; 3,4: $c_N=3 \cdot 10^{18}$, $c_O=2.5 \cdot 10^{18}$; 5,6: $c_N=3 \cdot 10^{18}$, $c_O=3.5 \cdot 10^{18}$; 7,8: $c_N=2 \cdot 10^{18}$, $c_O=7+8 \cdot 10^{18}$.

Экспериментально показано, что на иридиевой фольге 1) в зависимости от температуры поверхности кислород имеет различные энергетические состояния; предполагается, что они обусловлены процессами внедрения кислорода в поверхностные слои и его диффузии в объем, 2) скорость десорбции азота из адсорбционного слоя ($N_{ads} + O_{ads}$) при низких температурах (до 700K) прямо пропорциональна доли дефектов, или геометрических неоднородностей поверхности. На основе этих данных было высказано предположение, что появление низкотемпературного канала термодесорбции азота может быть вызвано влиянием подповерхностного кислорода, внедренного в места расположения дефектов. Для проверки этой гипотезы разработаны математические модели термодесорбции N_2 с поверхностей Ir(111) и иридиевой фольги и проведено их численное исследование.

3. Физико-химическая модель

Лабораторный эксперимент проводится по следующей схеме. Предварительно на поверхность иридия наносится атомарный азот N_{ads} . После охлаждения образца до комнатной температуры ($\approx 300K$) на поверхность адсорбируют кислород O_{ads} . На рыхлых гранях монокристалла иридия ориентации (100), (110) и на поверхности иридиевой фольги адсорбированный атомарный кислород может проникать в подповерхностные слои. Подготовленный образец начинают нагревать. Температура поверхности

меняется по линейному закону: $T(t) = T^0 + b(t - t^0)$, где $T^0 [K]$ - начальная температура, $b [K/сек]$ - скорость нагрева, $t^0 [сек]$ - время начала термодесорбционного эксперимента, $t [сек]$ - текущее время. С ростом температуры покрытие поверхности атомарным азотом уменьшается вследствие десорбции молекул N_2 в газовую фазу.

Скорость десорбции N_2 определяется не только условиями формирования адсорбционного слоя, но и структурой каталитической поверхности. Современная методика промышленного производства чистых граней монокристаллов допускает наличие порядка 1% дефектов, т.е. центров адсорбции с модифицированными (по сравнению с идеальными гранями) геометрическими характеристиками [5]. Несмотря на это, в большинстве теоретических работ грани монокристаллов благородных металлов традиционно представляются *идеальными* и описываются моделью многокомпонентного двумерного решетчатого газа с эквивалентными узлами [8,9]. В рамках традиционного подхода грань (111) монокристалла иридия можно представить в виде террасы (обозначается индексом i), моделью которой служит решетка эквивалентных узлов с треугольной элементарной ячейкой L_{mp} (рис.2а).

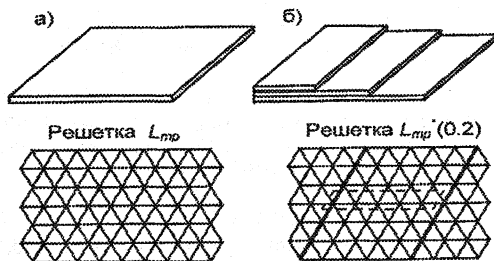


Рис.2. Модели поверхности катализатора: а) модель идеальной грани Ir(111) L_{mp} , б) схематическое изображение геометрически неоднородной поверхности, состоящей из террас и ступеней, и пример ее математической модели $L_{mp}^*(0.2)$

Узлы решетки могут быть либо свободными, либо занятыми адсорбированными атомами азота или кислорода. *Подповерхностный кислород на террасах плотноупакованной грани Ir(111) не образуется.* Кинетическая схема термодесорбции N_2 состоит из трех элементарных стадий - десорбции молекулярного азота и миграции адсорбированных частиц по поверхности:



Здесь N_i^i (O_i^i) - адсорбированный атом азота (кислорода), расположенный в i -ом узле решетки; $(*)_i^i$ - свободный центр адсорбции; $N_2\uparrow$ - молекула в газовой фазе; $j \in \Pi_\eta(i)$, где $\Pi_\eta(i)$ - множество узлов решетки, удаленных от узла i на расстояние η -ого соседства; k_1, k_2, k_3 - константы скоростей соответствующих стадий. Полагаем, что двухузельные процессы происходят на ближайших узлах, $\eta=1$. Поскольку, согласно экспериментальным данным, термодесорбция азота завершается в основном до $T=950K$, десорбция молекулярного кислорода в кинетическую схему не включена. Предполагается также, что поверхностный кислород не вступает в химическое взаимодействие с адсорбированным азотом.

Для более подробного описания каталитической поверхности введем в рассмотрение *геометрические неоднородности*, или дефекты. Представим поверхность иридия состоящей из террас и моноатомных ступеней (рис.2б). Распределение активных центров, принадлежащих террасам и ступеням (или дефектам), задается решеткой $L_{mp}^*(z)$, где $z>0$ - доля активных центров на дефектах. Решетка получена геометрическим продолжением элементарной ячейки, состоящей из лежащих в одном ряду n узлов, из которых $n-1$ узел принадлежит террасе и один узел - дефекту, на всю плоскость; $z=1/n$. Каждый узел решетки может принадлежать либо террасе, либо ступени. Если соотношение числа активных центров на ступенях и террасах мало (например, при $z \approx 0.01$), то данную модель можно использовать для описания грани (111) монокристалла иридия. При увеличении z до $0.2+0.25$ получаем модель поверхности иридиевой фольги. Рассматривая иное регулярное расположение дефектов, отличное от изображенного на рис.2б, можно получить новые классы моделей геометрически неоднородных поверхностей.

