

双催化剂对 A-B₂ 类反应的最优构象

贺明峰 康喆雯 冯涛 韩小军

(大连理工大学应用数学系, 大连 116023)

摘要 在平面网格上将两个相邻格点定义为一个“超结构”, 并在此基础上给出了一种新的元胞自动机模型用于模拟 CO 在 α , β NMRO 双催化剂表面的氧化反应. 这里反应只在同一个超结构内发生, 并以演化几率为参数, 来控制超结构内反应物的反应过程. 在模拟中, 以平均反应速率最大对应的构象为最优构象, 给出了以 3×3 网格为晶胞, α 所占比例为 $1/9 \sim 8/9$, 及以 4×4 网格为晶胞 α 所占比例为 $1/16 \sim 15/16$ 时的一系列 α , β 双催化剂的最优构象.

关键词: 元胞自动机, 双催化剂, 模拟, 最优构象

中图分类号: O641, O643

气体在固体催化剂表面上的反应是非平衡动力学系统中的一个重要课题. 传统的研究方法是考虑表面上各种反应成份平均浓度的变化, 构造出包含不同参数的速率方程, 再进行分析讨论. 这种方法没有考虑局域浓度涨落和空间关联的作用.

近年来, 人们在微观层次上处理表面问题方面进行了尝试. 自 1986 年以来, Ziff、Chapard 及 Droz 等人^[1-13] 尝试用 Monte Carlo 模型和元胞自动机 (CA) 模型, 模拟出 CO 在单金属催化剂表面 (主要是 Pt(100)/Pt(110)) 表面的氧化反应过程. 结果表明, 对 A-B₂ 类反应均存在三个相: B 中毒相、反应相、A 中毒相. 同时, 人们发现 CO 和 O₂ 在单金属催化剂表面反应时易中毒, 反应区间小, 并且往往不能达到反应最优摩尔比 (2:1)^[14-21]. 1993 年以来, 随着实验技术的发展和实验手段的不断改进, 人们开始考虑使用双催化剂. 1993 年 Herz 等^[14] 提出了 A-B₂ 类反应在双催化剂表面的 Monte Carlo 模型. 1997 年 Mcleod 等^[15] 提出 A-B 类反应在双催化剂表面的 Monte Carlo 模型. 1999 年 Jansen 等^[16] 又对 Mcleod 的模拟方法进行了改进. 对双催化剂, 上述模型均以反应速率为依据构造出 α , β 两种催化剂在表面的最优构象. 目前的技术手段可以制造出在原子水平上双催化剂形成的构象, 从而大大提高

了催化效率.

CA 是一种时间、空间、状态都离散, 空间上的相互作用及时间上的因果关系皆局部的网格动力学模型, 它在讨论高度复杂的物理、化学系统时有广泛的应用. 但用 CA 模型处理 A-B₂ 类反应系统都采用 Von Neumann 邻居, 它违背了化学反应计量原则: 即一个分子 (原子) 不能同时参加几个反应^[9-11]. 针对这个事实, 对 Von Neumann 的邻居定义做一修正, 得到单金属催化剂表面的一个新模拟模型^[17]. 以两点“超结构”技术为基础, 本文给出一种新的 CA 模型用于模拟 CO-O₂ 在 α , β 催化剂表面的氧化过程, 并以反应速率为依据找出 α , β 在表面的最优构象.

1 模型建立

对于两种催化剂的选择, 目前研究较多的是贵金属/还原性氧化物 (noble metal/reducible-oxide, NMRO catalyst) 催化剂^[18-21]. 如 Au/MnO₂、Au/Fe₂O₃、PtCl₂/SnO₂. 虽然新近研究表明: 贵金属/还原性氧化物双组分催化剂催化的 CO 低温快速氧化可以在贵金属上进行, 且 CO 可直接与 O₂ 吸附物发生氧化反应, 但这类催化剂对大部分 CO 和 O₂ 的吸附具有较强的选择性^[22]. 即: CO 只能吸附在贵金

属表面, O₂ 只能吸附在还原性氧化物表面^[18-21]. 为简化模拟过程, 我们仅对这类催化剂在选择性吸附时的最优构象进行探索. 催化剂表面用一个二维正方形网格表示, 其上每一个方格均表示两种催化剂(α 或 β)的一个活性中心并规定:

(1) CO 可吸附在 α 的活性中心上, O₂ 可吸附在 β 的活性中心上, (α 代表贵金属, β 代表还原性氧化物);

(2) 固定 CO 在气相中的摩尔分数 $Y_{CO} = 0.667$ (此时 CO 与 O₂ 恰能完全反应, 原料浪费最少)^[14-16];

(3) 模拟时分别以 3 × 3 和 4 × 4 网格为晶胞, 寻找 α 与 β 在表面的最优构象.

