

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Миронович Мриглод
Ірина Степанівна Бзовська

ВРАХУВАННЯ ДОМШОК У ҐРАТКОВИХ МОДЕЛЯХ КАТАЛІТИЧНОГО
ОКИСЛЕННЯ СО: АНАЛІЗ ОСНОВНОГО СТАНУ

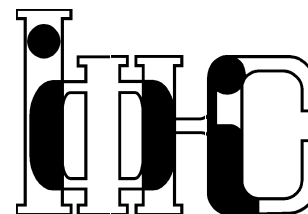
Роботу отримано 25 грудня 2007 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної
теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-07-23U

Мриглод І.М., Бзовська І.С.

ВРАХУВАННЯ ДОМШОК У ҐРАТКОВИХ МОДЕЛЯХ
КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСЛЕННЯ СО: АНАЛІЗ ОСНОВНОГО
СТАНУ

ЛЬВІВ

УДК: 538.9

PACS: 05.50.+q, 82.65.+r

Врахування домішок у ґраткових моделях каталітичного окислення CO: аналіз основного стану

Мриглод І.М., Бзовська І.С.

Анотація. В рамках ґраткових моделей досліджується основний стан каталітичної реакції окислення монооксиду вуглецю із врахуванням присутності неактивних домішок та взаємодій на поверхні між найближчими сусідами. Наведено приклади фазових діаграм основного стану для моделей без взаємодій домішка-домішка та у випадку їх врахування. Знайдено умови існування неоднорідних областей залежно від значень параметрів взаємодії.

Effect of impurities in lattice models of catalytic CO oxidation: the ground state analysis

Mryglod I.M., Bzovska I.S.

Abstract. On the basis of simple lattice models the ground state of catalytic reaction of CO oxidation is investigated by incorporating the effect of inactive impurities and the nearest-neighbor interactions on a catalyst surface. Examples of a few ground-state phase diagrams for two lattice models, describing the cases of zero and nonzero impurity-impurity interactions, are considered. Nonuniform phases are obtained and the conditions of their existence are established in dependence on the interaction parameters.

1. Вступ

Основною передумовою для мікроскопічного розуміння механізмів гетерогенного каталізу є визначення складу, типу впорядкування і геометрії каталітичної поверхні, а також механізмів перебігу різноманітних хімічних реакцій, що відбуваються при умовах, близьких до реальних. На жаль, більшість експериментальних методик із дослідження поверхні є складними, коли мова іде про тиски і температури, які використовуються у каталізі. Тому вирішувати, які з елементарних процесів (дисоціація, дифузія, хімічні реакції) є важливими на каталітичній поверхні, часто доводиться на основі інтуїції та експериментальних даних, отриманих в умовах ультрависокого вакууму (UHV). Потреба в достовірному переході від UHV до “реального життя” залишається чи не головною проблемою у сучасній фізиці поверхні.

Однією з найбільш інтенсивно досліджуваних каталітичних систем і при UHV умовах на простих кристалічних поверхнях, і при атмосферному тиску на каталізаторах з підкладкою є окислення CO на поверхні Pt [1–8]. В основу теоретичних досліджень цієї реакції покладають модель ZGB [9]. У цій роботі ми розглянемо узагальнення моделі на випадок врахування присутності неактивних домішок і взаємодій на поверхні та проаналізуємо поверхневі структури з найнижчою енергією. У попередній нашій роботі [10] досліджувались основні стани неповної моделі трисортного ґраткового газу на квадратній ґратці зі взаємодією найближчих сусідів, у якій, окрім частинок чадного газу і кисню, розглядалися ще частинки домішки. Така модель відповідає частковому випадку із нульовим (невизначеним) хімічним потенціалом домішки. При цьому конфігурації, що описують структурне впорядкування вакансій (*) та домішок (d), залишалися визначеними неоднозначно. Тобто, парні конфігурації на зв'язку *-*, *-d та d-d мали однакові (нульові) енергії і їх важко розрізнити в рамках неповної моделі. Тому в цій роботі розглядаються більш загальні моделі, що враховують відмінний від нуля хімпотенціал домішки (I модель) та парні взаємодії домішка-домішка (II модель).