Далее будем полагать, что 1) адсорбированные атомы кислорода проникают в подповерхностные слои только на дефектах, 2) процесс внедрения кислорода в подповерхностные слои завершается до начала термодесорбционного эксперимента и затрагивает *все* активные центры на дефектах, 3) поверхностный кислород на дефектах отсутствует, 4) нет обмена атомами кислорода между террасами и дефектами. При этих предположениях кинетическая схема термодесорбции N_2 с геометрически неоднородной поверхности иридия дополняется 4 стадиями, описывающими десорбцию молекулярного азота с дефектов и со смешанных мест:



обмен частицами азота между террасами и дефектами:



и миграцию адсорбированных частиц азота по дефектам:

$$N_i^z + (*)_j^z \xleftrightarrow{k_7} (*)_i^z + N_j^z. \quad (7)$$

Здесь $(*)_j^z$ - свободный центр адсорбции на дефекте с подповерхностным кислородом, N_j^z - атом азота, адсорбированный на дефекте с O_{sub} . Далее предполагается, что атомы азота, находящиеся на дефектах с внедренным кислородом, имеют менее прочную связь с поверхностью и легче десорбируют, чем атомы азота, расположенные на террасах. Таким образом, в модели геометрически неоднородной поверхности введены в рассмотрение две формы адсорбированного атомарного азота: более активная по отношению к процессу десорбции N^z и менее активная N^t .

4. Система математических моделей

В основе математического описания лежит модель многокомпонентного двумерного решетчатого газа и предположение о марковском характере эволюции системы. Рассматривается конечный фрагмент решетки, содержащий $N=N_x \times N_y$ узлов, с периодическими граничными условиями. Эволюция вероятностей состояний фрагмента в марковском приближении описывается основным кинетическим уравнением (ОКУ) [16]:

$$dP_{\vec{S}}/dt = \sum_{\vec{S}'} \left[P_{\vec{S}'} \lambda(\vec{S}' \rightarrow \vec{S}) - P_{\vec{S}} \lambda(\vec{S} \rightarrow \vec{S}') \right] \quad (8)$$

с начальными условиями $P_{\vec{S}}(t^0) = P_{\vec{S}}^0$. Здесь \vec{S} - состояние фрагмента решетки в момент t , определяемое числами заполнения s_i всех активных центров фрагмента, $i=1, \dots, N$, $s_i \in \Psi_{\text{одн}} = \{ (*)^t, N^t, O^t \}$ в случае однородной поверхности либо $s_i \in \Psi_{\text{неодн}} = \{ (*)^t, N^t, O^t, (*)^z, N^z, O^z \}$ в случае геометрически неоднородной поверхности; $P_{\vec{S}}(t)$ - безусловная вероятность состояния \vec{S} в момент t ; $\lambda(\vec{S}' \rightarrow \vec{S}, t)$ - интенсивность перехода системы из состояния \vec{S}' в состояние \vec{S} в момент t .

Интенсивность перехода определяется скоростями возможных поверхностных процессов, переводящих фрагмент из одного состояния в другое, и зависит от текущего состояния фрагмента решетки. В работе рассматриваются только двухзельные процессы, происходящие на ближайших узлах. Их скорости вычисляются в соответствии с теорией переходного состояния [17] с учетом геометрических неоднородностей подложки и латеральных взаимодействий в адсорбционном слое по формулам вида

$$k_{ij,\alpha}(t) = \delta_{ij}(t, a, b) k_{\alpha} I_{ij,\alpha}(t), \quad k_{\alpha} = k_{\alpha}^0 \exp(-\beta E_{\alpha}). \quad (9)$$

Здесь α - номер элементарной стадии, $\alpha \in \{1, \dots, 7\}$; $i, j \in \{1, \dots, N\}$ - номера ближайших узлов решетки, $j \in \Pi_i(i)$; $\delta_{ij}(t, a, b) = P(s_i=a, s_j=b) = P(s_i=b, s_j=a \neq b)$, a и b - реагенты элементарной стадии; k_{α}^0 - предэкспоненциальный фактор; $\beta=1/(RT)$, R - универсальная газовая постоянная, $T(t)$ - температура

поверхности; E_α - энергия активации элементарного процесса при малых заполнениях; $I_{ij,\alpha}(t)$ - множитель, учитывающий аддитивные парные латеральные взаимодействия адсорбированных частиц [8,9].

а) Стохастическое описание

Поскольку система ОДУ (8) для большого фрагмента имеет огромную размерность, численное решение задачи Коши для ОКУ затруднено. Для приближенного описания динамики изучаемой решеточной системы используют стохастический и/или детерминистический подходы. В первом случае строятся отдельные реализации марковского случайного процесса. В данной работе для получения фазовых траекторий решеточной системы в пространстве состояний был использован имитационный алгоритм с переменным шагом по времени [16]. Он содержит четыре основных этапа: 1) выбор начального состояния, 2) определение момента выхода системы из текущего состояния, 3) определение происходящего события, 4) совершение события и переход ко второму этапу. Имитация поверхностных процессов позволяет точно учитывать корреляции в расположении адсорбированных частиц. Известно, что пространственное распределение частиц адсорбата может существенно влиять на динамику реакционной системы [8]. В работе *имитационный подход* использовался для исследования влияния латеральных взаимодействий в адсорбционном слое и ограниченной подвижности адсорбированных частиц на термодесорбцию N_2 как с геометрически однородной, так и с геометрически неоднородной поверхности. Значения параметров модели указаны в таблице 1.

Таблица 1. Параметры скоростей элементарных стадий

| № стадии α | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6+ | 6- | 7 |
|------------------------|--------------------|--------|--------|-------------------|-----------|----|----|--------|
| k_α^0 [1/сек] | $1.667 \cdot 10^9$ | 10^4 | 10^4 | $2 \cdot 10^{11}$ | 10^{11} | 25 | 30 | 10^4 |
| E_α [Ккал/моль] | 32.3 | 7 | 7 | 28 | 28 | 7 | 7 | 7 |

б) Детерминистическое описание

В основе детерминистического описания эволюции решеточной системы лежат кластерные приближения ОКУ [18,19]. Простейшей точечной детерминистической моделью является *модель идеального слоя адсорбата*, в которой предполагается отсутствие латеральных взаимодействий в адсорбционном слое и равномерное распределение частиц по эквивалентным центрам адсорбции. В рамках идеальной модели на *однородной поверхности* ассоциативная термодесорбция из двухкомпонентного слоя (стадии 1-3) описывается решением задачи Коши для одного обыкновенного дифференциального уравнения вида:

$$d\theta_N^i/dt = -\xi_1 k_1 (\theta_N^i)^2 \quad (10)$$

с некоторым начальным условием $\theta_N^i(t^0)$. Здесь θ_N^i - концентрация атомарного азота на террасе; ξ_1 - параметр, равный числу узлов в первой координационной сфере каждого узла (для решетки L_{mp} $\xi_1=6$); k_1 - константа

скорости десорбции молекулы азота с террасы (стадия 1). Хорошо известно, что решение задачи (10) имеет единственный максимум, положение которого зависит от начального условия и скорости нагрева [20].

