

*Е.С. Куркина, Г.Ю. Аверчук*

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ЛАТЕРАЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ<sup>1</sup>**

#### **Введение**

В последнее время в связи с мощным развитием компьютерной техники и появлением новых эффективных языков программирования стало возможным рассчитывать сложную нелинейную динамику физико-химических, биологических и других систем, используя методы и приемы статистической физики. Методы статистической физики позволяют изучить макроскопическое поведение системы, исходя из взаимодействий между отдельными элементами системы на микроуровне, и учитывать влияние флуктуаций.

В основе микроскопического описания лежит решеточная стохастическая модель с определенным множеством микросостояний и заданным набором элементарных процессов. Эволюция системы рассматривается как марковский случайный процесс с непрерывным временем и конечным фазовым множеством микросостояний и рассчитывается методами Монте-Карло [1]–[6]. При этом получают отдельные наиболее вероятные траектории марковского случайного процесса.

Микроскопические стохастические модели являются наиболее полными моделями, описывающими динамику систем с вероятностной природой взаимодействий, таких как химические реакции. Эволюция системы здесь непосредственно разыгрывается в соответствии с элементарными процессами, задаваемыми кинетической схемой. Поэтому эти модели называют имитационными. В отличие от математических моделей, основанных на дифференциальных уравнениях, они не требуют выполнения дополнительных условий, например, таких как хорошее перемешивание во всей системе или в значительном объеме, необходимых для применения приближений среднего поля.

Основным препятствием для использования микроскопических

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты: 11-08-00979, 11-01-00887 и в рамках государственного контракта № 11.519.11.4004.

стохастических моделей является их огромная размерность, а значит и запрашиваемые вычислительные ресурсы для реализации методом Монте-Карло. Поэтому использование таких моделей ограничивается системами с небольшим числом типов частиц и элементарных процессов. Актуальна разработка и выявление новых эффективных алгоритмов Монте-Карло.

В настоящей работе реализован алгоритм многоуровневого дерева, который позволил существенно сократить время расчетов по сравнению с другими широко используемыми методами Монте-Карло [4]–[6]. С помощью многоуровневого метода в работе проводится моделирование сложной динамики гетерогенной каталитической реакции  $\text{NO}+\text{CO}$ , происходящей на поверхности грани (100) монокристалла платины.

В 90-х годах прошлого века в ходе экспериментальных исследований было выявлено, что реакция демонстрирует нетривиальное нелинейное динамическое поведение [7]–[9]. При определенных значениях внешних параметров она имеет множественность стационарных состояний и автоколебания, протекающие в режиме поверхностного взрыва. Кроме того с помощью фотоэмиссионного электронного микроскопа (ФЭЭМ) в ходе реакции на поверхности катализатора были обнаружены мезоскопические диссипативные структуры, спиральные и бегущие волны, химическая турбулентность, которые возникали в зависимости от условий проведения эксперимента [10],[11]. Для объяснения сложного динамического поведения был создан ряд математических моделей, описавших те или иные явления пространственно-временной самоорганизации, наблюдаемые в ходе реакции [12]. Все эти модели основываются на системе обыкновенных дифференциальных уравнений или уравнений с частными производными типа реакция-диффузия. Наиболее полной и адекватной математической моделью из них оказалась четырехкомпонентная математическая модель реакции  $\text{NO}+\text{CO}/\text{Pt}(100)$  [13], которая учитывает латеральные взаимодействия и имеет точную микроскопическую трактовку.

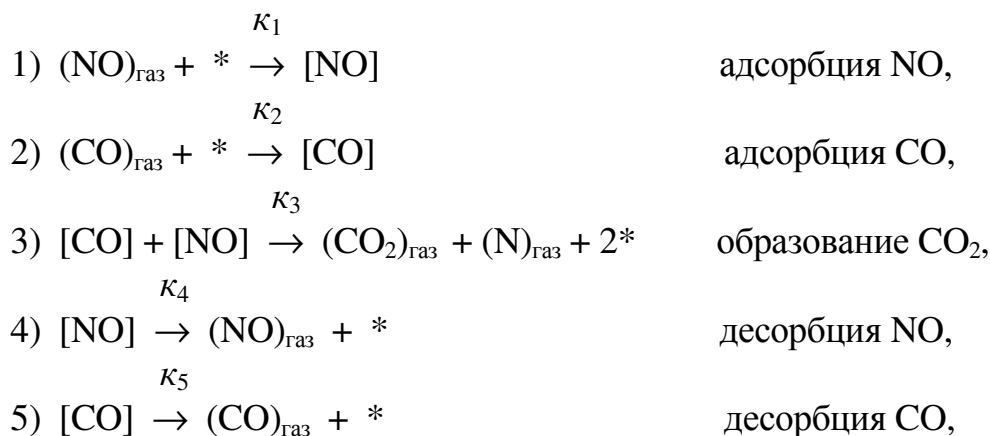
В настоящей работе строится и рассчитывается методом Монте-Карло микроскопическая стохастическая модель этой реакции, также учитывающая латеральные взаимодействия. Имитационная модель основывается на упрощенной кинетической схеме, которая содержит две основные частицы на поверхности катализатора и описывает семь основных элементарных стадий. Показано, что соответствующая этой схеме точечная двухкомпонентная модель реакции хорошо описывает автоколебания.

В работе исследуются механизмы возникновения автоколебаний на микроуровне. Динамика системы рассчитывается с помощью кинетического многоуровневого метода Монте-Карло с реальным течением

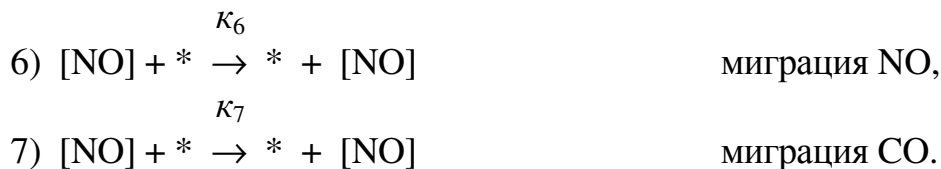
времени. Используются решетки, содержащие несколько миллионов узлов. Исследуется влияние скорости миграции на реализацию кинетических колебаний в микроскопической модели.

## 1. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

**Кинетическая схема.** Математическое моделирование реакции  $\text{NO} + \text{CO}/\text{Pt}(100)$  проводится в рамках упрощенной кинетической схемы, состоящей из пяти элементарных реакций:



и диффузии адсорбированных частиц по вакансионному механизму:

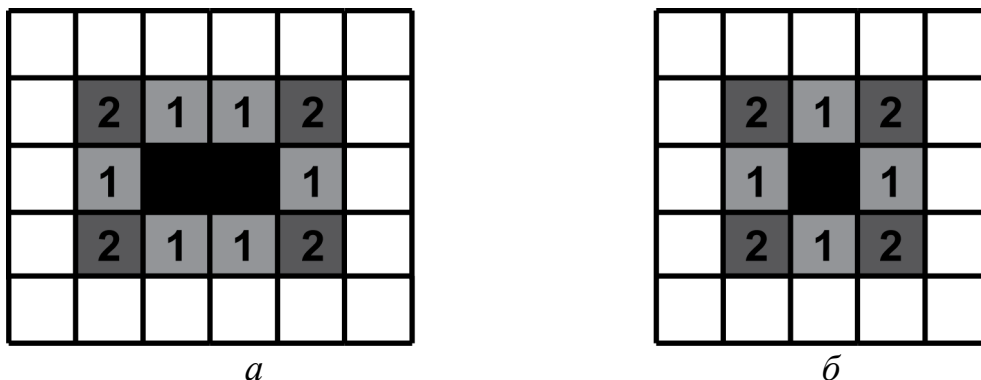


Здесь  $*$  – свободный адсорбционный центр,  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{CO}]$  – адсорбированные частицы,  $(\text{CO})_{\text{газ}}$ ,  $(\text{N})_{\text{газ}}$ ,  $(\text{CO}_2)_{\text{газ}}$  и  $(\text{NO})_{\text{газ}}$ ,  $(\text{CO})_{\text{газ}}$  – молекулы в газовой фазе;  $k_1, k_2, \dots, k_7$  – константы скоростей элементарных стадий [1/с].

