

УДК 519.142.1+512.643.8

Свердлова Ольга Леонидовна,

к.т.н., доцент кафедры физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: olgasv273@mail.ru

Кондратьева Лариса Михайловна,
к.х.н., преподаватель ГАПОУ ИО АТОПТ, e-mail: kondrateva_lm@mail.ru

АГОРИТМ РАСЧЕТА СКОРОСТИ АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛОБАЛЬНОЙ СТОХАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Sverdlova O.L., Kondrateva L.M.

THE ALGORITHM FOR CALCULATING OXYGEN ADSORPTION RATES USING A GLOBAL STOCHASTIC MOD

Аннотация. В статье предложен алгоритм расчета скорости адсорбции кислорода на поверхности кристалла с учетом глобальной стохастической модели. Построенная модель следует из микроскопической и учитывает стадию взаимодействия контактирующих фаз.

Ключевые слова: алгоритм расчета, скорость адсорбции, глобальная стохастическая модель, флуктуации.

Abstract. The paper proposes an algorithm for calculating the rate of oxygen adsorption on the crystal surface taking into account the global stochastic model. The constructed model follows from the microscopic model and takes into account the interaction stage of the contacting phases.

Keywords: calculation algorithm, adsorption rate, global stochastic model, fluctuations.

Для прогресса в исследованиях адсорбции газов на поверхностях твердых тел приходится использовать, наряду с традиционными методами, теоретические исследования. При этом возможность строгих математических расчетов параметров взаимодействия на границе раздела фаз газ-твердое тело весьма ограничена. Подобные ограничения связаны с влиянием на процесс большого числа различных факторов: наличие предсостояний, характер адсорбционной связи, наличие латеральных взаимодействий и скорость поверхностной диффузии. Для неоднородных поверхностей учет влияния всевозможных факторов на скорость процесса возможен в рамках ограничения пространственной области реакционной системы. Еще одним из факторов, способных смещать непредсказуемым образом характеристики процесса, являются спонтанные флуктуации. Анализ воздействия флуктуаций на эволюцию реакционной системы можно оценить на пути сравнения результатов стохастических моделей с детерминистической. Изложение общего подхода в исследовании модельного примера предложено в работах [1-3].

При адсорбции газа на поверхности твердого тела все атомы и молекулы занимают определенные места – адсорбционные центры, которые определяются потенциалом

взаимодействия частицы с поверхностью. Геометрия расположения адсорбционных центров определяется рельефом поверхности. Наличие атомарного слоя на поверхности может влиять на перестройку поверхности, но при условии, что заполнение адсорбционной поверхности газом достаточно высокое, то в первом приближении можно не учитывать перестройку поверхностного слоя твердого тела [4, 5]. В этой связи моделирование процесса адсорбции кислорода на поверхности кристалла выполнялось в двумерной пространственной области.

Описание кинетики процессов, происходящих на поверхности, составляет иерархическую последовательность математических моделей [6, 7]:

1) микроскопическая стохастическая модель, учитывающая влияние латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами на скорости элементарных стадий и являющаяся наиболее детальной. Данная модель и результаты расчетов представлены в работах [1-3];

2) глобальная стохастическая модель, которая следует из микроскопической при наличии случайного перемешивания частиц на поверхности кристалла. Математическая модель расчета скорости процесса с использованием глобальной стохастической модели

представлена в работе [8];

3) глобальная детерминистическая модель, следующая из стохастической модели, которую предстоит построить.

Цель данной работы заключается в разработке алгоритма расчета скорости адсорбции кислорода на неоднородной поверхности (моносulfида железа) с использованием глобальной стохастической модели.

Моделирование динамики взаимодействия с использованием глобальной стохастической модели выполнялось на основе решения численной задачи для системы дифференциальных уравнений:

1) скорость адсорбции O_2 –

$$\hat{V}_1(i, j) = 2L \cdot P_{O_2} \cdot k_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot \theta_i(0)\theta_j(0) \cdot \hat{I}_1,$$

2) скорость десорбции O_2 –

$$\hat{V}_2 = 2L \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot \theta_i(1)\theta_j(1) \cdot \hat{I}_2,$$

3) скорость образования SO_2 –

$$\hat{V}_3 = 2L \cdot P_{O_2} \cdot e^{-\frac{E_3}{RT}} \cdot \theta_i(1)\theta_j(1) \cdot \hat{I}_3, \quad (1)$$