Рассмотрим модель моноатомных ступеней (рис.2б), $n \geq 4$. Разобьем множество адсорбционных центров на два непересекающихся подмножества $L_{mp}^*(z) = L_t(z) \cup L_z(z)$, где L_t - узлы на террасах, L_z - узлы на дефектах. Предположим, что состояние адсорбционного слоя на каждом из введенных подмножеств является идеальным. Включим в рассмотрение стадию десорбции со смешанных мест (5) и стадию обмена атомарным азотом между террасами и дефектами (6). При сделанных предположениях изменение состояния адсорбционного слоя на геометрически неоднородной поверхности описывается на основе системы двух ОДУ:

$$d\theta_N^1/dt = -\zeta_1 k_1 (\theta_N^1)^2 - \zeta_2 k_5 \theta_N^1 \theta_N^z + \zeta_2 [-k_{6+} \theta_N^1 (z - \theta_N^z) + k_6 \theta_N^z (1 - z - \theta_N^1 - \theta_0^1)], \quad (11)$$

$$d\theta_N^z/dt = -\zeta_3 k_4 (\theta_N^z)^2 - \zeta_2 k_5 \theta_N^1 \theta_N^z + \zeta_2 [k_{6+} \theta_N^1 (z - \theta_N^z) - k_6 \theta_N^z (1 - z - \theta_N^1 - \theta_0^1)].$$

Здесь θ_N^1 и θ_N^z - концентрации атомарного азота на террасах и дефектах; z - доля активных центров, принадлежащих дефектам с подповерхностным кислородом, $0 < z \leq 0.25$; $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ - параметры, определяемые геометрией поверхности, $\zeta_1 = (6-10z)/(1-z)^2$, $\zeta_2 = 4/(1-z)$, $\zeta_3 = 2/z$, k_4, k_5 - константы скоростей десорбции с дефектов и со смешанных мест; k_{6+}, k_6 - константы скоростей обмена частицами азота между террасами и дефектами. Отметим, что в указанном диапазоне изменения z параметры ζ_1 и ζ_2 слабо зависят от доли активных центров на дефектах и меняются от ≈ 6.02 (соответственно, 4.04) при $z=0.01$ до ≈ 6.22 (5.33) при $z=0.25$. Параметр ζ_3 обладает большей чувствительностью к z и изменяется от 200 при $z=0.01$ до 8 при $z=0.25$. Уравнения (11) описывают десорбцию молекулярного азота с террас $R_{tt} = \zeta_1 k_1 (\theta_N^1)^2$, с дефектов с внедренным кислородом $R_{zz} = \zeta_3 k_4 (\theta_N^z)^2$ и со смешанных мест $R_{tz} = \zeta_2 k_5 \theta_N^1 \theta_N^z$, а также переход атомов азота с террас на дефекты $R_{t \rightarrow z} = \zeta_2 k_{6+} \theta_N^1 (z - \theta_N^z)$ и обратно $R_{z \rightarrow t} = \zeta_2 k_6 \theta_N^z (1 - z - \theta_N^1 - \theta_0^1)$. Система ОДУ (11) дополняется начальными условиями $\theta_N^1(t^0), \theta_N^z(t^0), \theta_0^1(t^0)$.

Согласно экспериментальным данным суммарная поверхностная концентрация атомарного азота в начальный момент $\theta_N(t^0) = \theta_N^1(t^0) + \theta_N^z(t^0)$ не превосходит значения 0.25. Предположим, что до начала термодесорбционного эксперимента атомы азота распределены по поверхности равномерно, т.е. $\theta_N^1(t^0) = \theta_N(t^0)(1-z)$, $\theta_N^z(t^0) = \theta_N(t^0)z$, где $\theta_N(t^0) = 0.25$. Назовем этот набор начальных данных основным. Дополним его значениями концентрации атомарного кислорода на террасах $\theta_0^1(t^0) = 0.2$, начальной температуры поверхности $T^0 = 300K$ и скорости нагрева $b = 30K/сек$. Значения параметров скоростей поверхностных процессов из основного набора, используемые в детерминистических моделях, выделены жирным шрифтом в таблице 1. Значения параметров десорбции (стадии 1, 4, 5) соответствуют экспериментальным оценкам. Значения остальных констант были подобраны так, чтобы достичь наилучшего качественного соответствия экспериментальных и расчетных ТДС при разных значениях z .

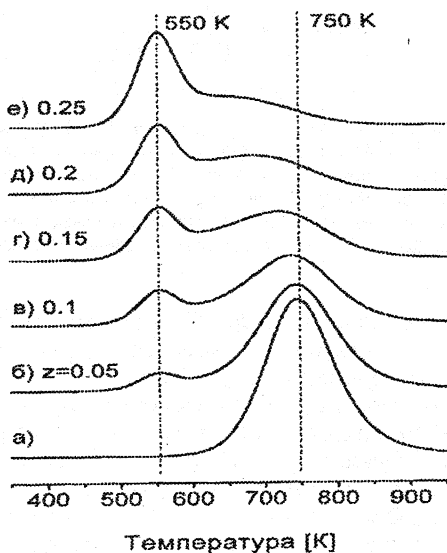
5. Результаты математического моделирования

а) Детерминистическая модель

Изучение поставленных задач (10), (11) проводилось численно с использованием метода Гира [21]. Главная цель исследований состояла в выяснении условий, при которых предложенные модели качественно описывают экспериментальные данные. Эта задача сводилась к подбору констант десорбции со смешанных мест и констант стадий обмена частицами азота между террасами и дефектами.

Исследования показали, что 1) в рамках предложенной модели геометрически неоднородной поверхности (11) можно адекватно описать экспериментальные данные, 2) для описания ТДС существенным фактором является предположение о малых скоростях обмена атомами азота между террасами и дефектами.