**Модель решеточного газа.** Для детального математического описания химической реакции на микроуровне используется *модель многокомпонентного двумерного решеточного газа*. Она складывается из *модели поверхности, модели адсорбционного слоя и модели элементарных стадий реакции*, которые задаются в кинетической схеме реакции. Местом осуществления элементарных поверхностных процессов являются адсорбционные узлы поверхности катализатора. Поверхность катализатора Pt(100) представляется в виде регулярной двумерной решетки энергетически эквивалентных адсорбционных центров с квадратной элементарной ячейкой. Схематическое изображение модели поверхности приведено на рис.1.

Реакция рассчитывается на фрагменте решетки, имеющей размер  $N = N_1 \times N_2$  узлов, где  $N_1$  – это число узлов, взятых по одному

направлению, а  $N_2$  – по другому. Поскольку число адсорбционных центров в расчетах на несколько порядков меньше, чем в реальности, используются периодические граничные условия, имитирующие бесконечную плоскость.



**Рис. 1.** Первые (светло-серые) и вторые (темно-серые) соседи пары узлов (*a*) и одного адсорбционного узла (*б*) на квадратной решетке.

В модели двумерного решеточного газа реакционная система характеризуется *конечным дискретным набором микросостояний адсорбционного слоя*. Они образуют фазовое пространство системы  $\mathbf{X}$ . Занумеруем их все, используя единственный индекс:  $X_1, X_2, \dots, X_{N_s}$ . Каждое состояние системы  $X_j$  складывается из состояний всех узлов решетки и характеризуется вероятностью  $p_{X_j}$ . Состояние  $i$ -го узла в момент времени  $t$  описывается вектором заполнения  $s_{iq}(t) = \{i, q\}$ . Узел может быть свободным ( $q=0$ ) или занятым одной из частиц, в рассматриваемом случае [NO] или [CO] ( $q=1$  или  $q=2$ ). Состояние системы  $X_j$  в момент  $t_j$  определяется совокупностью векторов заполнения всех принадлежащих ей ячеек  $s_{iq}$  и характеризуется матрицей состояния:

$$S_j = S(X_j) = \{s_{iq}\}, \quad q = 0, 1, 2, \dots, \quad i = 1, \dots, N. \quad (1)$$

Элементарным событием называется реализация одного из  $N_e$  возможных элементарных процессов, описываемых кинетической схемой, приводящая к изменению состояния одного или нескольких соседних узлов. В результате поочередного осуществления элементарных событий происходит эволюция системы.

Эволюция системы рассматривается как марковский случайный процесс. Считается, что переходы системы из одного состояния в другое  $X_i \rightarrow X_j$  происходят под воздействием независимых пуассоновских потоков событий. *Интенсивность перехода определяется скоростями*

возможных поверхностных процессов, переводящих фрагмент из одного состояния в другое, и зависит только от текущего состояния фрагмента решетки. В рассматриваемой реакции имеют место одноузельные и двухузельные процессы, происходящие на ближайших узлах. Для описания сложной нелинейной динамики принимается во внимание влияние ближайших «соседей» на скорость протекания элементарного акта в узле или паре узлов (рис. 1). Это влияние учитывается с помощью энергетических параметров латеральных взаимодействий  $\varepsilon_{ip}$ , где  $i$  – номер стадии в кинетической схеме,  $p$  – сорт адсорбированной частицы, участвующей в реакции. Если в каком-либо узле решетки (или узлах) происходит элементарный акт с номером  $i$ , то каждая частица сорта  $p$ , находящаяся на расстоянии первого соседства от этого узла (узлов), изменяет энергию активации  $E_i$  на величину  $\varepsilon_{ip}$ ; тем самым, она или облегчает данный элементарный процесс при отрицательных значениях  $\varepsilon_{ip}$ , или препятствует ему при положительных  $\varepsilon_{ip}$ .

Скорости вычисляются в соответствии с теорией переходного состояния. Скорости одноузельных процессов имеют вид:

$$v_i = P_A k_q I(i). \quad (2)$$

Здесь  $P_A$  – парциальное давление газа А, если молекулы газа А участвуют в процессе, иначе  $P_A = 1$ ;  $k_q$  – константа скорости элементарной стадии, которая находится по формуле Аррениуса:  $k_q = k_{0,q} \exp(-E_q / RT)$ ,  $k_{0,q}$  и  $E_q$  – предэкспонента и энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $I$  – множитель, описывающий латеральные взаимодействия, если они учитываются, иначе  $I = 1$ .

Скорость двухузельного процесса определяется аналогичным образом:

$$v_i = P_A k_{q,r} I(i, j), \quad (3)$$

где  $k_{q,r}$  – константа скорости элементарной реакции;  $I(i, j)$  – множитель, учитывающий латеральные взаимодействия с ближайшими соседями узлов  $i$  и  $j$ , в отсутствии латеральных взаимодействий  $I = 1$ .

**Основное кинетическое уравнение.** Обозначим через  $\lambda_{X \rightarrow X'}(t)$  интенсивность пуассоновского потока событий, переводящего систему из фазового состояния с матрицей  $S(X)$  в состояние, характеризующееся матрицей  $S(X')$ , в момент  $t$ . А через  $\lambda_{X' \rightarrow X}(t)$  обозначим интенсивность пуассоновского потока событий, приводящего систему  $S$  в состояние  $X$  из некоторого состояния  $X'$ . Тогда изменение вероятности нахождения системы в состоянии  $X$  описывается *основным кинетическим уравнением* (ОКУ):

$$\frac{dp(X(t))}{dt} = \sum_{X' \in \mathbf{X}} (\lambda_{X'X}(t) \cdot p(X'(t)) - \lambda_{XX'}(t) \cdot p(X(t))), \quad (4)$$

где  $p(X(t))$  – вероятность фазового состояния  $X$  в момент  $t$ ;  $X$  – состояние, в которое может перейти система в следующий момент времени в результате реализации одного из элементарных поверхностных процессов.

При  $t = t_0$  задается начальное распределение вероятностей состояний:

$$P_0(t_0) = \{p_{X_j}(t_0)\}, \quad X_j \in \mathbf{X}, \quad (5)$$

$$\sum_{X_j \in \mathbf{X}} p_{X_j}(t_0) = 1.$$

Система дифференциальных уравнений (4), (5) полностью описывает эволюцию системы, однако ее огромная размерность не позволяет произвести интегрирование уравнений. Для решения ОКУ используют приближенные методы. Отдельные траектории, или реализации марковского случайного процесса эволюции реакционной системы в пространстве состояний, могут быть получены с помощью методов Монте-Карло, которые в западной литературе называют кинетическими.

**Алгоритмы стохастического моделирования.** Метод Монте-Карло заключается в построении марковской цепочки случайных событий, соответствующих решению ОКУ (4),(5). Эта цепочка состоит из двух взаимосвязанных последовательностей: последовательности моментов времени переходов  $\{t_0 < t_1 < \dots < t_k < \dots\}$  из одного состояния в другое и последовательности этих состояний  $\{X_0 < X_1 < \dots < X_k < \dots\}$ . Пуассоновский поток событий, происходящий со скоростью  $\lambda_{X \rightarrow X'}(t)$ , порождает цепочку времен ожидания  $\{\delta t_k\}$ , определяющих интервалы между переходами. Успех имитационного моделирования во многом зависит от быстроты используемого вычислительного алгоритма, то есть от числа операций, необходимых для осуществления перехода из одного состояния в другое.