2. Модель I

Будемо розглядати двовимірну ґраткову модель каталітичної реакції окислення CO із врахуванням неактивних домішок на поверхні.

Гамільтоніан системи має вигляд:

$$\begin{aligned}
H^* &= -\mu_1 \sum_i n_i^1 - \mu_2 \sum_i n_i^2 - \mu_3 \sum_i n_i^3 + w_1^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^1 \\
&+ w_2^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^2 + \varepsilon_{12}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^2 + \varepsilon_{13}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^3 \\
&+ \varepsilon_{23}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^3,
\end{aligned} \tag{1}$$

де μ_1 , μ_2 і μ_3 – хімічні потенціали адсорбованих СО, О та домішки відповідно, w_1^* , w_2^* , ε_{12}^* , ε_{13}^* і ε_{23}^* – енергії взаємодії між найближчими сусідами СО-СО, О-О, СО-О, домішка-СО та домішка-О відповідно. n_i^1 – число заповнення i -того вузла для адсорбованої молекули СО, n_i^2 – для адсорбованого кисню і n_i^3 – для домішки. $n_i^l = [0, 1]$. При цьому повинна виконуватись умова: $n_i^1 + n_i^2 + n_i^3 \leq 1$, а $\sum_{\langle ij \rangle}$ – це сума

по сусідніх вузлах на гіперкубічній ґратці.

Скористаємось методом, запропонованим в роботі [11]. Схема працює, коли є можливим запис гамільтоніана у формі суми по зв'язках між найближчими сусідами на ґратці. Варто зауважити, що цей метод дає змогу побудувати діаграми основного стану лише для так званих “двоатомних” або нефрустрованих ґраток.

Перепишемо гамільтоніан (1) у формі суми по зв'язках між найближчими сусідами на ґратці. Розглядаємо гіперкубічну ґратку з однаковою кількістю $z=2d$ зв'язків навколо кожного вузла. Замість гамільтоніана H^* для квадратної ґратки з $d=2$ отримуємо гамільтоніан $H = 4H^*$:

$$\begin{aligned}
H &= -\mu_1 \sum_{\langle ij \rangle} (n_i^1 + n_j^1) - \mu_2 \sum_{\langle ij \rangle} (n_i^2 + n_j^2) - \mu_3 \sum_{\langle ij \rangle} (n_i^3 + n_j^3) \\
&+ w_1 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^1 + w_2 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^2 + \varepsilon_{12} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^2 + \varepsilon_{13} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^3 \\
&+ \varepsilon_{23} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^3,
\end{aligned} \tag{2}$$

де введено позначення $w_1 = 4w_1^*$, $w_2 = 4w_2^*$ і $\varepsilon_{12} = 4\varepsilon_{12}^*$, $\varepsilon_{13} = 4\varepsilon_{13}^*$ і $\varepsilon_{23} = 4\varepsilon_{23}^*$, а сумування ведеться за усіма можливими зв'язками між найближчими сусідами. Очевидно, що діаграми основного стану є еквівалентні для обох гамільтоніанів.

Дивимось далі на всі можливі стани на окремому зв'язку і запишемо для них відповідні енергії (Табл. 1). Для кожного двовузлового

блоку розв'язуємо систему нерівностей, отриманих з умови мінімуму енергії на зв'язку. Розглядаючи всі можливі варіанти вибору параметрів взаємодії, знаходимо при цьому умови існування відповідної конфігурації з мінімальною енергією на зв'язку. Результати такого аналізу приведені в Табл. 2.