На рис.3 изображены ТДС молекулярного азота для разных значений



концентрации активных центров на дефектах с подповерхностным кислородом $z \neq 0$ (рис.3б-е) и термоспектр, рассчитанный по идеальной модели (10) (рис.3а). При наличии кислорода, внедренного в моноатомные ступени, ТДС имеют два максимума при $T_1 \approx 550-560K$ и $T_2 \approx 740-750K$, причем интенсивность низко-температурного максимума растет с увеличением концентрации подповерхностного кислорода z . Эта особенность расчетных ТДС соответствует данным натурального эксперимента.

Рис.3. ТДС азота, рассчитанные по детерминистическим моделям: а) модель идеального адсорбционного слоя на геометрически однородной поверхности (10), б)-е) модель моноатомных ступеней (11) при разных значениях z

На рис.4а показана структура ТДС при $z=0.15$. При низких температурах (до $600K$) заметный вклад в суммарную скорость десорбции R дает десорбция азота с дефектов R_z , при более высоких – с террас R_t . Десорбция азота со смешанных мест происходит достаточно интенсивно в течение всего эксперимента. До $450K$ концентрация атомарного азота на дефектах и террасах поддерживается постоянной. При $450 < T[K] < 550$ начинает расти скорость

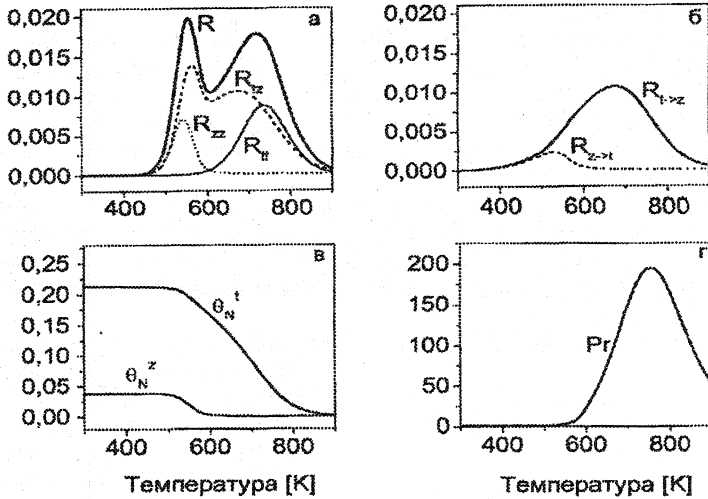
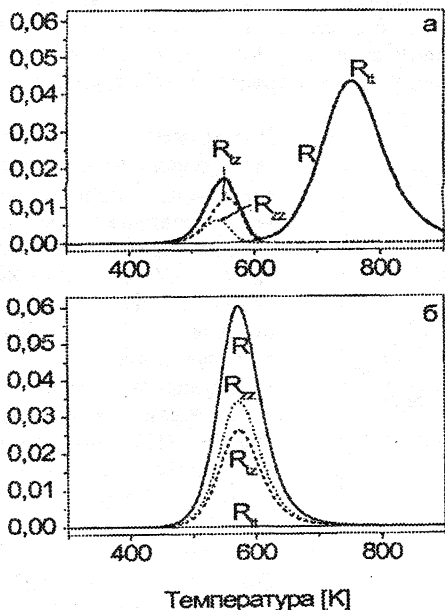


Рис.4. Структура ТДС азота (детерминистическая модель (11)) при $z=0.15$: а) скорость термодесорбции азота с дефектов R_{zz} (точечная линия), террас R_{tt} (сплошная тонкая линия), смешанных мест R_{tz} (пунктирная линия) и суммарная R (сплошная толстая линия), б) скорости притока атомов азота на дефекты с террас $R_{t \rightarrow z}$ (сплошная линия) и с дефектов на террасы $R_{z \rightarrow t}$ (пунктирная линия), в) изменение поверхностных концентраций азота на террасах и дефектах при нагревании, г) зависимость отношения скоростей обмена Pr от температуры

десорбции с дефектов R_{zz} и со смешанных мест R_{tz} . По мере повышения температуры до $600K$ концентрация азота на дефектах падает до нуля (рис.4в), а в суммарной скорости десорбции R возрастает доля R_{tz} . Приток атомов азота на дефекты с террас (стадия б+), несмотря на рост его скорости $R_{t \rightarrow z}$ (рис.4б), не приводит к заполнению дефектов атомами азота, а лишь обеспечивает десорбцию со смешанных мест. Начиная с $600K$, возрастает скорость десорбции с террас R_{tt} . До $740K$ доля R_{tz} в R остается преобладающей, но затем основной вклад начинает вносить R_{tt} . Отметим, что при высоких температурах десорбция со смешанных мест полностью определяется (лимитируется) стадией (б+), что видно при сопоставлении зависимостей $R_{tz}(T)$ и $R_{t \rightarrow z}(T)$, изображенных на рис.4а и 4б, при $T > 600K$. Обозначим соотношение скоростей обмена атомами азота между террасами и дефектами через $Pr = R_{t \rightarrow z} / R_{z \rightarrow t}$. Из рис.4г видна вторая особенность полученных результатов: в ходе термодесорбции $Pr \gg 1$, т.е. в приграничных областях наблюдается преимущественное перемещение частиц азота с террас на дефекты. Подчеркнем, что при $Pr \neq 1$ стадии обмена лимитируют процесс десорбции и влияют на характер термоспектров.

Для выяснения влияния стадии (б) на вид ТДС были проведены расчеты для разных значений констант, определяющих скорости $R_{t \rightarrow z}$ и $R_{z \rightarrow t}$. На рис.5а изображен ТДС для $z=0.15$ при предположении об отсутствии обмена.

Термоспектр имеет два ярко выраженных максимума и глубокий локальный минимум.



Первым десорбирует азот с дефектов и со смешанных мест, затем с террас. При возрастании z (и, соответственно, концентрации подповерхностного кислорода) наблюдается рост первого локального максимума и уменьшение второго, локальный минимум остается глубоким. Сравнение с рис.4а показывает, что добавление в кинетическую схему стадии обмена атомами азота между террасами и дефектами ведет к росту величины локального минимума и сглаживанию перехода от низкотемпературного локального максимума термоспектра к высокотемпературному.