Пусть состояние реакционной системы в момент  $t$  характеризуется матрицей состояния  $S(t) = \{s_{iq}\}$  (1), представляющей собой совокупность всех векторов заполнения. По формулам (2) и (3) вычислим скорости  $v_j$  всех возможных элементарных событий  $j = 1, \dots, N_v$ , выводящих систему из текущего состояния, составим матрицу скоростей  $W = \{v_j\}$  и рассчитаем суммарную скорость:

$$V = \sum_{j=1}^{N_v} v_j. \quad (6)$$

Отметим, что при переходе к другому состоянию изменяется заполнение только одной ячейки или немногих соседних ячеек. Таким образом, изменения в матрице состояний  $S$  и матрице скоростей  $W$  носят локальный характер. Для построения эффективного МК алгоритма очень важно задать правильную структуру и нумерацию в матрицах  $S$  и  $W$ , так чтобы легко находить и пересчитывать локальные изменения при переходах от одного состояния к другому.

Расчет эволюции системы методом МК состоит из нескольких этапов. В начале расчета надо задать начальное состояние системы.

**1. Задание начального состояния фрагмента.** Начальное состояние фрагмента  $\vec{S}(0)$  либо получается в результате произведённого ранее расчёта, либо готовится специальным образом (например, является результатом случайного разбрасывания частиц по узлам фрагмента).

Далее переход ко второму состоянию, а от второго к третьему и т.д. осуществляется по одному и тому же алгоритму, включающему следующие основные стадии:

1) Рассчитывается время пребывания  $\Delta t_k$  системы в текущем состоянии  $X_k$ , или время задержки (ожидания). Момент перехода в следующее состояние находится по формуле:

$$t_{k+1} = t_k + \Delta t_k;$$

2) Выбирается элементарное событие, переводящее систему в другое состояние  $X_{k+1}$ ;

3) Производится обновление матриц состояния и скоростей.

**Многоуровневые методы.** Возможность быстро рассчитывать эволюцию многокомпонентной реакционной системы на большом фрагменте решетки, содержащей  $N \sim 10^{6 \div 7}$  узлов, предоставляют *многоуровневые методы*, позволяющие выбирать событие за число операций, не зависящее от размеров решетки. Они основаны на структурном упорядочивании списка скоростей элементарных событий в виде дерева. Многоуровневые методы позволяют быстро локализовать элементарное событие, но требуют больше памяти для хранения частичных сумм [4]–[6].

Рассмотрим сначала двухуровневый метод ( $K = 2$ ), в котором решетка имеет  $N = q^2$  узлов. Разделим фрагмент на  $q$  частей, и каждую часть в свою очередь разделим на  $q$  ветвей. На втором уровне каждая ветвь представлена одной ячейкой. Для каждой части и для всех частей

подсчитаем суммы скоростей: 1) на нижнем уровне:  $V_{i,m} = \sum_{j=1}^m v_j$ ,

$m = 1, \dots, N_{e,i}$ ,  $i = 1, \dots, q$  – частичные суммы, состоящие из сумм скоростей

элементарных процессов каждой ветви. 2) на верхнем уровне:

$$\hat{V}_k = \sum_{l=1}^k V_l, \quad k = 1, \dots, q - \text{частичные суммы, состоящие из сумм скоростей}$$

ветвей, тогда общая сумма  $V = \hat{V}_q$ .

Алгоритм состоит из следующих шагов. Первый шаг – задание начального распределения.

**2. Определение момента выхода системы из текущего состояния.** По формуле (6) рассчитывается суммарная скорость  $V$ . Генерируется значение случайной величины  $\eta$ , равномерно распределенной на интервале  $(0,1]$ ,  $\eta \in (0,1]$ . Время пребывания системы в текущем состоянии  $X$  рассчитывается по формуле:

$$\Delta t = -\ln(\eta)/V. \quad (7)$$

**3. Выбор элементарного события** распадается на два этапа: сначала выбирается часть фрагмента решетки, в которой произойдет элементарное событие, а затем находится само событие:

а) Выбирается случайное число  $\xi$ , равномерно распределенное на интервале  $[0, V)$ :  $\xi \in [0, V)$ .

б) Последовательно перебирается список частичных сумм первого уровня до тех пор, пока случайное число не попадет на интервал:

$$\hat{V}_{l-1} \leq \xi < \hat{V}_l, \quad l = 1, \dots, q.$$

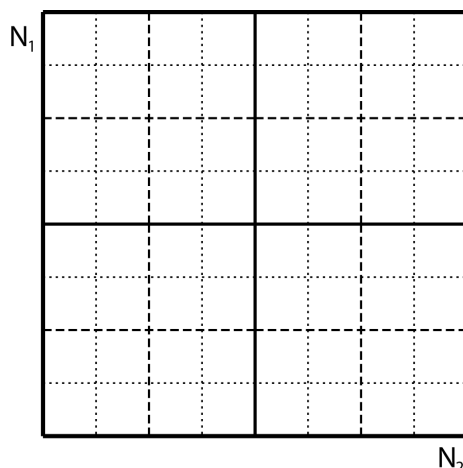
в) Выбирается  $l$ -я часть на первом уровне.

г) Перебирается список частичных сумм скоростей, относящихся к  $l$ -й части, до тех пор, пока случайное число не попадет на интервал:

$$\hat{V}_{l-1} + V_{i-1, N_{e,i-1}} \leq \xi < \hat{V}_{l-1} + V_{i, N_{e,i}}.$$

д) Выбирается и осуществляется  $i$ -е элементарное событие, принадлежащее  $l$ -й части дерева.

**4. Изменение состояния фрагмента.** Далее происходит обновление матрицы состояния, матрицы скоростей и переход к 2-му шагу.

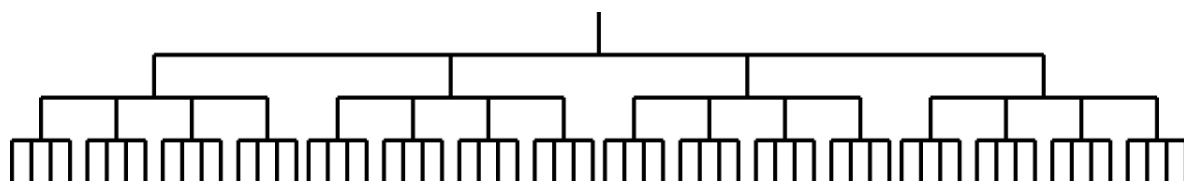


**Рис. 2.** Схематическое изображение 3-х уровневой схемы,  $q=4$ ;  $N = N_1 \times N_2 = 4^3 = 64$ .



При этом обновляется список скоростей, принадлежащих только тем ветвям, которых коснулись изменения. Если событие произошло *не* на границе, то оно затрагивает только одну часть дерева, и список скоростей, принадлежащих другим ветвям, остается без изменения. Количество операций с плавающей запятой в этом методе имеет порядок  $O(q = \sqrt{N})$ .

Этот метод легко обобщается на  $K$ -уровневый метод. Пусть общее число ячеек на решетке  $N = q^K$ . Разделим фрагмент на  $q$  частей, каждую часть также разделим на  $q$  частей, полученные части опять разделим на  $q$  частей. Процесс деления продолжается до тех пор, пока ветви не совпадут с отдельными ячейками. Далее рассчитываются частичные и полные суммы скоростей на каждой ветви. Схема процесса деления изображена на рис. 2, а структура списка скоростей в виде  $K$ -уровневого дерева показана на рис. 3.



**Рис. 3.** Структура данных «дерево», используемая в многоуровневом методе со значениями  $K = 3$ ,  $q = 4$ .

В этом методе  $K$  раз генерируется случайное число. С помощью метода частичных сумм на каждом уровне находится ветвь, которой принадлежит случайное событие. Спускаясь все ниже и ниже по уровням, доходим до последнего деления. На самом нижнем уровне выбираем событие.

Поскольку приходится обновлять немного списков сумм событий, трудоемкость метода составляет порядка  $O(K \cdot q)$  операций.

В работе был проведен сравнительный анализ многоуровневых методов с различным числом уровней  $K$ . Показано, что самым быстрым оказался метод с  $K = 4$ .