Табл. 1. Двовузлові блоки і їх відповідні енергії

Блок	Енергія
-	0
*-CO	$-\mu_1$
*-O	$-\mu_2$
d-d	$-2\mu_3$
*-d	$-\mu_3$
d-CO	$-\mu_1 - \mu_3 + \varepsilon_{13}$
d-O	$-\mu_2 - \mu_3 + \varepsilon_{23}$
CO-CO	$-2\mu_1 + w_1$
O-O	$-2\mu_2 + w_2$
CO-O	$-\mu_1 - \mu_2 + \varepsilon_{12}$

Табл. 2. Умови існування областей

Блок	Умова
-	$\mu_3 < 0$
*-CO	$w_1 > 0, \quad \varepsilon_{13} > \mu_3, \quad \mu_3 < w_1, \quad \mu_3 < w_1/2$
*-O	$w_2 > 0, \quad \varepsilon_{23} > \mu_3, \quad \mu_3 < w_2, \quad \mu_3 < w_2/2$
d-d	$\mu_3 > 0$
*-d	не існує
d-CO	$\varepsilon_{13} < \mu_3, \quad \varepsilon_{13} < w_1/2 + \mu_3, \quad \varepsilon_{13} < w_1/2, \quad \varepsilon_{13} < (w_1 + \mu_3)/2$
d-O	$\varepsilon_{23} < \mu_3, \quad \varepsilon_{23} < w_2/2 + \mu_3, \quad \varepsilon_{23} < w_2/2, \quad \varepsilon_{23} < (w_2 + \mu_3)/2$
CO-CO	завжди
O-O	завжди
CO-O	$\varepsilon_{12} < (w_1 + w_2)/2$

На основі отриманих результатів маємо змогу побудувати діаграми основного стану в площині (μ_1, μ_2) . Область СО-О, у якій проходить реакція окислення монооксиду вуглецю, існує при умові $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$. При $\varepsilon_{12} > \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$, $w_1 < 0$, $w_2 < 0$, $\varepsilon_{13} > \mu_3$,

$\varepsilon_{23} > \mu_3$, $\mu_3 < 0$ існують лише однорідні області *-*, CO-CO, O-O. Якщо ж $\mu_3 > 0$, то на поверхні існуватиме область d-d замість області з вакантними вузлами *-*. Приклади фазових діаграм основного стану для моделі I зображені на Рис. 1.

