

УДК 541.128.13

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В НАНОЧАСТИЦАХ

П. А. Чернавский, А. Н. Кузьмичев

(кафедра физической химии; e-mail: chern@kinet.kge.msu.ru)

Для решения задач топохимической кинетики впервые применен модельный подход, основанный на стохастической природе топохимических реакций. Такой подход позволяет избежать многих трудностей, связанных с невозможностью аналитического решения кинетических задач топохимических процессов. В рамках предложенного подхода исследованы некоторые размерные зависимости, которые не могут быть получены аналитически. В частности, показано, что скорость реакции экспоненциально убывает с увеличением размера частицы. Время достижения максимальной скорости растет как $\ln n$, где n – размер частицы. При высоких значениях константы скорости зародышеобразования кинетика зародышеобразования с хорошей точностью описывается экспоненциальным законом. По мере уменьшения константы скорости наблюдается сильное отклонение от экспоненциального закона.

Для подавляющего большинства гетерогенных химических процессов с участием твердых фаз скорость реакции определяется диффузией в твердом теле. Это, однако, справедливо при условии, что характеристический диффузионный путь $\delta = \sqrt{Dt}$ существенно меньше среднего радиуса реагирующей частицы. Если радиус частицы $R \leq \delta$, то медленной стадией процесса становится химическая реакция и во взаимодействующей частице отсутствует градиент концентрации. Таким образом, для любой гетерогенной реакции существует граничный размер частиц, при котором происходит изменение кинетики процесса. Для топохимических реакций с нулевой начальной скоростью характерно сравнительно медленное зародышеобразование, причем константа скорости зародышеобразования по своей величине сопоставима с константой роста зародышей. Этот случай представляет наибольшие трудности для аналитического описания, поскольку требует учета перекрывания растущих зародышей. Уравнение Авраами–Ерофеева и его аналоги оптимальны в плане соответствия экспериментальным данным и сложности получаемых выражений. Однако ясно, что далеко не всегда в реальном эксперименте можно принять посылки, при которых они справедливы; к тому же из-за определенной математической специфики подбор аппроксимационных параметров хоть и возможен, но малочувствителен к особенностям кинетических кривых, что не позволяет придавать их значениям существенного физического смысла. Отказ хотя бы от одного модельного приближения чрезмерно усложняет конечные соотношения, делая их неприменимыми в обработке экспериментальных данных, в то же время дополнительные допущения еще больше ограничивают область применимости и без того спорной модели. Приведенная совокупность факторов показывает, что попытки аналитического решения кинетической задачи топохимического процесса могут быть признаны удовлетворительными только при рассмотрении ограниченного числа частных случаев. Используя модельный подход, основанный на стохастической природе описанных процессов, можно при минимальном числе допущений достичь

существенно большей информативности. В основу использованного нами для моделирования топохимического процесса алгоритма положена идея, которая состоит не в последовательном выборе независимых случайных состояний \bar{x}_l , а в рекуррентном конструировании каждого состояния \bar{x}_{l+1} из предыдущего \bar{x}_l с помощью соответствующей вероятности перехода $W(\bar{x}_l \rightarrow \bar{x}_{l+1})$, при этом \bar{x}_l зависят от t как от параметра: $\bar{x}_l(t)$. Реальной химической системой, послужившей основой для описанного ниже имитационного моделирования, была выбрана совокупность реакций, протекающих при карбидировании частицы железа, находящейся на инертной подложке [1]. Зародышами новой фазы в данном случае являются карбиды железа. С течением времени зародыши растут, поглощая активный углерод, растворенный в объеме частицы. Такая система обладает нелинейным характером из-за наличия пространственной обратной связи. Растущие зародыши могут накрывать потенциальные центры зародышеобразования. Помимо этого по мере увеличения размеров зародышей становится существенным вклад их перекрывания.

Общая схема моделирования основана на динамической интерпретации метода Монте-Карло (ММК) в применении к системам со слабой релаксацией [2]. Тем самым учтена специфика топохимического процесса карбидирования как необратимой химической реакции. Этот аспект в применении к моделированию систем, связанных с ростом зародышей, ранее не рассматривался. Опишем основные модельные допущения, которые в силу специфики общего имитационного подхода существенно отличаются от традиционных способов моделирования динамических процессов.