### 3. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОРТРЕТ ТОЧЕЧНОЙ МОДЕЛИ

Прежде чем рассчитывать методом Монте-Карло стохастическую имитационную модель реакции  $\text{NO} + \text{CO}/\text{Pt}(100)$  исследуем согласованную с ней точечную модель, являющуюся приближением среднего поля. Построение иерархической системы математических моделей, описывающих динамическое поведение на разных пространственных масштабах, микро-, мезо- и макроуровнях дает полное описание химической реакции и позволяет сочетать преимущество каждого типа моделей [14]–[16]. Точечная или макроскопическая модель, в основе

которой лежит система ОДУ позволяет провести бифуркационный анализ и найти в пространстве параметров области автоколебаний, области множественности стационарных состояний, области возбудимой динамики и др. С помощью точечной модели подбираются подгоночные параметры, такие как энергии латеральных взаимодействий, для адекватного описания экспериментальных данных. Если микроскопическая модель позволяет объяснить динамическое поведение на макроуровне, исходя из микроскопического описания, например, понять механизмы колебаний, то макроскопическая модель может предсказать поведение стохастической модели даже при большом уровне естественных флуктуаций. Если адсорбционный слой является хорошо перемешанным, то интегральные характеристики решений имитационной микроскопической модели совпадают с решениями точечной модели. В этом случае точечная модель может использоваться для тестирования и отладки алгоритмов в микроскопической модели.

Точечная модель исследуемой реакции описывает изменение средних концентраций  $x(t)$  и  $y(t)$  адсорбированных частиц [NO], [CO] и представляет собой систему двух ОДУ:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 P_{NO} z - k_4 I_1 x - k_3 I_3 xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 P_{CO} z - k_5 I_2 y - k_3 I_3 xy. \end{aligned} \quad (8)$$

Модель (8) определена на фазовом множестве  $S_i$ :  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq (x+y) \leq 1$ . Здесь

$$I_i = \left[ z + x \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{i,NO}}{RT}\right) + y \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{i,CO}}{RT}\right) \right]^m. \quad (9)$$

Сомножители  $I_i$ , зависящие от энергетических параметров  $\varepsilon_{ip}$ ,  $i=3,4,5$  (где  $p$  – это или адсорбированная молекула [CO], или молекула [NO]) характеризуют влияние латеральных взаимодействий на скорости элементарных актов реакции. Показатель степени  $m$  в выражении для  $I_j = [\dots]^m$  равен числу первых соседей:  $m = 4$  для одноузельных процессов (стадии 4 и 5) и  $m = 6$  для двухузельных процессов (стадия 3). Параметры взаимодействия  $\varepsilon_{i,NO}$ ,  $\varepsilon_{i,CO}$  подбирались так, чтобы описать форму автоколебаний и области их существования, а также области существования множественности стационарных состояний. Латеральные взаимодействия задают те нелинейности в математической модели, которые играют решающую роль для адекватного описания нетривиального динамического поведения системы. В отсутствии латеральных

взаимодействий система (8) имеет единственное устойчивое стационарное решение.

Точечная модель (8) имеет строгую микроскопическую интерпретацию, и ее решения могут быть с любой точностью приближены решениями микроскопической стохастической модели на решетках большого размера ( $N \rightarrow \infty$ ) при высокой скорости поверхностной диффузии ( $k_6, k_7 \rightarrow \infty$ ).

Значения предэкспонент  $k_i^0$ , энергий активации  $E_i$  элементарных стадий и параметров взаимодействий  $\varepsilon_{ip}$  представлены в Таблице 1. Для правильного учёта двухузельных взаимодействий в микроскопической модели коэффициент скорости реакции надо брать в  $\kappa=4$  раза меньше, чем в точечной ( $\kappa$  равно числу ближайших соседей одного узла).

**Таблица 1**

№	$k_i^0, c^{-1}$	$E_i, \text{ккал}$	$\varepsilon_{i,NO}, \text{ккал}$	$\varepsilon_{i,CO}, \text{ккал}$
1	$1.93 \times 10^5$	0	0	0
2	$1.93 \times 10^5$	0	0	0
3	$2.0 \times 10^{15}$	24.5	-2.0	-0.8
4	$2.0 \times 10^{15}$	37.0	1.8	2.2
5	$1.0 \times 10^{15}$	37.5	2.2	1.0

Внешние параметры, отвечающие лабораторным экспериментам, лежат в диапазонах:  $P_{NO} \sim 10^{-7 \pm 5}$  мбар,  $P_{CO} \sim 10^{-7 \pm 5}$  мбар,  $P_{NO} > P_{CO}$ ,  $T \sim 400-450$  К.

### Параметрический портрет реакции

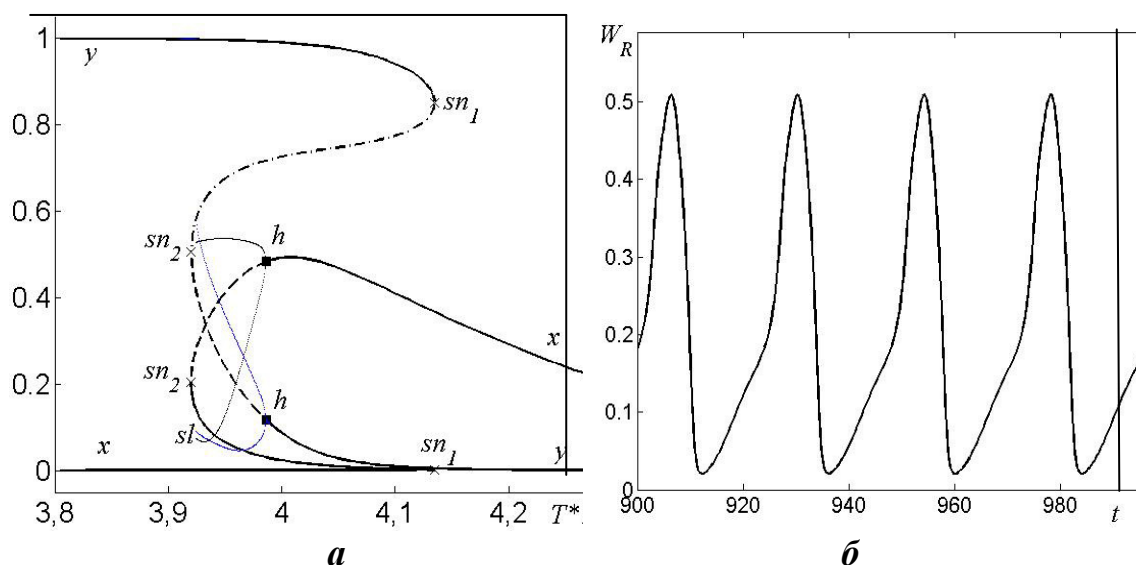
На множестве внешних параметров (температуры  $T$  и давлений  $P_{NO}$  и  $P_{CO}$ ) построим параметрический портрет макромодели (8). Для этого проведем бифуркационный анализ с использованием численных алгоритмов продолжения по параметру.

Сначала проводился однопараметрический анализ; для этого продолжались по параметру стационарные и периодические решения модели (8) и анализировались значения определителя и следа матрицы Якоби на стационаре. Результаты однопараметрического исследования по температуре  $T$  представлены на рис. 4а.

Проанализируем влияние температуры на динамику рассматриваемой модели. На рис. 4а представлена бифуркационная диаграмма, показывающая, как зависят от температуры концентрации адсорбированных молекул [NO] и [CO] на стационаре и в точках максимумов и минимумов колебаний. При высоких значениях температуры система имеет единственное устойчивое стационарное состояние, характеризующееся низким значением концентрации [CO] и высоким значением концентрации [NO]. При уменьшении температуры это стационарное состояние теряет устойчивость в результате

сверхкритической бифуркации Андронова-Хопфа  $h$ . При этом в системе возникает малый устойчивый предельный цикл. При дальнейшем уменьшении температуры амплитуда колебаний и период увеличиваются.

Вид колебаний скорости реакции  $W_R = k_3 I_3 x y$  показан на рис. 4б.