1.1 两点“超结构”

在模拟中, 对 Von Neumann 邻居作如下规定:

如图 1, 此二维正方形网格上任一个方格 1 与其邻居的 2、3、4、5 四个方格分别组成 1→2, 1→3, 1→4, 1→5 四个两点“超结构”.

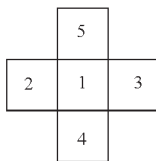


图 1 Von Neumann 相邻方格定义

Fig. 1 Definition of Von Neumann's neighbour

为计算方便, 规定每次模拟中, 先随机选一个方向, 任一方向与该方向上的相邻方格组成“超结构”.

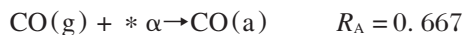
1.2 超结构内反应经历的基本过程

CO-O₂ 所有的反应过程(吸附, 反应, 脱附)只能在选取的“超结构”内进行, 而与其它“超结构”无关.

任意“超结构”内可能发生的反应过程及相应速率如下

(1) 吸附过程

一个 CO(g) 分子可被一个超结构内一个 α 空格 *α (* 表示该空格处于未被任何原子占据状态) 吸附, 变为吸附态的 CO(a). 我们把这个过程的速率用 CO 在气相中的摩尔分数 Y_{CO} 表示: $R_A = Y_{CO} = 0.667$. 即

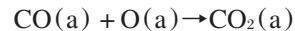


一个 O₂(g) 分子只有遇到两个 β 方格均空的超结构(ββ)时才被吸附, 变为两个吸附态原子 O(a). 即



(2) 反应及脱附过程

当超结构内两方格分别被 CO(a) 与 O(a) 占据后发生反应:



CO₂ 立刻脱附, 此过程速率趋于无限大.

1.3 每次模拟超结构内物种演化方式

每次模拟均任选“超结构”方向, 在模拟过程中, 可能遇到的初始状态及该次模拟可能发生的演化方式及速率见表 1.

表 1 演化方式
Table 1 Simulation rule

Type	Initial state	Next step	Rate
1	* _α * _α	A _α * _α	$Y_{CO} = 0.667$
		* _α A _α	$Y_{CO} = 0.667$
		A _α A _α	$2 Y_{CO}^2 = 0.889$
2	* _β * _β	B _β B _β	$2(1 - Y_{CO}) = 0.666$
3	* _α * _β	A _α * _β	$Y_{CO} = 0.667$
4	* _β * _α	* _β A _α	$Y_{CO} = 0.667$
5	A _α * _α	A _α A _α	$Y_{CO} = 0.667$
6	* _α A _α	A _α A _α	$Y_{CO} = 0.667$
7	A _α * _β	Remain unchanged	
8	* _β A _α		
9	B _β * _α	B _β A _α → * _β * _α	$Y_{CO} = 0.667$
10	* _α B _β	A _α B _β → * _α * _β	$Y_{CO} = 0.667$
11	B _β A _α	* _β * _α	∞
12	A _α B _β	* _α * _β	∞
13	B _α * _β	Remain unchanged	
14	B _β * _β		

* vacant, α, β catalyst, A-CO, B-CO₂

2 模拟过程

首先考虑以 3 × 3 网格做晶胞时的情形.

下面给出 α 占 $\frac{3}{9}$ 时的操作过程. 若不考虑对称性, α 占 $\frac{3}{9}$ 时共有 C₉³ 种排列方式. 模拟目的是从各种排列中找出最优构象. 开始时, 在 3 × 3 网格中任意设定 3 个 α 位置 α₁, α₂, α₃, 称为一个晶胞.

我们采用部分模拟的方法. 即在一个包含四个晶胞的 6 × 6 网格上进行模拟.

设 N_A、N_B 为第 t 次模拟时网格上处于 CO(a) 与 O(a) 的方格数. 取初值 t = 0 时, N_A = N_B = 0 (即

所有方格均空). 每个方格以任意相同方向构造“超结构”, 对应表 1 中初始状态 1~14. 在选择 $t=1$ 时每个超结构的演化方式, 采用如下规则:

以初始状态 1 为例, 把 1 下一步可能进行的四种演化方式的速率加和并归一, 将区间 $[0, 1]$ 分为四个小部分, 每个部分长度正比于每种演化方式的速率, 用“随机数发生器”对每个超结构产生一个 $[0, 1]$ 之间的任意数, 只要任意数落在 $[0, 1]$ 中四个小部分中的某一部分, 当 $t=1$ 时, 此超结构就会发生与速率对应的演化方式. 这样, 演化速率就转化为演化几率^[17].

当网格中所有超结构都变化为经过上述规则所选择的演化方式时, 一次模拟就完成了.

以此类推, 直至 N_A, N_B 数值达到稳定, 模拟结束. 在模拟过程中, 我们采用周期性边界条件, 模拟次数为 T .