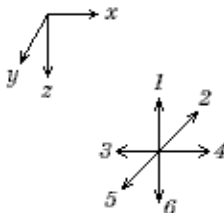
Для имитации реакционного объема была выбрана традиционная кубическая решеточная модель, состоящая из конечного числа $N = n^3$ ячеек. Такое представление естественным образом учитывает кристаллическую структуру образца и удобно для алгоритмизации. На 5 гранях куба (исключена грань соприкосновения с подложкой) случайным образом располагалось заданное

количество N_0 потенциальных центров зародышеобразования. Предполагается, что одна из граней соприкасается с носителем и не доступна для газа. Поскольку модель решеточная, и возможность миграции частиц исключена, динамическим параметром каждой ячейки $s = 1 \dots N$ является только ее состояние p_s (при $p_s = 0$ ячейка свободна, при $p_s = 1$ ячейка занята новой фазой).

Процессы зародышеобразования и роста характеризуются соответствующими кинетическими константами k_N , k_G , которые связаны со своими энергиями активации E_N , E_G и температурой T через больцмановский фактор:

$$k_N = k_{N0} \exp\left(-\frac{E_N}{RT}\right), \quad k_G = k_{G0} \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right).$$

Граничные условия в модели не периодические, что диктуется требованием ограниченности реакционного объема поверхностью частицы. Стандартным образом вводится влияние окружения каждой ячейки s на ее состояние p_s в процессе роста. Рассматриваются состояния шести ближайших клеток-соседей, где второй индекс k соответствует геометрическому положению соседа:



Для ячеек, находящихся на поверхности, условно принято то же число соседей, что и у объемных, – шесть (по направлениям, выходящим из куба, соответствующие p_{sk} всегда равны нулю). Каждый из соседей с состоянием $p_{sk} = 1$ вносит вклад в понижение активационного барьера роста E_G . Суммарное понижение определяется как

$$E_G = E_{G0} - \sum_{k=1}^6 p_{sk} \varepsilon_k.$$

Введение набора декрементов $\{\varepsilon_k\}$ позволяет очень просто моделировать эффект анизотропии роста, чего в аналитических подходах добиться чрезвычайно трудно.

Поскольку потенциальные центры расположены на поверхности куба (их максимальное число в принятых приближениях вычисляется через его размер n , как $N_{0(\max)} = 5n^2 - 8n + 4$), изолированный зародыш в объеме возникнуть не может, что следует учитывать при расчете вероятностей эволюции r_s для каждой клетки s и всей системы $R = \sum_{s=1}^N r_s$.

Для ячеек, соприкасающихся с новой фазой ($\exists k \in 1 \dots 6; p_{sk} = 1$) $r_s = (1 - p_s)(k_G + \delta_n k_N)$.

Для изолированных ячеек $r_s = (1 - p_s) \delta_n k_N$.

Если ячейка является потенциальным центром зародышеобразования, символ δ_n равен единице, в противном случае – нулю.

Системное время вычисляли в соответствии с алгоритмом, предложенным в работе [2]. Новое значение системного времени $t_i = t_{i-1} + \Delta t$, где $\Delta t = -\ln(\xi/R)$ – случайное число с равномерным распределением.