**Рис. 4.** *а* – Зависимость стационарных и периодических решений от температуры  $T^*100$  К.  $P_{CO}=3.2 \cdot 10^{-6}$ ,  $P_{NO}=3.7 \cdot 10^{-6}$  мбар; *б* – колебания скорости реакции ( $T = 405$  К,  $P_{CO}=3.0 \cdot 10^{-6}$  мбар,  $P_{NO}=3.7 \cdot 10^{-6}$  мбар.)

Видно, что они далеки от гармонических. Как и в эксперименте, скорость реакции в автоколебаниях периодически резко возрастает, потом быстро падает почти до нуля, при этом слой адсорбата почти полностью удаляется с поверхности. Такое явление получило название поверхностного взрыва.

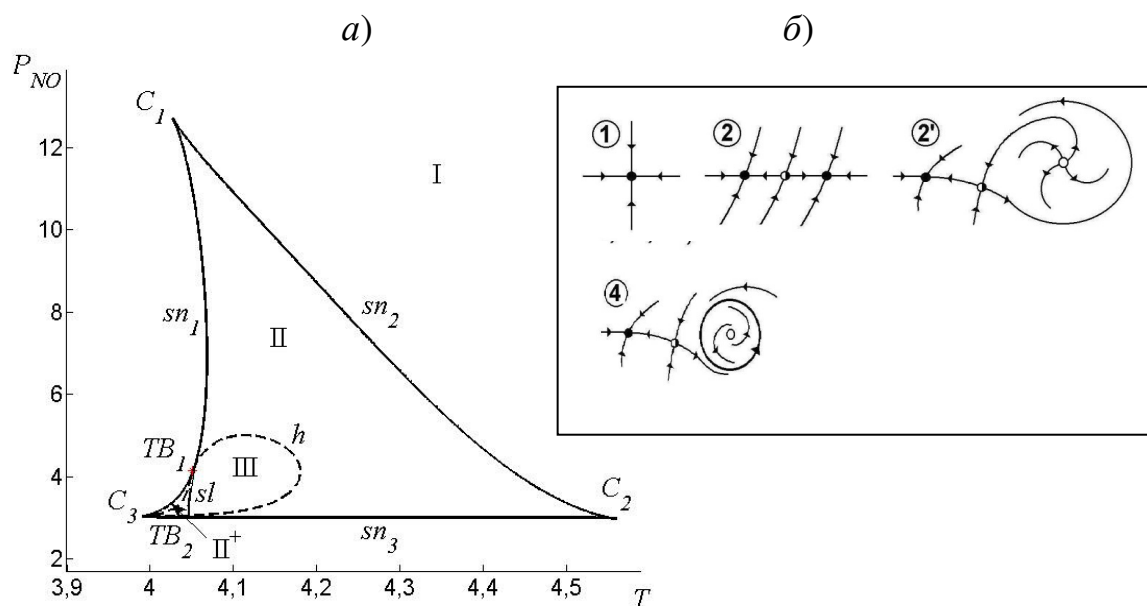
Колебания в системе прекращаются в результате бифуркации, петли сепаратрисы седла  $sl$ . При приближении к точке бифуркации период колебаний стремится в бесконечность, а амплитуда к некоторому конечному пределу. В точке бифуркации предельный цикл сливается с петлей сепаратрисы седла.

Бифуркационный анализ стационарных состояний выявил также две точки седло-узловой бифуркации  $sn_1$  и  $sn_2$ . Между этими точками  $sn_1$  и  $sn_2$ , исследуемая модель имеет три стационарных состояния. Колебания в данной системе существуют в области множественности стационарных состояний. При низких значениях температуры система имеет единственное устойчивое стационарное состояние с высоким значением концентрации молекул [CO].

Найденные точки бифуркаций  $h$ ,  $sn$ ,  $sl$  в результате однопараметрического анализа позволили провести двухпараметрический анализ. Они явились начальными точками при построении на плоскости

двух параметров линии нейтральности, линии кратности и линии бифуркации петли сепаратрисы седла соответственно.

На рис. 5 представлена бифуркационная диаграмма состояний рассматриваемой системы на плоскости  $(T, P_{NO})$  при фиксированном значении  $P_{CO} = 2.8 \times 10^{-6}$  мбар, в которой выделены четыре основных области с качественно различными фазовыми портретами. Линия кратности имеет вид криволинейного треугольника с вершинами в точках  $C_1, C_2, C_3$ . Линия нейтральности  $h$  расположена внутри этого треугольника – в левом нижнем углу.



**Рис. 5.** *a* – Параметрический портрет модели (11) на плоскости  $(T, P_{NO})$  ( $P_{NO} \cdot 10^{-6}$  мбар,  $T \cdot 100$  К); *б* – схематические фазовые портреты

1. В области I существует единственное глобально устойчивое стационарное решение.
2. Область II является областью бистабильности, где существует три стационарных решения: два локально устойчивых и одно неустойчивое. В области II<sup>+</sup> также существуют три стационара, однако, здесь лишь один из них локально устойчив. Устойчивым является стационар с наибольшей поверхностной концентрацией [CO] и низкой скоростью реакции.
3. В области III существуют три стационара и один устойчивый предельный цикл. Устойчивым является стационар с наибольшим покрытием поверхности [CO]. Устойчивый предельный цикл окружает неустойчивый стационар с наименьшим значением концентрации [CO].
4. В результате бифуркационного анализа найден ряд точек ко-размерности 2:  $C_1, C_2, C_3, TB_1, TB_2$ . Точки  $C_1, C_2, C_3$  являются точками возврата линии седло-узловой бифуркации; в этих точках стационарное решение является трехкратным. В точках бифуркации Такенса-Богданова

$TB_1$ ,  $TB_2$ , где два собственных значения матрицы Якоби обращаются в нуль, сходится линия нуля якобиана  $sn$ , линия бифуркации Андронова-Хопфа  $h$  и линия петли сепаратрисы седла  $sl$ .

5. Граница области существования автоколебаний состоит из а) линии бифуркации Андронова-Хопфа  $h$ , б) линии петли сепаратрисы седла  $sl$ .

Схематические фазовые портреты для каждой из областей (I(1), II(2), II<sup>+</sup>(2'), III(3)) показаны на рис. 5б. Устойчивые и неустойчивые особые точки типа узла изображены соответственно черными или белыми кружками. Особые точки типа седла изображены наполовину закрашенными кружками. Устойчивые предельные циклы представлены окружностями. Стрелками указаны направления траекторий.

## 5. ДИНАМИКА МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Исследование динамики имитационной модели будем проводить в области автоколебаний точечной модели. (Напомним, что при этом точечная система имеет еще один аттрактор – устойчивый стационар, см. диаграмму на рис. 5.) Латеральные взаимодействия, влияющие на скорость соответствующего элементарного процесса, в микроскопической модели будем учитывать в формуле для энергии активации  $E$ :

$$E_i = E_{i,0} + n \cdot \varepsilon_{i,NO} + m \cdot \varepsilon_{i,CO}, \quad (10)$$

где  $n$  – количество частиц [NO], а  $m$  – количество частиц [CO], находящихся на расстоянии первого соседства с  $i$ -й ячейкой.