Рис.5. Зависимость ТДС азота (детерминистическая модель (11)) от скоростей обмена при $z=0.15$: а) нет обмена, $k_{c+}^0=k_{c-}^0=0$, б) обмен с высокой скоростью, $k_{c+}^0=k_{c-}^0=10^5$ 1/сек, $Pr=1$

С другой стороны, при больших скоростях обмена с предэкспонентами $k_{c+}^0=k_{c-}^0=10^5$ 1/сек стадия (6+) уже не лимитирует подвод атомарного азота к дефектам. Термоспектр в этом случае имеет один низкотемпературный максимум (рис.5б), соответствующий десорбции с дефектов и со смешанных мест, $Pr=1$. При дальнейшем увеличении значений предэкспоненциальных факторов стадии (6) структура ТДС не изменяется. Результаты, приведенные на рис.3-5, получены при предположении о равномерном начальном распределении атомарного азота по активным центрам поверхности (*основной набор* начальных данных). Между тем при низкой скорости обмена начальное распределение азота может оказывать существенное влияние на форму ТДС. Предположим, что в начальный момент весь атомарный азот сосредоточен на террасах, т.е. $\theta_N^i(t^0)=\theta_N^l(t^0)=0.25$, $\theta_N^z(t^0)=0$. Соответствующий термоспектр приведен на рис.6а. Поскольку скорости обмена малы, атомы азота в ходе эксперимента остаются преимущественно на террасах. До $700K$ десорбция происходит в основном со смешанных мест, вклад десорбции с дефектов в суммарную скорость десорбции незначителен. Это приводит к сдвигу положения низкотемпературного максимума по сравнению с рис.4 в область более высоких температур, $T_T \approx 570K$, и к уменьшению его интенсивности. Положение локального минимума сохраняется, а увеличение его интенсивности объясняется большей концентрацией азота на террасах.

Высокотемпературный максимум смещается в область низких температур, $T_2 \approx 720\text{K}$. Рис.6б иллюстрирует противоположный случай. В начальный момент азотом заполнены все дефекты. ТДС в этом случае имеет ярко выраженный низкотемпературный максимум, описывающий интенсивную десорбцию с дефектов и со смешанных мест, и слабый высокотемпературный максимум.

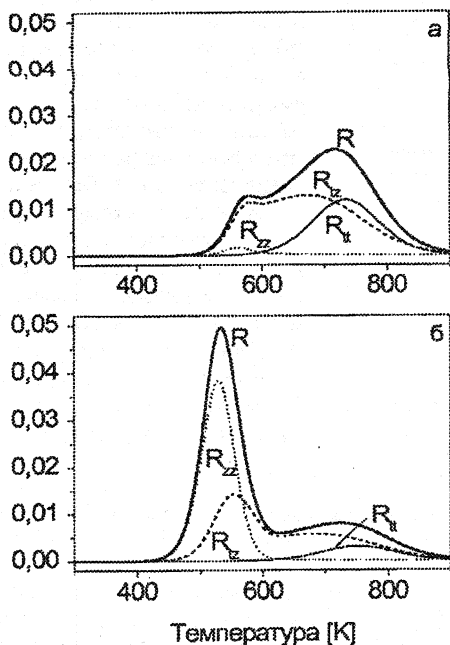


Рис.6. Зависимость формы термоспектра азота от начального распределения, модель (11), $z=0.15$: а) весь азот адсорбирован на террасах, $\theta_N^1(t^0)=0.25$, $\theta_N^2(t^0)=0$, б) все центры на дефектах заполнены азотом, $\theta_N^1(t^0)=0.1$, $\theta_N^2(t^0)=0.15$

Уменьшая скорость нагрева при любых фиксированных *ненулевых* скоростях обмена (в частности, при значениях параметров рис.4), теоретически можно получить термоспектр с единственным низкотемпературным максимумом. Например, при $b=2$ К/сек стадия (6+) уже не лимитирует десорбцию с дефектов, и рекомбинация атомарного азота, в отличие от рис.4, происходит по единственному низкотемпературному каналу. С другой стороны, проведя ряд вычислительных экспериментов для последовательности возрастающих значений b при фиксированных *ненулевых* скоростях стадии обмена (6), можно наблюдать при определенных условиях переход от ТДС с единственным низкотемпературным максимумом к ТДС с двумя максимумами: низко- и высокотемпературным. Таким образом, имея серию экспериментальных ТДС для разных скоростей нагрева, можно было бы численно оценить параметры стадии обмена атомарным азотом между террасами и дефектами.

Подчеркнем, что экспериментальные исследования проводились при достаточно высокой скорости нагрева образца, $b \geq 30$ К/сек. Расчеты показали, что детерминистическая модель термодесорбции молекулярного азота с поверхности иридиевой фольги (11) при предположении о низкой скорости обмена азотом между террасами и дефектами обладает большой чувствительностью к параметру b .

Наконец, проясним роль введенной в рассмотрение десорбции со смешанных мест (стадия 5). В приведенных выше результатах предполагалось, что $k_5^0 = 0.5k_4^0$, $E_5 = E_4$. Это означает, что сфера влияния атомов кислорода, проникших в подповерхностный слой, не ограничивается активными центрами непосредственно над ними, а охватывает более широкую область поверхности. Расчеты показали, что уменьшение предэкспоненциального фактора скорости десорбции азота со смешанных мест k_5^0 , а также отсутствие данной стадии не вносит принципиальных качественных изменений в суммарные ТДС, хотя и меняет структуру спектров. Для возникновения низкотемпературного канала десорбции равной интенсивности при меньшем значении k_5^0 требуется большая плотность геометрических дефектов поверхности.

б) Стохастическая модель

Основная цель моделирования с использованием метода Монте-Карло в данной работе состояла в исследовании влияния латеральных взаимодействий в адсорбционном слое и ограниченной подвижности адсорбированных частиц на температурную рекомбинацию атомарного азота как на геометрически однородной поверхности, так и на поверхности с дефектами.

Прежде всего убедимся в том, что детерминистическая модель (11) и стохастическая модель термодесорбции N_2 с геометрически неоднородной поверхности (стадии 1-7) при предположении о высоких скоростях миграции *не взаимодействующих частиц* (стадии 2,3,7) дают аналогичные результаты.