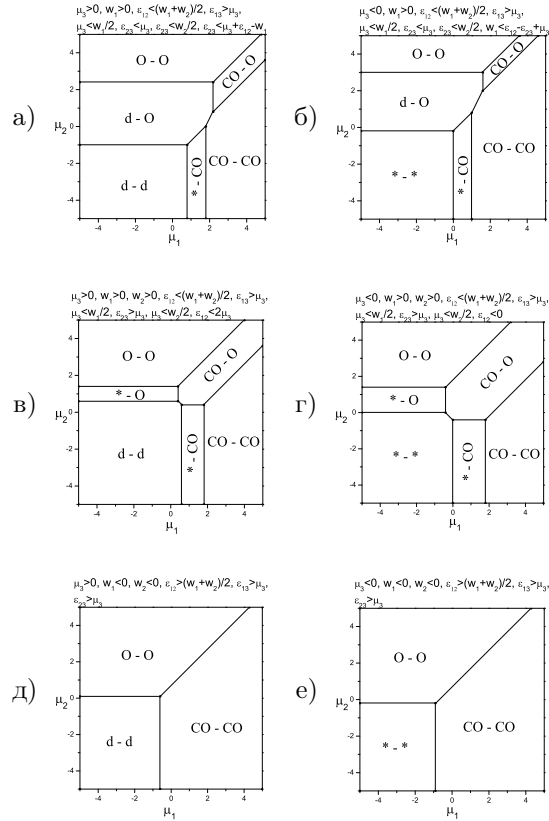


Рис. 1. Приклади фазових діаграм основного стану для моделі I. Параметри подані в ккал/моль. (а) $w_1 = 1.8$, $w_2 = 0.6$, $\varepsilon_{12} = 0.4$, $\varepsilon_{13} = 2.1$, $\varepsilon_{23} = -1.4$, $\mu_3 = 0.4$; (б) $w_1 = 1.0$, $w_2 = 2.8$, $\varepsilon_{12} = 1.4$, $\varepsilon_{13} = 0.5$, $\varepsilon_{23} = -0.5$, $\mu_3 = -0.3$; (в) $w_1 = 1.8$, $w_2 = 1.4$, $\varepsilon_{12} = 0.4$, $\varepsilon_{13} = 0.5$, $\varepsilon_{23} = 0.8$, $\mu_3 = 0.3$; (г) $w_1 = 1.8$, $w_2 = 1.4$, $\varepsilon_{12} = -0.4$, $\varepsilon_{13} = 0.5$, $\varepsilon_{23} = 0.8$, $\mu_3 = -0.3$; (д) $w_1 = -1.8$, $w_2 = -0.4$, $\varepsilon_{12} = 0.1$, $\varepsilon_{13} = 0.9$, $\varepsilon_{23} = 0.8$, $\mu_3 = 0.3$; (е) $w_1 = -1.8$, $w_2 = -0.4$, $\varepsilon_{12} = 0.1$, $\varepsilon_{13} = 0.9$, $\varepsilon_{23} = 0.8$, $\mu_3 = 0.3$.

Як бачимо, узагальнення моделі [10] на випадок врахування ненульового хімічного потенціалу домішки частково знімає виродження по енергії. Стає можливим знайти умови існування областей d-d та *-* і, відповідно, розмежувати їх на фазових діаграмах, що і було зроблено в цій роботі. Проте, залишається ще область *-d, яка у випадку моделі I не існує взагалі. Тому для більш глибокого вивчення цього питання слід врахувати ще взаємодію між найближчими сусідами домішка-домішка. Це є предметом розгляду в наступному розділі.

3. Модель II

Отже, розглянемо граткову модель реакції каталітичного окислення монооксиду вуглецю із врахуванням взаємодій домішка-домішка з потенціалом w_3 . Гамільтоніан такої системи запишеться тепер у вигляді

$$\begin{aligned}
 H^* = & -\mu_1 \sum_i n_i^1 - \mu_2 \sum_i n_i^2 - \mu_3 \sum_i n_i^3 + w_1^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^1 \\
 & + w_2^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^2 + w_3^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^3 n_j^3 + \varepsilon_{12}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^2 \\
 & + \varepsilon_{13}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^3 + \varepsilon_{23}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^3
 \end{aligned} \quad (3)$$

або ж у формі

$$\begin{aligned}
 H = & -\mu_1 \sum_{\langle ij \rangle} (n_i^1 + n_j^1) - \mu_2 \sum_{\langle ij \rangle} (n_i^2 + n_j^2) + w_1 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^1 \\
 & + w_2 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^2 + w_3 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^3 n_j^3 + \varepsilon_{12} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^2 \\
 & + \varepsilon_{13} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^3 + \varepsilon_{23} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^3,
 \end{aligned} \quad (4)$$

де сумування здійснюється уже по зв'язках між найближчими сусідами на гратці і введено позначення $w_3 = 4w_3^*$.

Подібно до попереднього випадку, шукаємо енергії усіх можливих конфігурацій двовузлових блоків (Табл. 3) і умови їх існування (Табл. 4).

Будуємо діаграми основного стану в площині (μ_1, μ_2) . Однорідні області CO-CO і O-O, як і в попередньому випадку, існують завжди,

Табл. 3. Двовузлові блоки і їх відповідні енергії

Блок	Енергія
_	0
*-CO	$-\mu_1$
*-O	$-\mu_2$
d-d	$-2\mu_3 + w_3$
*-d	$-\mu_3$
d-CO	$-\mu_1 - \mu_3 + \varepsilon_{13}$
d-O	$-\mu_2 - \mu_3 + \varepsilon_{23}$
CO-CO	$-2\mu_1 + w_1$
O-O	$-2\mu_2 + w_2$
CO-O	$-\mu_1 - \mu_2 + \varepsilon_{12}$