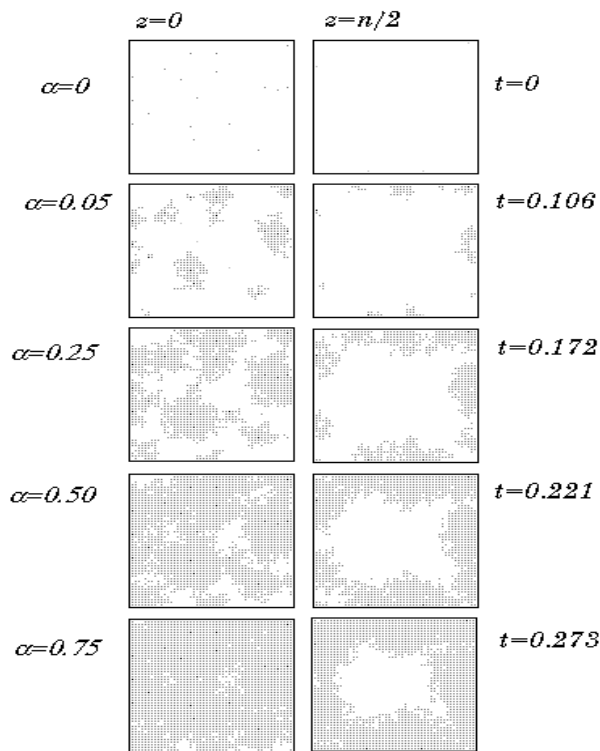


Рис. 1. Динамика процессов зародышеобразования и роста

На рис. 1 приведены изображения, выведенные на экран дисплея в процессе моделирования. Эти изображения представляют собой как бы «срезы» реакционного объема при разных значениях параметра z (от 0 до $n/2$) и различных степенях превращения.

Параметрами, которые рассчитываются в каждом цикле моделирования, являются: $\alpha(t)$ – степень превращения вещества, равная отношению количества ячеек $p_s = 1$ к их общему числу N ; $S(t)$ – суммарная реакционная поверхность (количество свободных, не соприкасающихся с другими) кубических граней ячеек $p_s = 1$ внутри моделируемой области; $N(t)$, $N_{re}(t)$ – суммарное число зародышей и число реально образовавшихся зародышей, равное разности $N(t)$ и числа зародышей «призраков» $N_{re}(t)$, образованных блокированием потенциальных центров растущими зародышами. Поскольку модель по своей сути является стохастической, то для получения надежных результатов каждый численный эксперимент воспроизводился несколько раз, а результаты усреднялись по всем реализациям. В качестве необходимых условий корректности функционирования модели были выбраны следующие критерии: а) асимптотическое приближение расчетного значения константы скорости роста зародышей к заданной по мере увеличения числа вычислительных экспериментов, по которым проводится усреднение; б) независимость расчетного значения константы от размера частицы и от числа зародышей. Оказалось, что оба критерия достаточно хорошо выполняются даже при сравнительно малой статистике (5–10 реализаций). Зависимость максимума скорости роста зародышей (W_m) от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса, а полученные значения энергии активации и предэкспоненты практически совпадают с заданными в модели, причем размеры

частиц и число зародышей существенно не влияют на кинетические параметры.

Для анализа результатов численного эксперимента в качестве величин, характеризующих кинетику топохимического процесса, использована максимальная скорость реакции $W_M = (d\alpha/dt)_{\text{макс}}$, степень превращения, соответствующая максимальной скорости $\alpha_{\text{макс}}$, и время достижения максимума скорости $t_{\text{макс}}$. Эти кинетические характеристики наиболее удобны для сопоставления с аналогичными характеристиками реального топохимического процесса.

В рамках предложенного нами подхода удалось исследовать некоторые размерные зависимости, которые не могут быть получены аналитически. Оказалось, что скорость реакции экспоненциально убывает с увеличением размера частицы. Этот результат иллюстрирует рис. 2, где приведена зависимость максимума скорости W_M от размера частицы при фиксированной плотности зародышей (0,23). Из рис. 2 видно, что W_M экспоненциально уменьшается с увеличением размера частиц. С увеличением степени покрытия поверхности частицы потенциальными зародышами наклон кривой на рис. 2 растет.

Время достижения максимальной скорости $t_{\text{макс}}$ с увеличением размера частицы растет как $\ln(n)$, как это видно из рис. 3.

Рост числа потенциальных зародышей влечет за собой увеличение W_M , однако лишь до некоторого предела, зависящего от размера частицы. Дальнейший рост степени заполнения приводит к некоторому снижению W_M , что, вероятно, обусловлено уменьшением реакционной поверхности раздела по мере роста числа потенциальных зародышей.