4) скорость образования FeO

$$\hat{V}_4 = L \cdot P_{O_2} \cdot e^{-\frac{E_4}{RT}} \cdot \theta_i(1) \cdot \hat{I}_4,$$

$$\hat{I}_\alpha = \prod_{\eta} \left(\sum_p \theta_p \cdot \exp(\beta \varepsilon_{\alpha \eta p}) \right)^{m_{\alpha \eta}}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\alpha \eta p}$ – энергетический параметр взаимодействия, $\alpha (\alpha = \overline{1, N_{act}})$ – номер стадии, η – номер соседства ($\eta = \overline{1, 2}$), p – сорт адсорбированной частицы ($p \in \{*, O\}$); $m_{\alpha 1} = m_{\alpha 2} = 4$ для одноузельных процессов, $m_{\alpha 1} = 6, m_{\alpha 2} = 4$ для двухузельных; R – универсальная газовая постоянная; k_α, E_α – предэкспоненциальный множитель и энергия активации стадии с номером α [8, 9]. Процесс миграции выпадает из рассмотрения, так как не изменяет общее число частиц сорта p на фрагменте решетки размером $L = m \times n$.

Начальное состояние системы на фрагменте поверхности $S(0)$ либо полностью соответствует незанятой поверхности, либо формируется после случайного «разбрасывания» по узлам фрагмента заданного числа частиц кислорода. Состояние фрагмента кристаллической решетки $S(t)$ в момент времени t определяется совокупностью чи-

сел заполнения $s_i(t)$ всех его узлов ($i = \overline{1, L}$). Каждое состояние $s_i(t)$ принимает одно из значений:

$$s_i(t) = \begin{cases} 0 - \text{если узел } i \text{ пуст,} \\ 1 - \text{если узел } i \text{ занят атомом} \end{cases} \quad (3)$$

[4].

Численные расчеты поставленной задачи для двумерной области можно получить с помощью динамического метода Монте-Карло [8]. Алгоритм реализации данного метода состоит из пяти этапов и представлен в [8].

Описанный стохастический алгоритм имитирует микроскопические процессы на решетке и учитывает спонтанные флуктуации, существенно влияющие на эволюцию реакционной системы с нелинейной кинетикой.

Для реализации моделирующей программы расчета скорости процесса с использованием глобальной стохастической модели адсорбции кислорода на поверхности моносulfида железа построена блок-схема, представленная на рисунке 1. Каждый из блоков, обозначенных на рисунке 1, представляют собой алгоритмы расчета соответствующих скоростей элементарных стадий. Процедура расчета скоростей элементарных актов основана на решении следующих задач:

1) вероятность осуществления соответствующего элементарного акта. Для решения этой задачи используется математическая модель поверхности структуры кристалла, основанная на строении кристаллической решетки моносulfида железа [1] и распределения частиц адсорбата на неоднородной поверхности адсорбента;

2) непосредственный расчет скоростей элементарных актов на основе теории абсолютных скоростей реакций. Константы скоростей отражают процессы, происходящие на атомно-молекулярном уровне, и служат параметрами при построении кинетических уравнений [1]. В блоке 1 выполняется расчет скорости адсорбции \hat{V}_1 для элемента a_{ij} , изменение параметров $e = f(i), g = \varphi(j)$. В блоке 2 выполняется расчет скорости образования $SO_2 \left(\hat{V}_3 \right)$ для элемента a_{ij} при $i = 2k - 1, j = 2k - 1, k \in N$, изменение параметров $e = f(i), g = \varphi(j)$.