Рассмотрим фрагмент треугольной решетки $L_{mp}^*(0,1)$, состоящий из 8100 узлов ($N_1 = N_2 = 90$), 90% которых расположено на террасах и 10% на дефектах с подповерхностным кислородом, с периодическими граничными условиями. На рис.7 изображены ТДС азота, полученные при имитации элементарных стадий 1-7; значения параметров модели приведены в таблице 1. Суммарный спектр R имеет ярко выраженные низко- и высокотемпературный максимумы и локальный минимум и хорошо согласуется с термоспектром, полученным в рамках детерминистической модели (11) и изображенным на рис.3.

Перейдем к рассмотрению неидеального адсорбционного слоя, состоящего из *взаимодействующих частиц*.

Хорошо известно, что предположение о латеральных взаимодействиях в адсорбционном слое даже на *геометрически однородной поверхности* может внести качественные изменения в зависимости средних характеристик реакционной системы от внешних параметров и времени, полученные в рамках идеальной модели [8,9]. В частности, могут появиться дополнительные локальные максимумы и пологие участки термоспектров, обусловленные формированием и разрушением фрагментов упорядоченной фазы в адсорбционном слое.

Проведем исследование альтернативного механизма возникновения низкотемпературного канала термодесорбции N_2 , основанного на учете парных аддитивных латеральных взаимодействий адсорбированных частиц на геометрически однородной поверхности иридия, в соответствии с усеченной

кинетической схемой (1)-(3). Рассмотрим фрагмент треугольной решетки L_{mp} , состоящий из 8100 узлов, с периодическими граничными условиями.

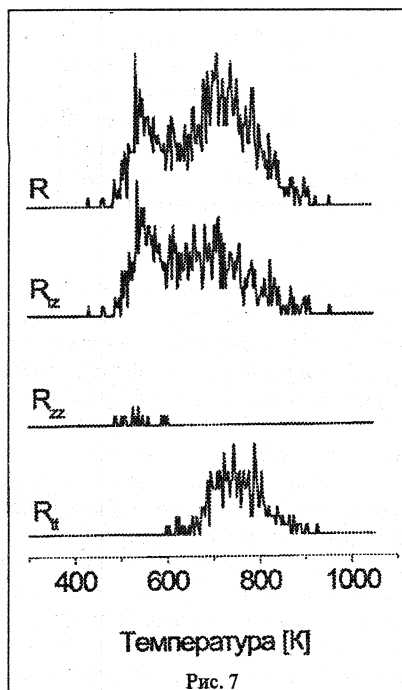


Рис. 7

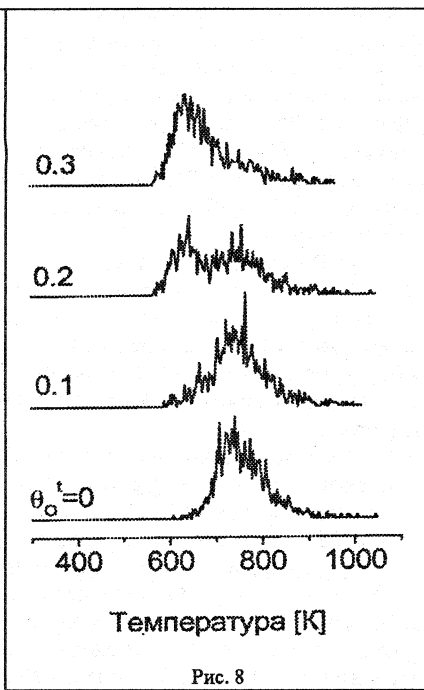


Рис. 8

Рис.7. Результаты стохастического моделирования термодесорбции N_2 на неоднородной поверхности при $z=0.1$; $\theta_N^1(t^0)=0.225$, $\theta_N^2(t^0)=0.025$, $\theta_O^1=0.2$, латеральные взаимодействия отсутствуют

Рис.8. Результаты стохастического моделирования термодесорбции азота на однородной поверхности при разных концентрациях поверхностного кислорода θ_O^1 ; $\theta_N^1(t^0)=0.25$; $\epsilon_{NN}^1=\epsilon_{NO}^1=\epsilon_{OO}^1=-1.6$ Ккал/моль, $\epsilon_{NN}^2=\epsilon_{NO}^2=\epsilon_{OO}^2=0.8$ Ккал/моль

В отличие от термоспектра для идеального слоя адсорбата (рис.3а), при отталкивании ближайших адсорбированных атомов азота и кислорода ($\epsilon_{NN}^1=\epsilon_{NO}^1=\epsilon_{OO}^1=-1.6$ Ккал/моль) и слабом притяжении атомов на расстоянии второго соседства ($\epsilon_{NN}^2=\epsilon_{NO}^2=\epsilon_{OO}^2=0.8$ Ккал/моль) на геометрически однородной поверхности может появиться дополнительный низкотемпературный канал десорбции N_2 (рис.8). Через ϵ_{AB}^1 (ϵ_{AB}^2) здесь обозначена энергия парного взаимодействия адсорбированных частиц A и B , являющихся ближайшими (вторыми) соседями. Знак минус соответствует отталкиванию. Появление низкотемпературного локального максимума ТДС в данном случае связано с формированием в адсорбционном слое фрагментов упорядоченной фазы, имеющих смешанный состав, т.е. состоящих из атомов азота и кислорода.

При выбранных значениях энергетических параметров парных взаимодействий в зависимости от суммарной концентрации адсорбированных частиц $\theta_{sum}^i(t) = \theta_N^i(t) + \theta_O^i(t)$ на поверхности может наблюдаться покрытие со сверхструктурой а) (1×1) при $\theta_{sum}^i \approx 1$, каждая адсорбированная частица имеет 6 первых соседей и 6 вторых соседей, б) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) * R30^\circ$ при $\theta_{sum}^i \approx 0.66$ (6 первых соседей), в) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при $\theta_{sum}^i \approx 0.33$ (6 вторых соседей) или покрытие, состоящее из фрагментов различных сверхструктур и изолированных частиц, не взаимодействующих с окружением [22].

Проследим динамику формирования и разрушения пространственного порядка в адсорбционном слое на примере ТДС азота при $\theta_O^i = 0.2$, $\theta_N^i(t^0) = 0.25$, изображенного на рис.8. Спектр имеет три локальных экстремума. Низкотемпературный максимум при $T \approx 620K$ характеризует главным образом десорбцию азота из доменов сверхструктуры (1×1) или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) * R30^\circ$ (рис.9а).