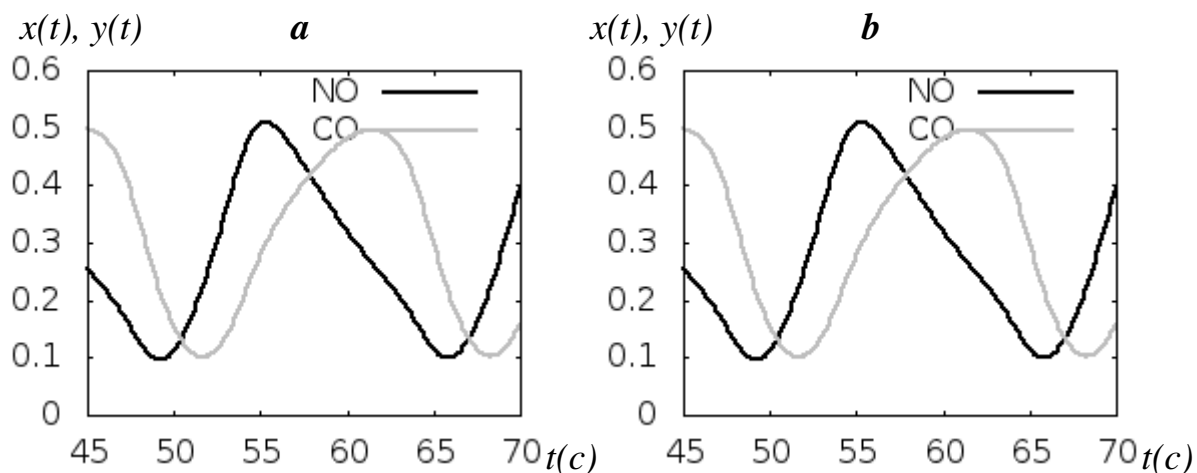
Поскольку макроскопическая модель имеет строгую микроскопическую трактовку, то на большом фрагменте и при большой скорости миграции адсорбированных частиц по поверхности изменение средних значений концентраций в стохастической модели должно описываться точечной моделью. Действительно, расчеты показали, что в условиях хорошо перемешанного адсорбционного слоя и низкого уровня случайных флуктуаций траектория развития стохастической модели стремится либо к стационару точечной модели, либо выходит на предельный цикл.

Исследуем влияние скорости миграции на автоколебания. Выберем фрагмент размером  $150 \times 150$  и возьмем следующий набор параметров:

$$T = 406 \text{ К}, P_{CO} = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ мбар}, P_{NO} = 3.7 \cdot 10^{-6} \text{ мбар}$$

Начальные концентрации зададим так, чтобы они соответствовали точке лежащей на предельном цикле точечной модели. При большой скорости диффузии ( $D = \kappa_6 = \kappa_7 = 100 \text{ с}^{-1}$ ) микроскопическая стохастическая модель демонстрирует устойчивые автоколебания, форма и период которых близки к характеристикам колебаний в макромоделе. На рис. 6 показано сравнение эволюции микроскопической модели с решением

точечной. Заметны незначительные отличия в амплитуде колебаний. Увеличение скорости миграции в имитационной модели приводит к снижению уровня пространственных корреляций в адсорбционном слое, а увеличение размеров решетки ведет к снижению уровня случайных флуктуаций в системе. В результате колебания становятся все более регулярными и сильнее приближаются к автоколебаниям точечной модели. Это говорит о том, что в микроскопической модели реализуются кинетические автоколебания, существенную роль в которых играют латеральные взаимодействия.

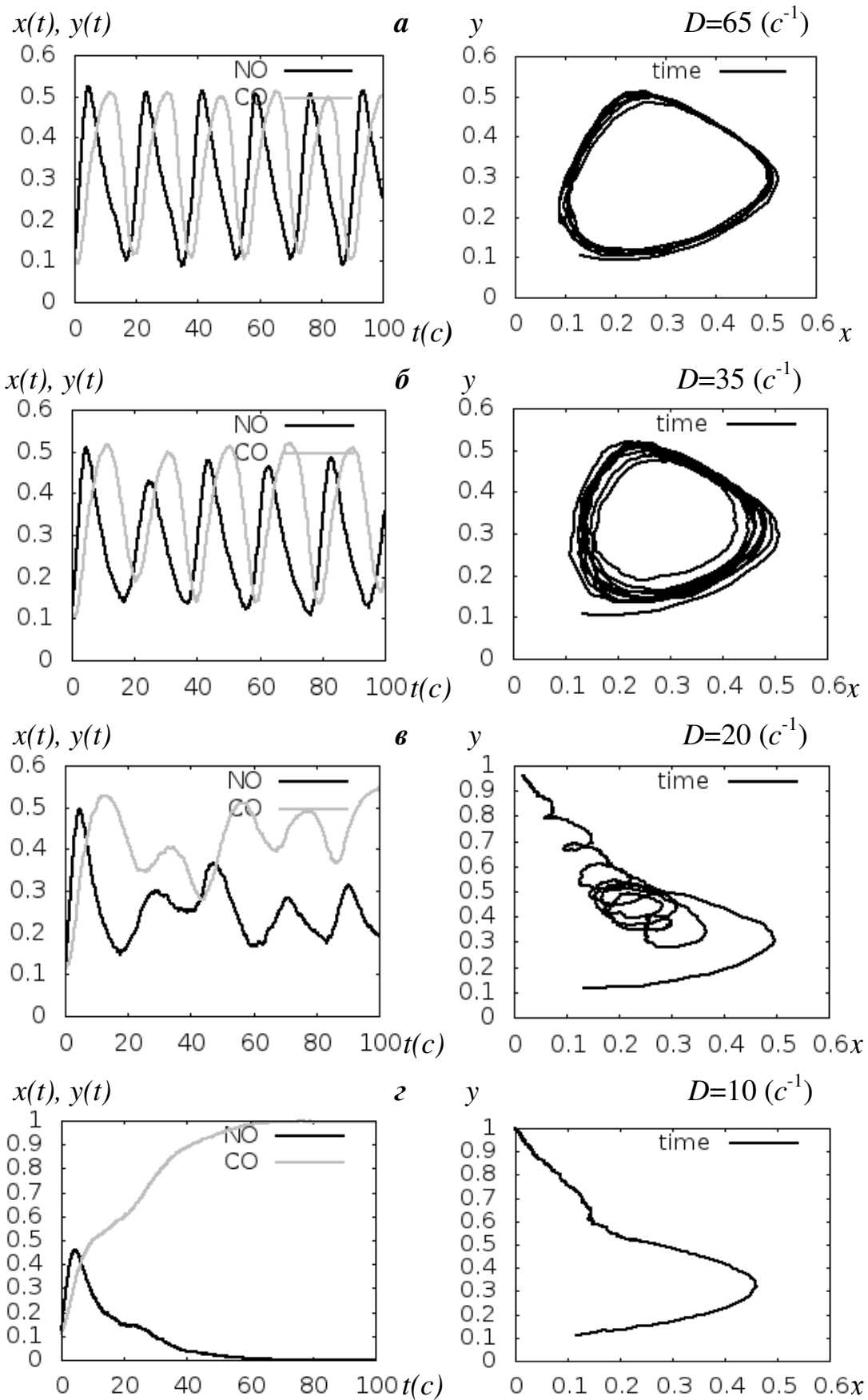


**Рис. 6.** Сравнение автоколебаний решеточной (а), со скоростью поверхностной диффузии  $100 \text{ c}^{-1}$ , и точечной (б) моделей

При уменьшении подвижности, напротив, роль пространственных корреляций в имитационной модели возрастает, колебания становятся все менее регулярными, а фазовая траектория, описывающая циклы, становится все более размытой (рис. 7, а и б). При скорости миграции  $D=\kappa_6=\kappa_7=35 \text{ c}^{-1}$  наблюдаются колебания с переменной амплитудой и почти постоянным периодом, но который превосходит период кинетических автоколебаний. При еще более низкой скорости миграции  $D=\kappa_6=\kappa_7=20 \text{ c}^{-1}$  сначала возникают нерегулярные колебания, которые затем прекращаются, и система осциллируя выходит на стационар, близкий к стационару точечной модели (рис. 7, в).

Такой нетривиальный немонотонный характер перехода к стационару объясняется тем, что медленная диффузия не может связать весь фрагмент в единую систему, и он распадается на отдельные части, в которых в разные моменты времени происходит прекращение колебаний и выход на стационар.

При совсем низкой скорости диффузии  $D=10 \text{ c}^{-1}$  колебания не возникают вообще, система выходит на стационар (рис. 7, г).



**Рис. 7.** Влияние скорости диффузии на эволюцию системы: *слева* изображены зависимости концентраций от времени, *справа* – фазовые портреты.