Табл. 4. Умови існування областей

Блок	Умова
_	$\mu_3 < 0, \mu_3 < w_3/2$
*-CO	$w_1 > 0, \varepsilon_{13} > \mu_3, \mu_3 < w_1, \mu_3 < (w_1 + w_3)/2$
*-O	$w_2 > 0, \varepsilon_{23} > \mu_3, \mu_3 < w_2, \mu_3 < (w_2 + w_3)/2$
d-d	$\mu_3 > w_3, \mu_3 > w_3/2$
*-d	$\mu_3 > 0, \mu_3 < w_3$
d-CO	$\varepsilon_{13} < \mu_3, \varepsilon_{13} < w_1/2 + \mu_3, \varepsilon_{13} < (w_1 + w_3)/2, \varepsilon_{13} < (w_1 + \mu_3)/2$
d-O	$\varepsilon_{23} < \mu_3, \varepsilon_{23} < w_2/2 + \mu_3, \varepsilon_{23} < (w_2 + w_3)/2, \varepsilon_{23} < (w_2 + \mu_3)/2$
CO-CO	завжди
O-O	завжди
CO-O	$\varepsilon_{12} < (w_1 + w_2)/2$

область CO-O, у якій проходить реакція окислення монооксиду вуглецю, існує при тій же умові $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$. Однак, відмінності від випадку моделі I виникають при аналізі конфігурацій *_*, d-d і *-d, що реалізуються тепер залежно від значень хімпотенціалу домішки μ_3 та потенціалу взаємодії домішка-домішка w_3 . Зокрема, область *-d існує при умові $0 < \mu_3 < w_3$, тобто лише за умови, коли взаємодія домішка-домішка є відштовхувальною.

Приклади фазових діаграм основного стану для моделі II приведені на Рис. 2.

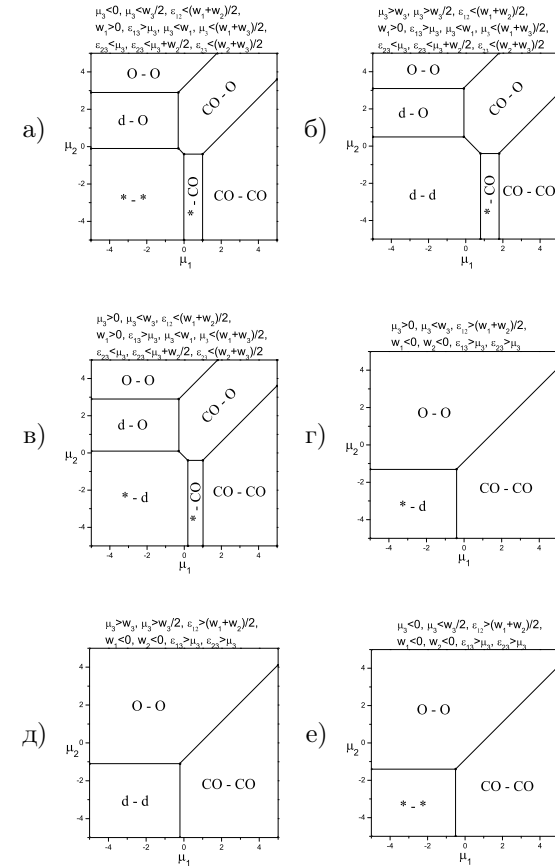


Рис. 2. Приклади фазових діаграм основного стану для моделі II. Параметри подані в ккал/моль. (а) $w_1 = 1.0, w_2 = 2.8, w_3 = 0.4, \varepsilon_{12} = -0.4, \varepsilon_{13} = 0.5, \varepsilon_{23} = -0.3, \mu_3 = -0.2$; (б) $w_1 = 1.8, w_2 = 2.8, w_3 = 0.4, \varepsilon_{12} = -0.4, \varepsilon_{13} = 2.0, \varepsilon_{23} = 0.3, \mu_3 = 0.6$; (в) $w_1 = 1.0, w_2 = 2.8, w_3 = 0.4, \varepsilon_{12} = -0.4, \varepsilon_{13} = 0.5, \varepsilon_{23} = 0.1, \mu_3 = 0.2$; (г) $w_1 = -1.0, w_2 = -2.8, w_3 = 0.4, \varepsilon_{12} = -0.4, \varepsilon_{13} = 0.5, \varepsilon_{23} = 0.4, \mu_3 = 0.2$; (д) $w_1 = -1.0, w_2 = -2.8, w_3 = -0.2, \varepsilon_{12} = -0.4, \varepsilon_{13} = 0.5, \varepsilon_{23} = 0.4, \mu_3 = 0.2$; (е) $w_1 = -1.0, w_2 = -2.8, w_3 = 0.2, \varepsilon_{12} = -0.4, \varepsilon_{13} = 0.5, \varepsilon_{23} = 0.4, \mu_3 = -0.2$.