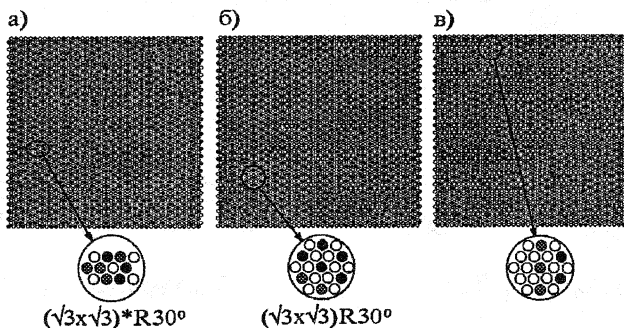


Рис.9. Мгновенные снимки микросостояния фрагмента решетки L_{Tp} ; $\theta_N^i(t^0) = 0.25$, $\theta_O^i = 0.2$; а) $T = 620K$, $\theta_N^i = 0.217$ б) $T = 690K$, $\theta_N^i = 0.136$, в) $T = 750K$, $\theta_N^i = 0.079$. Обозначения: ■ - N^i , ○ - $(*)^i$, серый круг - O^i

Десорбция стимулируется отталкиванием ближайших соседей. Отметим, что при использованных значениях энергетических параметров латерального взаимодействия и равных скоростях миграции атомов азота и кислорода положение низкотемпературного максимума термоспектра не чувствительно к концентрации адсорбированного кислорода. Эта особенность расчетных ТДС соответствует экспериментальным данным. Численные исследования показали, что изменение соотношения параметров миграции адатомов азота и кислорода и/или значений энергетических параметров парного взаимодействия может привести к исчезновению низкотемпературного максимума либо к повышению его чувствительности к концентрации поверхностного кислорода. В последнем случае с ростом θ_O^i наблюдается сдвиг низкотемпературного максимума в область меньших температур, что противоречит экспериментальным данным. Локальный минимум при $T \approx 690K$ соответствует формированию в адсорбционном слое близкого к идеальному покрытия со сверхструктурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (рис.9б). С ростом температуры влияние латеральных взаимодействий на скорости

поверхностных процессов ослабевает, что приводит к распаду доменов сверхструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ за счет процессов десорбции и миграции (рис.9в). Разрушение фрагментов сверхструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ описывается высокотемпературной частью спектра ($T > 690\text{K}$) с максимумом при 750K .

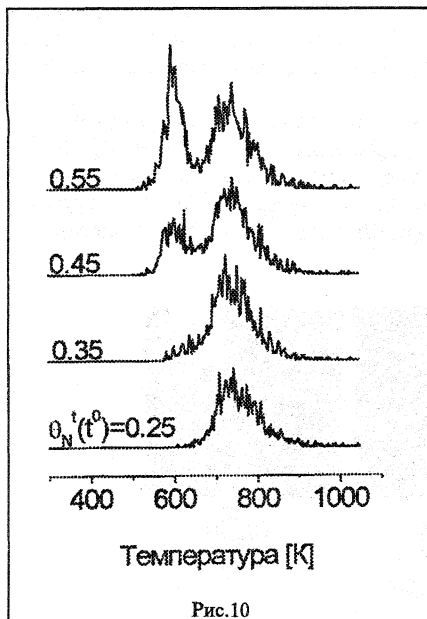


Рис.10

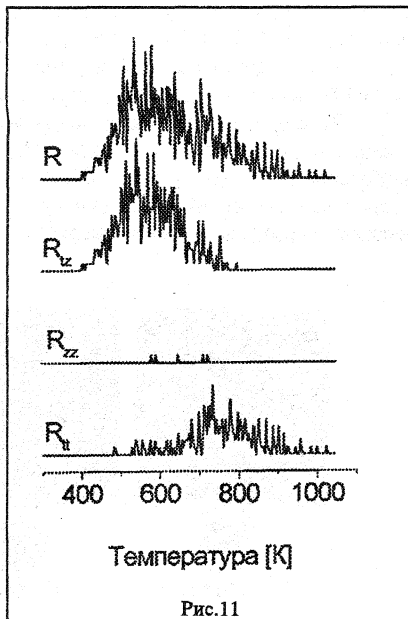


Рис.11

Рис.10. Результаты стохастического моделирования термодесорбции N_2 на однородной поверхности при разных начальных концентрациях $\theta_N^i(t^0)$; $\theta_O^i=0$, $\epsilon_{NN}^1=-1.6$ Ккал/моль, $\epsilon_{NN}^2=0.8$ Ккал/моль

Рис.11. Результаты стохастического моделирования термодесорбции N_2 на неоднородной поверхности при $z=0.1$; $\theta_N^i(t^0)=0.225$, $\theta_N^2(t^0)=0.025$, $\theta_O^i=0.2$; $\epsilon_{NN}^1=\epsilon_{NO}^1=\epsilon_{OO}^1=-1.6$ Ккал/моль, $\epsilon_{NN}^2=\epsilon_{NO}^2=\epsilon_{OO}^2=0.8$ Ккал/моль

Появление низкотемпературного канала ассоциативной десорбции на геометрически однородной поверхности наблюдается не только в смешанном, но и в однородном адсорбционном слое, состоящем из взаимодействующих подвижных частиц одного вида (рис.10). Интенсивность локального максимума определяется начальной концентрацией адсорбированных частиц. Добавление в адсорбционный слой частиц второго вида (атомов кислорода), не взаимодействующих с частицами первого вида (атомами азота), не приводит к заметным изменениям ТДС по сравнению с рис.10, поэтому механизм расщепления термоспектров N_2 , основанный исключительно на взаимодействии адсорбированных атомов азота, был отклонен авторами работы как противоречащий экспериментальным данным.

Вернемся к рассмотрению каталитической поверхности с геометрическими дефектами. На рис.11 изображены ТДС N_2 при $z=0.1$ и следующих значениях энергетических параметров латерального

взаимодействия: $\varepsilon_{NN}^1 = \varepsilon_{NO}^1 = \varepsilon_{OO}^1 = -1.6$ Ккал/моль, $\varepsilon_{NN}^2 = \varepsilon_{NO}^2 = \varepsilon_{OO}^2 = 0.8$ Ккал/моль. Локальный минимум и высокотемпературный максимум термоспектра под влиянием поверхностных фазовых переходов преобразовались в высокотемпературное плечо.