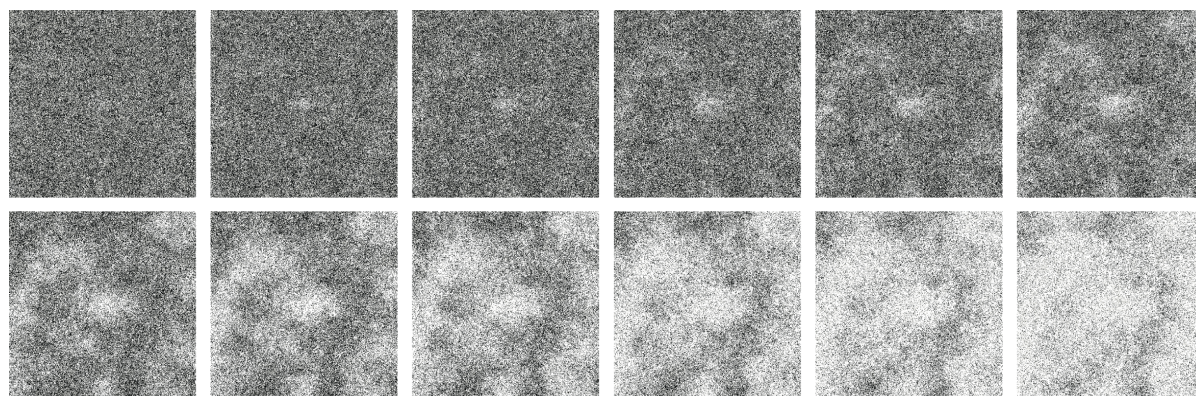


Таким образом, в рассматриваемом случае флуктуации играют негативную роль в реализации кинетических колебаний и приводят к их уничтожению при высоком уровне флуктуаций. Известно, что в других случаях ограниченная подвижность и наличие флуктуаций наоборот способствует возникновению колебаний, которых точечная система не имеет [14],[16].

Рассматриваемая модель реакции имеет область параметров, где стационар демонстрирует возбудимый характер. В этом случае возможно возникновение *наведенных флуктуациями колебаний* при высокой скорости диффузии на решетке небольшого размера.

А в области множественности стационарных состояний при низкой скорости диффузии возможны *наведенные флуктуациями фазовые переходы*, которые имеют вид нерегулярных колебаний. Подробный анализ этих случаев выходит за рамки данной работы.

**Фазовые волны.** Исследуем подробнее механизмы возникновения колебаний на микроуровне. На рис. 8 приведена серия мгновенных снимков поверхности; адсорбированные молекулы [CO] изображены черным цветом, молекулы [NO] – серым, а свободные места отмечены белым цветом.

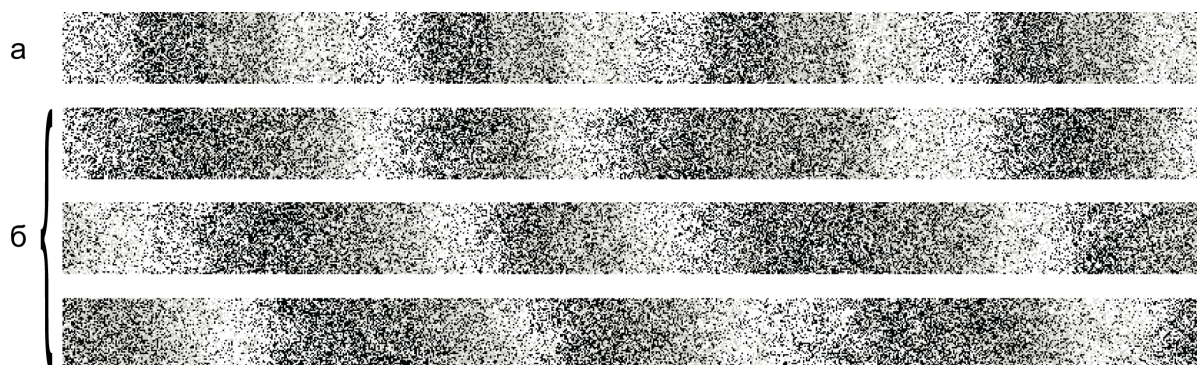


**Рис. 8.** Мгновенные снимки участка поверхности, полученные с интервалом 0.5 секунд, при значении скорости диффузии  $100 \text{ c}^{-1}$

Анализ фильмов с поверхности решеточной модели показал, что в ходе реакции в разных частях поверхности постоянно зарождаются и разрушаются «вихри». В этих вихрях бурно идет реакция, и адсорбционный слой образуется, а затем почти полностью удаляется с поверхности. Вихри могут перемещаться по поверхности и распадаться на более мелкие вихри. Частота образования и количество вихрей сильно зависят от скорости поверхностной диффузии и соответственно от размера рассматриваемой поверхности. Наиболее устойчивые вихри наблюдаются при средних скоростях диффузии.

Наблюдая за распадом вихрей, можно заметить также образование локальных бегущих волн, которые разрушаются и исчезают при столкновении с другими подобными волнами. Нерегулярная волновая динамика на поверхности катализатора в ходе реакции указывает на то, что при определенных условиях можно попытаться возбудить бегущие и спиральные волны на всем фрагменте.

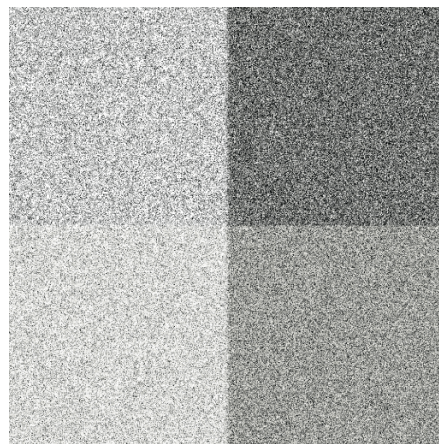
**Бегущие волны.** Волны, возникающие в области колебаний, называются фазовыми, поскольку они не переносят вещество, а только фазу. Для возбуждения бегущей волны воспользуемся следующей процедурой задания начальных данных, обычной для такой задачи. Сначала на небольшом квадратном фрагменте решетки рассчитаем стохастический предельный цикл, описывающий кинетические колебания. Цикл разделим на несколько равных частей, например, 8. Из мгновенных снимков поверхности, выполненных через равные промежутки времени, составим прямоугольный фрагмент решетки, который и будем брать в качестве начального состояния. В расчетах использовались квадратные решетки размером  $50 \times 50$ , из которых потом составлялся прямоугольный фрагмент размером  $800 \times 50$ .



**Рис. 9.** Поверхность размером  $800 \times 50$ ; а) начальное распределение концентраций; б) движение фазовой волны слева на право, с интервалом в 5 секунд и скоростью диффузии  $50 \text{ с}^{-1}$ .

На рис. 9 изображены результаты стохастического моделирования распространения бегущей волны с использованием периодических граничных условий. Волна движется справа налево. На фронте идет интенсивная реакция между молекулами  $[\text{CO}]$  и  $[\text{NO}]$ , в результате которой адсорбционные центры освобождаются; поэтому зона фронта – белая, на ней много свободных мест. Периодические условия приводят к тому, что волна все время расчетов находится на фрагменте: дойдя до границы, она появляется с другой стороны.

**Спиральные волны.** Для возбуждения «вихря», спиральной волны, зададим квадратную решетку размером  $1000 \times 1000$  и на границе поставим условия непротекания Неймана (ноль потока). Начальные данные подготовим специальным образом. Квадрат, в котором рассчитывается решеточная модель, разделим на четыре равные части. Как и в предыдущем случае будем использовать предельный цикл, который описывает кинетические колебания в фазовом пространстве системы. Колебания посчитаем методом Монте-Карло на фрагменте  $500 \times 500$ . Начальные данные для спиральной волны сложим из четырех последовательных мгновенных снимков, полученных в процессе движения по стохастическому предельному циклу через равные промежутки времени:  $\tau = T/4$ , где  $T$  – близок к периоду цикла (рис. 10). В численном эксперименте можно наблюдать формирование на микроуровне нерегулярной спиральной волны, вращающейся по часовой стрелке. Движение спиральной волны происходит от краёв в центр, что является не типичным; в западной литературе такие спиральные волны называются «antispiral waves». Серия мгновенных снимков с поверхности представлена на рис. 11.