4. Висновки

Отже, використовуючи метод, запропонований в роботі [11], ми побудували діаграми основного стану для двох ґраткових моделей реакції каталітичного окислення СО із врахуванням присутності неактивних домішок та взаємодій на поверхні між найближчими сусідами. В моделі I було враховано випадок ненульового хімічного потенціалу домішки, що важливо для опису ситуації із рівноважними хімічно-неактивними домішками, на концентрацію яких можна впливати. Проте, таке узагальнення дозволило зняти виродження по енергії лише частково, тобто стало можливим знайти умови існування областей d-d та $^*^*$ і, відповідно, розмежувати їх на фазових діаграмах, що і було зроблено. Однак, залишалось відкритим у цій моделі питання про область $^*^*$ -d, яка в цій моделі не існує взагалі. Тому нами було враховано ще й взаємодію між найближчими сусідами домішка-домішка у моделі II. У цьому випадку виродження знімається повністю – всі конфігурації $^*^*$, d-d і $^*^*$ -d спостерігаються на фазовій діаграмі, а їх границі залежать від значень хімпотенціалу домішки μ_3 та потенціалу взаємодії w_3 . Зокрема, область $^*^*$ -d існує при умові $0 < \mu_3 < w_3$, тобто лише за умови, коли взаємодія домішка-домішка є відштовхувальною. Неоднорідна область СО-О, у якій проходить реакція окислення монооксиду вуглецю, існує в моделі II за тих же умов $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$, що і у випадку моделі I. Слід зауважити при цьому, що за такої ж умови реалізується фаза СО-О і у випадку неповної моделі, яка була предметом детального розгляду у роботі [10].

Отримані результати із врахуванням умов хімічної рівноваги між поверхнею та газовою фазою дозволяють оцінити область тисків та температур [7] у газовій фазі, де такий аналіз є придатним.

Подяка Автори висловлюють щире подяку Дубленичу Ю.І. за цінні поради та наукові дискусії під час виконання цієї роботи.

Література

1. Cisternas Y., Holmes Ph., Kevrekidis I.G., Li X., J. Chem. Phys. **118**, 3312 (2003).
2. Grandi B.C.S. and Figueiredo W., Phys. Rev. E **65**, 036135 (2002).
3. Nekhamkina O., Digilov R., Sheintuch M., J. Chem. Phys. **119**, 2322 (2003).
4. Chavez F., Vicente L., Perera A., J. Chem. Phys. **113**, 10353 (2000).

5. Pavlenko N., Kostrobij P.P., Suchorski Yu., Imbihl R., Surf. Sci. **489**, 29 (2001).
6. Kostrobii P.P., Tokarchuk M.V., Alekseyev V.I., Phys. and Chem. of Solid State **7**, No. 1, 25 (2006).
7. Reuter K., Scheffler M., Phys. Rev. Lett. **90**, 046103 (2003).
8. Мриглод І.М., Бзовська І.С., Укр. фіз. журн. **52**, No. 5, 468 (2007).
9. Ziff R.M., Gulari E., Barshad Y., Phys. Rev. Lett. **56**, 2553 (1986).
10. Mryglod I.M., Bzovska I.S., Condens. Matter Phys. **10**, No. 2(50), 165 (2007).
11. Dublenych Yu.I., Phys. Rev. B **71**, 012411 (2005).