В заключение раздела отметим многообразие проявлений совместного влияния латеральных взаимодействий и ограниченной подвижности адсорбированных частиц на результаты численного исследования рекомбинационной десорбции азота и его взаимодействия с кислородом на геометрически неоднородной поверхности. Одним из наиболее интересных результатов стохастического моделирования, оставшимся за рамками настоящей публикации, авторы считают появление высокотемпературного максимума ТДС при высоких скоростях обмена азотом между террасами и дефектами вследствие блокировки атомарного азота на террасах малоподвижным кислородом.

6. Заключение

В данной работе предложены и исследованы физико-химические и математические модели рекомбинации атомарного азота в присутствии адсорбированного кислорода с поверхности иридиевой фольги и грани Ir(111).

Показано, что влияние атомарного кислорода на термоспектры N_2 , наблюдаемое в лабораторном эксперименте, может быть успешно воспроизведено в рамках двух моделей: 1) новой модели идеального адсорбционного слоя на каждой из подобластей геометрически неоднородной поверхности и 2) модели неидеального слоя адсорбата, состоящего из взаимодействующих частиц, как на геометрически неоднородной поверхности, так и на геометрически однородной.

Поскольку в последнем случае качественное соответствие результатов моделирования экспериментальным данным наблюдается при специфическом выборе значений параметров взаимодействия и скоростей миграции, изучение механизма возникновения низкотемпературного канала десорбции N_2 на иридиевой фольге вследствие латеральных взаимодействий в адсорбционном слое на геометрически однородной поверхности, на наш взгляд, представляет исключительно теоретический интерес.

Авторы благодарят чл.-корр. РАН М.Г.Слинько за внимание к работе и полезные замечания, А.И.Боронина (Институт Катализа им. Г.К.Борескова СО РАН) за предоставленные экспериментальные материалы и Н.В.Пескова (МГУ им. М.В.Ломоносова) за активное участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты № 97-01-01-01093 и №00-01-01-00587).

Литература

1. Г.К.Боресков. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986, 304 с.
2. В.П.Жданов. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. – Новосибирск: Наука, 1988, 320 с.

3. P.A.Zhdan, G.K.Boreskov, A.I.Boronin, A.P.Scheppelin, W.F.Egelhoff, Jr. and W.H.Weinberg. Nitric oxide adsorption and decomposition on the (111) and (110) surfaces of iridium // *J. Catal.*, 60 (1979), p.93.
4. А.И.Боронин, П.А.Ждан. Адсорбция и электронное состояние CO, NO, O₂ на Pt и Ir: исследование методами фотоэлектронной спектроскопии и термодесорбции // *Изв. АН СССР, сер.Физ.*, 46 (1982), с.1247.
5. А.И.Боронин. Исследование механизмов каталитического окисления окиси углерода кислородом и окисью азота на иридии и платине методами фотоэлектронной спектроскопии и термодесорбции / Дисс. на соиск. уч. ст. к.хим.н., Новосибирск, 1983.
6. D.E.Ibbotson, T.S.Wittrig, W.H.Weinberg. The chemisorption and decomposition of NO on the (110) surface of iridium // *Surf. Sci.*, 110(1981), p.294.
7. А.В.Мышляцев, Г.С.Яблонский. Кинетические модели поверхностных реакций с фазовыми превращениями адсорбированного слоя / В сб. научных трудов "Механизмы адсорбции и катализа", Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 1989, 180 с.
8. А.Г.Макеев, Н.Л.Семендяева. Сравнение стохастического и детерминистического подходов к моделированию процесса мономолекулярной термодесорбции // *Матем. Моделирование*, 7(1995), №3, с.29.
9. A.G.Makeev, M.M.Slinko. Mathematical modelling of the peculiarities of NO decomposition on Rh(111) // *Surf. Sci.*, 359(1996), p.L467.
10. А.А.Самарский, М.Г.Слинько. Математические модели гетерогенных каталитических реакций и процессов // *Известия РАН, Серия Химическая*, 10(1998), с.1895.
11. М.Ю.Смирнов, В.В.Городецкий. Исследование реакций NO+H₂ и NH₃+O₂ на Pt(111) методами спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения и термодесорбции / В сб. научных трудов "Механизмы адсорбции и катализа", Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 1989, 180 с.
12. J.C.L.Cornish, N.R.Avery. Adsorption of N₂, O₂, N₂O and NO on Ir(111) by EELS and TPD // *Surf. Sci.*, 235(1990), p209.
13. А.И.Боронин, В.И.Елохин. Dynamics of surface processes over iridium in carbon monoxide oxidation reaction // *Proceedings of the First Soviet-Chinese Seminar on Catalysis*, June 1990, Novosibirsk, USSR.
14. D.N.Belton, C.L.DrMaggio, K.Y.Simon Ng. Reaction of coadsorbed nitric oxide and nitric atoms on Rh(111) // *J. of Catal.*, 144(1993), p.273.
15. В.И.Савченко. Термодесорбция с дискретно-неоднородной поверхности // *Кинетика и Катализ*, 35(1994), №3, с.349.
16. Методы Монте-Карло в статистической физике / Ред. К.Биндер - М: Мир, 1982, 400 с.
17. Г.Эйринг, С.Г.Лин, С.М.Лин. Основы химической кинетики. - М: Мир, 1983, 528 с.
18. Ю.К.Товбин. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. - М.: Наука, 1990, 288 с.
19. Г.Г.Еленин. Математическое моделирование гетерогенных каталитических реакций на гранях монокристаллов благородных металлов. Часть I. Сверхструктуры и фазовые переходы // *Росс. Хим. Журнал*, 1996, т.XL, №2, стр.19.
20. P.A.Redhead. Thermal desorption of gases // *Vacuum*, 12(1962), №4, p.203.
21. C.W.Gear. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. - Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, chapter 9, 1971.
22. М.Робертс, Ч.Макки. Химия поверхности раздела металл-газ. - М.: Мир, 1981, 539 с.