当模拟达到稳定后, 统计 6×6 网格中每一个 α 位上由反应而脱附的 $\text{CO}(a)$ 和 $\text{O}(a)$ 的数目, 并把该数目除以模拟次数 T . 规定所得的数值为该 α 位的反应速率. 再把所有 α 位的反应速率取平均, 得到该种构象的 α 位平均反应速率 R .

再任意设定 3 个 α 的位置, 进行上述模拟, 计算出 R , 以此类推, 直至穷尽 α 占 $3/9$ 的所有构象 (共 C_3^9 种). 找出使 R 最大的构象, 即为 α 占 $3/9$ 时的最优构象.

对以 4×4 网格做晶胞时的情形, 依照上述方法, 可以得到相应结果.

3 模拟结果及讨论

3×3 网格作为晶胞. α 占 $1/9 \sim 8/9$, 4×4 网格作为晶胞 α 占 $1/16 \sim 15/16$ 时的最优构象及此时 α 位平均反应速率如表 2, 3.

如图 2, 以 3×3 网格为晶胞 α 占 $5/9$ 时, 其对应的最优构象的 α 位平均反应速率最大为 0.2928. 图 3 是以 4×4 网格为晶胞 α 占 $9/16$ 时, α 位平均反应速率最大为 0.3226.

比较图 2、图 3 两图线走势, 可得出两图相似之处. 在达到最大值之前图线单调递增, 达最大值之后, 图线单调递减. 对此可作如下解释.

当 α 所占比例较小时, CO 吸附几率较小, O_2 虽能大量吸附却无足够的 $\text{CO}(a)$ 与其反应, 反应速率下降;

当 α 所占比例较大时, CO 吸附几率增加, 造成 O_2 的吸附几率下降, 同样反应速率下降;

只有当 α 所占比例适中 ($5/9$ 或 $9/16$) 时, α 对

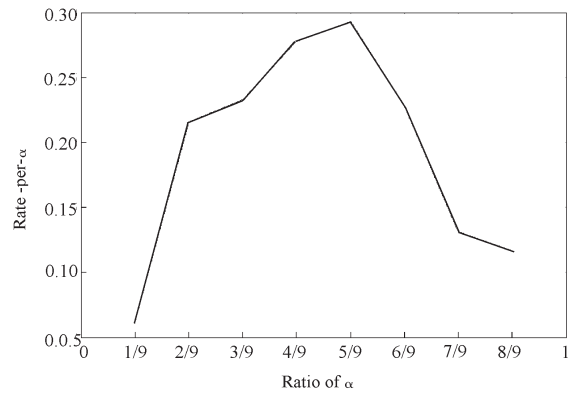


图 2 以 3×3 网格为晶胞, α 所占比例不同时, α 对应最优构象的 α 位平均反应速率图

Fig. 2 Dependence of rate-per- α on the ratio of α on 3×3 lattice as unit

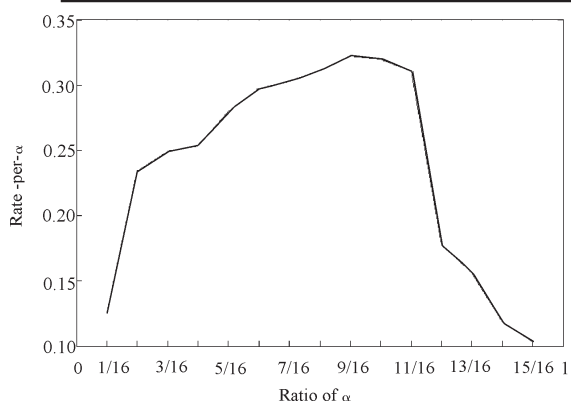
表 2 以 3×3 网格为晶胞的最优构象

Table 2 Optimum configuration (3×3 lattice as unit)

Ratio of α	Optimum configuration (Shade stands for α)	Average rate of α	Ratio of α	Optimum configuration (Shade stands for α)	Average rate of α
1/9		0.0625	5/9		0.2928
2/9		0.2159	6/9		0.2281
3/9		0.2328	7/9		0.1310
4/9		0.2778	8/9		0.1167

表 3 4×4 网格为晶胞的最优构象Table 3 Optimum configuration (4×4 lattice as unit)

Ratio of α	Optimum configuration (Shade stands for α)	Average rate of α	Ratio of α	Optimum configuration (Shade stands for α)	Average rate of α
1/16		0.1250	9/16		0.3226
2/16		0.2344	10/16		0.3200
3/16		0.2493	11/16		0.3108
4/16		0.2535	12/16		0.1780
5/16		0.2800	13/16		0.1563
6/16		0.2971	14/16		0.1185
7/16		0.3028	15/16		0.1033
8/16		0.3114			

图 3 以 4×4 网格为晶胞, α 所占比例不同时, α 对应最优构象的 α 位平均反应速率图Fig. 3 Dependence of rate-per- α on the ratio of α on 4×4 lattice as unit

CO 的选择性吸附恰好拉平了 O_2 只有遇到 2 个空位才吸附不足, 此时反应速率最大, 催化剂表面活性最高.