Таким образом, зависимость скорости модельного топохимического процесса от размера частицы и числа потенциальных центров зародышеобразования представляет собой достаточно сложную функцию и, скорее всего, не может быть описана аналитически.

Что касается зависимости $\alpha_{\text{макс}}$ от числа потенциальных зародышей, то здесь наблюдается заметное падение значения $\alpha_{\text{макс}}$ с ростом N_0 для всех исследованных размеров частиц.

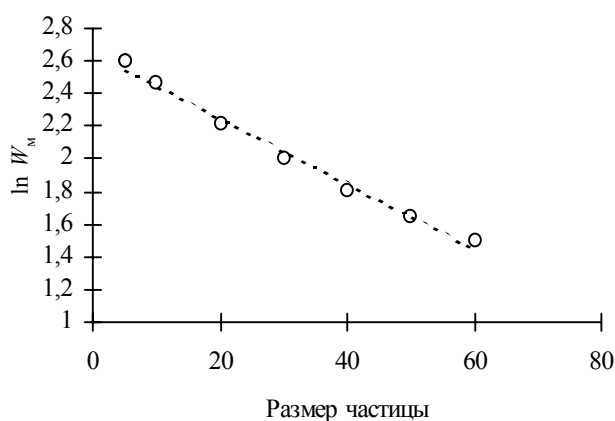


Рис. 2. Зависимость максимума скорости W_M от размера частицы при фиксированной плотности зародышей (0,23)

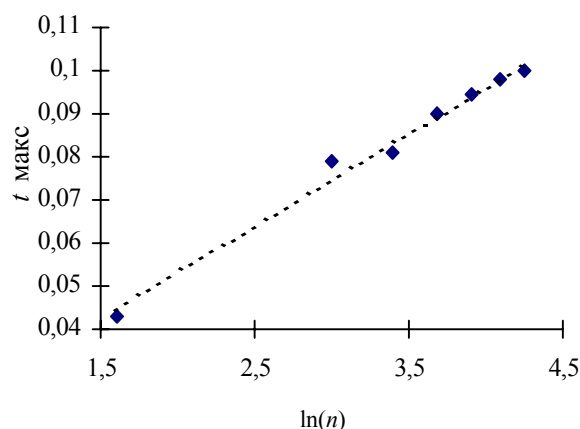


Рис. 3. Зависимость времени достижения W_M от размера частицы

Исследование зависимости W_M от E_G показало, что в исследованном диапазоне значений n и N_0 хорошо выполняется уравнение

$$W_M = C k_{G0} \exp\{-E_G/RT\},$$

где C зависит от концентрации потенциальных зародышей и размера частицы (зависимость W_M от N_0 и n обсуждалась выше).

Зависимость W_M от энергии активации зародышеобразования E_N не описывается простыми аналитическими выражениями.

Что касается времени достижения максимума скорости, то наблюдаемая зависимость достаточно хорошо описывается уравнением

$$t_{\text{макс}} = a + b \exp(E_N/c),$$

где a , b и c – эмпирические константы. Из полученного уравнения следует, что $t_{\text{макс}} \propto 1/k_N$, т. е. время достижения максимальной скорости для частиц одинакового размера обратно пропорционально константе скорости зародышеобразования.

Варьирование константы скорости зародышеобразования $k_N = k_{N0} \exp\{-E_N/RT\}$ в широких пределах при постоянстве остальных входных параметров показывает, что при достаточно высоких значениях константы кинетика роста зародышей с хорошей точностью описывается экспоненциальным законом роста $N(t) = N_0 (1 - \exp(-k_N t))$ с аппроксимационными параметрами N_0 , k_N , близкими к априорно заданным. Этот факт находится в соответствии со стохастической природой модели. Однако по мере уменьшения k_N наблюдается сильное отклонение от этого закона, которое, по-видимому, связано с растущим вкладом в кинетику зародышеобразования зародышей «призраков», так как при малых k_N многие потенциальные центры оказываются накрытыми раньше, чем успевают превратиться в зародыши.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernavskii P.A. // Catalysis Letters. 1997. 45. P. 215.
2. Бундер К. Методы Монте-Карло в статистической физике. М., 1982.