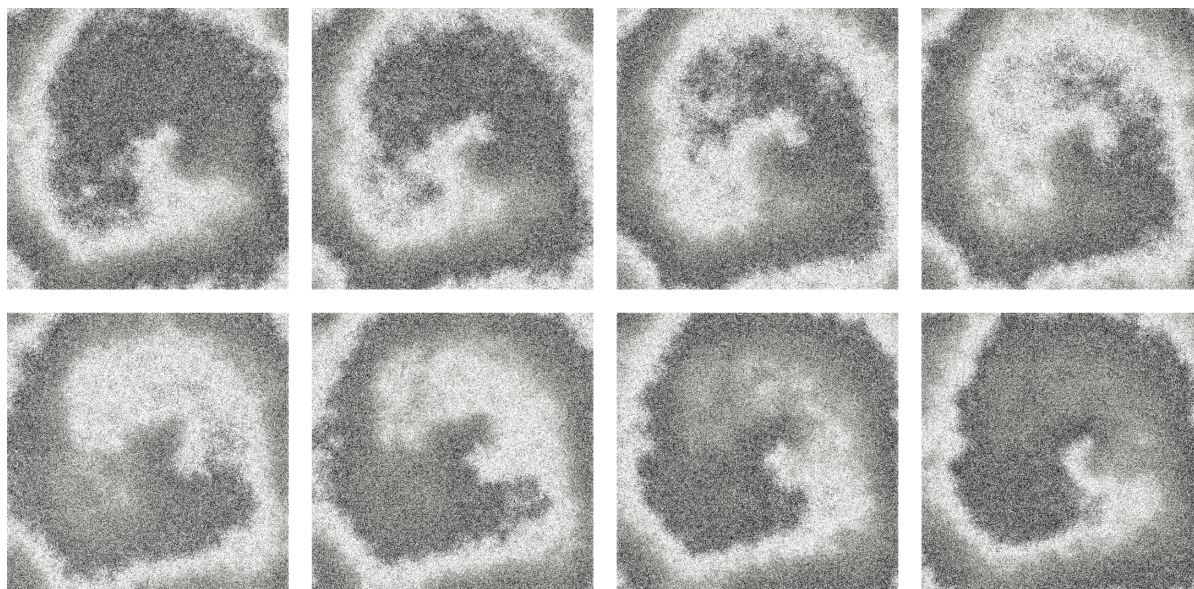


**Рис. 10.** Начальное распределение концентраций для образования спиральной волны.

Механизм вращения спиральной волны на микроуровне в точности такой же, как и механизм продвижения плоской волны. Она представляет собой зону высокой скорости реакции. Профили концентраций в поперечном разрезе соответствуют профилю автоколебаний на рис. 6. На переднем фронте, где соседствуют молекулы  $[CO]$  и  $[NO]$ , принадлежащие зоне возбуждения, идет быстрая реакция. На освободившиеся в результате реакции адсорбционные центры садятся молекулы  $CO$  и  $NO$ , взаимодействуют, освобождая места на поверхности. В результате зона возбуждения смещается.

Для получения представленных результатов использовался малоизвестный и наиболее производительный кинетический многоуровневый метод с реальным течением времени, реализованный последовательным алгоритмом на языке программирования C++. Расчёт производился на одном ядре процессора Intel Xeon X5570. Для поверхности размером  $1000 \times 1000$  со скоростью диффузии  $100 \text{ с}^{-1}$ , длительности реального процесса 200 с и с сохранением состояний всех ячеек каждую 0.1 секунду требовалось около 90 часов расчётного

времени. Значение скорости поверхностной диффузии сильно влияет на общую продолжительность расчёта, поскольку средняя продолжительность нахождения системы в одном из состояний уменьшается.



**Рис. 11.** Движение спиральной волны от краёв в центр по часовой стрелке, на поверхности размером  $1000 \times 1000$  с интервалом 2 секунды, при значении скорости диффузии  $75 \text{ c}^{-1}$ .

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе построена и исследована стохастическая имитационная модель реакции  $\text{NO} + \text{CO}$ , происходящей на поверхности катализатора, а также изучена соответствующая ей точечная модель, которая является приближением среднего поля. Проведен бифуркационный анализ точечной модели, найдены области существования автоколебаний. В стохастической модели исследованы механизмы возникновения кинетических колебаний на микроуровне. Расчёты проводились на решетках, содержащих миллионы узлов, с помощью эффективного многоуровневого метода Монте-Карло. Показано, что причиной возникновения колебаний являются латеральные взаимодействия в слое адсорбата, которые ускоряют скорость реакции и замедляют процессы десорбции.

Исследовано влияние скорости миграции на реализацию кинетических колебаний в микроскопической модели. Показано, что при

низкой скорости миграции колебания прекращаются. Анализ фильмов с поверхности решеточной модели показал, что в ходе реакции в разных частях поверхности то зарождаются, то разрушаются «вихри». При специально заданных начальных условиях в стохастической модели построены плоские бегущие и спиральные волны.

### Литература

1. *C.C. Battaile* The Kinetic Monte Carlo method: Foundation, implementation, and application // *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 2008. V. 197. P. 3386–3398.
2. *D.T. Gillespie* Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81, № 25. P. 2340–2361.
3. *Jansen A.P.J.* Monte Carlo simulations of chemical reactions on a surface with time-dependent reaction-rate constants // *Computer Phys. Comm.* 1995. V. 86. P.1-12.
4. *Maksym P.A.* Fast Monte-Carlo simulation of MBE growth // *Semiconductor Sci. Tech.* 1988. V. 3. P. 594–596.
5. *T P. Schulze* Efficient kinetic Monte Carlo simulation // *J. Comp. Phys.* 2008, V. 227, P. 2455–2462.
6. *Blue J.L., Beichl I., Sullivan F.* Faster Monte-Carlo simulations // *Phys. Rev. E.* V. 51, 1995, P. 867–868.
7. *Fink T, Dath J.-P., Basset M.R. et al.* The mechanism of the «explosive» NO+CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling // *J. Surface. Sci.* 1991. V. 245. P. 96-110.
8. *Fink T., Dath J.-P., Imbihl R., Ertl G.* Kinetic oscillations in the NO+CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P.2109-2118.
9. *Imbihl R., Ertl G.* Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis // *J. Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 697–733.
10. *Eiswirth M., Ertl G.* Pattern formation on catalytic surfaces // *Chemical Waves and Patterns.* Dordrecht: Kluwer. 1995. P. 447–483.
11. *Veser G., Imbihl R.* Synchronization and spatiotemporal self-organization in the NO+CO reaction on Pt(100) .1. Unsynchronized oscillations on the 1×1 substrate // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 11. P. 8483-8491.

12. *Imbihl R., Fink T., Krisher K.* Bifurcation analysis of the tree-variable model for the NO+CO reaction on Pt surfaces // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 8. P.6236-6248.
13. *Куркина Е.С., Макеев А.Г.* Бифуркационный анализ четырехкомпонентной математической модели реакции (NO+CO)/Pt(100)// Обратные задачи естествознания, М.: Изд-во факультета ВМиК МГУ, 1997. С. 52–78.
14. *Куркина Е.С., Семендяева Н.Л.* Исследование колебательных режимов в стохастической модели гетерогенной каталитической реакции // *ЖВМиМФ*, 2004. Т.44, № 10. С. 1808–1823.
15. *Куркина Е.С., Семендяева Н.Л.* Математическое моделирование пространственно-временных структур, возникающих в гетерогенной каталитической системе// *Прикладная математика и информатика: Труды факультета ВМК МГУ*. М.: МАКС Пресс, 2011. № 37. С.14–43.
16. *Куркина Е.С., Макеев А.Г.* Математическое моделирование колебаний в химической реакции типа Лотки, происходящей на поверхности катализатора// *Прикладная математика и информатика: Труды факультета ВМК МГУ*. М.: МАКС Пресс, 2011, №39, С. 70-99.