4 结 论

本文定义两相邻格点为一个“超结构”, 以此为基础给出了相应的元胞自动机模型以模拟 CO 在双催化剂 α - β 表面的氧化反应. 并以反应速率为依据给出了以 3×3 网格为晶胞 α 所占比例为 $1/9 \sim 8/9$, 及以 4×4 网格为晶胞 α 所占比例为 $1/16 \sim 15/16$ 时的一系列 α 、 β 双催化剂的最优构象. 由此得到以 3×3 网格为晶胞, α 占 $5/9$ 时的最优构象对应的平均反应速率最大, 从而其对应的最优构象

为此晶胞的最优构象. 而以 4×4 网格为晶胞的最优构象为 α 占 $9/16$ 对应的最优构象.

References

- 1 Ziff R M, Gulari E, Barshad Z. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, **56**: 2533
- 2 Chopard B, Dro Z M. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **1988**, **21**: 205
- 3 Brosilow B J, Gular E, Ziff R M. *J. Chem. phys.*, **1993**, **98**: 674
- 4 Ziff R M, Fichthorn K, Gulari E. *J. phys. A: Math. Gen.*, **1991**, **24**: 3727
- 5 Ziff R M, Brosilow B J. *Phys. Rev. A*, **1992**, **46**: 4630
- 6 Brosilow B J, Ziff R M. *Phys. Rev. A*, **1992**, **46**: 4534
- 7 Considine D, Takayasu, Radner S. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **1990**, **23**: L1181
- 8 Kohler J, Dben-Avrahan J. *Phys. A: Math. Gen.*, **1992**, **25**: L141
- 9 Chopard B, Dro Z M. *J. Stat. Phys.*, **1989**, **64**: 859
- 10 Chopard B, Dro Z M. *Europhys. Lett.*, **1991**, **15**: 459
- 11 Kortluke O, Kuzovkov V N, Von Niessen W. *Chem. phys. Lett.*, **1997**, **275**: 85
- 12 Kovzovkoo V N, Kortluke O, Von Niesson W. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 5571
- 13 Olaf Kortluke. *J. phys. A: Math. Gen.*, **1998**, **31**: 9185
- 14 Herz R K, Badlani A, Schryer D R, Upchurch B T. *J. Catal.*, **1993**, **141**: 219
- 15 Mcleod A S, Johnston M E, Gadden L F. *J. Catal.*, **1997**, **167**: 279
- 16 Jansen A P J, Hermse C G M. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, **83**: 3673
- 17 He MF, Feng T, Kang ZW. *Chem. J. Chinese. Universities.*, **2001**, **22**(6): 984 [贺明峰, 冯涛, 康雯. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(6): : 984]
- 18 Herz R K. in Low-Temperature CO-Oxidation Catalysts for Long-Life CO₂ NASA Conf. Publ. 3076 (Ed. Schryer D R and Hoflund G B.), Virginia: National Information Service, Springfield, 1990: 21
- 19 Garnder S D, Hoflund G B. in Low-temperature CO-Oxidation Catalysts for Long-Life CO₁ lasers, NASA Conf. Publ. 3076 (Ed Schryer D R and Hoflund G B.), Virginia: National Information Service, Springfield, 1990: 123
- 20 Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. *J. Catal.*, **1989**, **115**: 301
- 21 Bond G C, Fuller M J, Molloy L R. in proceedings, 6th International Congress on Catalysis, London, , **1976** (Ed Bond G C, Wells P B and Tompkins F C), London: The Chemical Society, 1997: 356
- 22 Sanchez A, Abbet S, Herz U, Scheider W D. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 9573

Optimum Configuration of Bicalalysts for A-B₂ Reactions

He Ming-Feng Kang Zhe-Wen Feng Tao Han Xiao-Jun

(Department of Applied Mathematics, Dalian University of Technology, Dalian 116023)

Abstract A new Cellular automaton model for the bicatalytic CO + O₂ surface reaction is introduced by means of building oriented two-pointed "superstructure" in lattice. Reactions can only happen in superstructures.

We use reaction probability as variable to control reactions in superstructures. We use rate-per- α as variable to determine the optimum configuration for a series of α 's occupation from $1/9$ to $8/9$ (3×3 lattice as unit) and from $1/16$ to $15/16$ (4×4 lattice as unit).

Keywords: Cellular automaton, Bicalalyst, Simulation, Optimum configuration