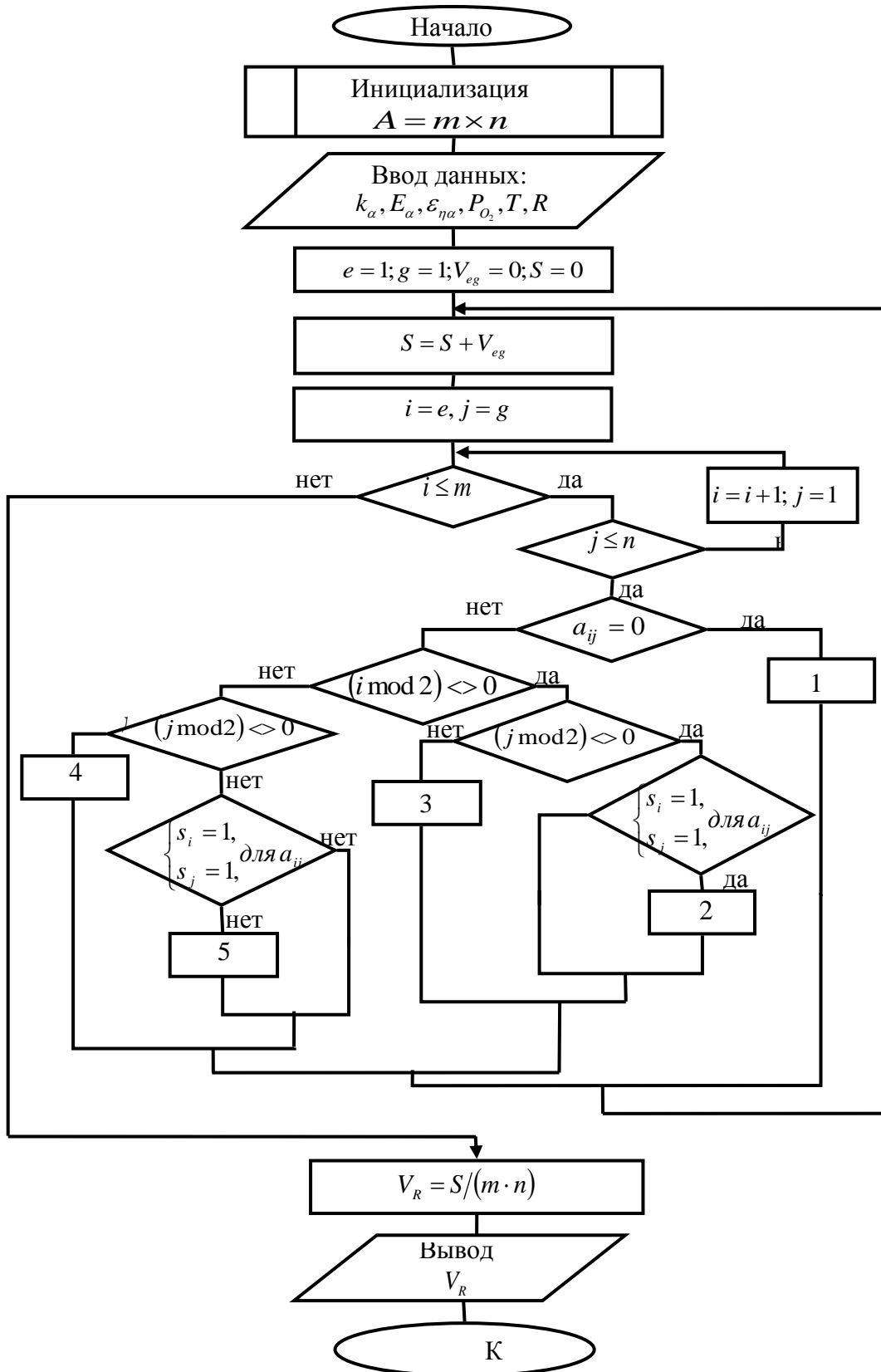


Рисунок 1 – Блок-схема алгоритма расчета скорости адсорбции кислорода на поверхности моносульфида железа (глобальная стохастическая модель).

В блоке 3 выполняется расчет скорости образования $FeO(\hat{V}_4)$ для a_{ij} при $i = 2k - 1, j = 2k$, изменение параметров $e = f(i), g = \varphi(j)$. В блоке 5 выполняется расчет скорости образования $FeO(\hat{V}_4)$ для элемента a_{ij} при $i = 2k, j = 2k - 1$, изменение параметров $e = f(i), g = \varphi(j)$. В блоке 5 выполняется расчет скорости образования $SO_2(\hat{V}_3)$ для элемента a_{ij} при $i = 2k, j = 2k$, изменение параметров $e = f(i), g = \varphi(j)$.

Построенная блок-схема является основной составной частью алгоритма расчета скорости адсорбции кислорода на поверхности кристалла с использованием глобальной стохастической модели [8]. Глобальная стохастическая модель представляет описание в терминах общего числа частиц кислорода, адсорбированных на поверхности, в отличие от микроскопической стохастической модели, описывающей процесс в терминах заполнения всех узлов решетки [10]. Сравнение результатов расчетов по микроскопической стохастической модели и глобальной стохастической модели позволит оценить влияние спонтанных флуктуаций на динамику реакционной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Свердлова, О.Л.** Автоматизация управления технологическими процессами разделения газов в промышленности: специальность 05.13.06: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук защищена / Свердлова Ольга Леонидовна; Иркутский государственный университет путей сообщения. – Иркутск, 2014. – 117 с. – Библиогр.: с. 42-63. – Текст: непосредственный
2. **Свердлова, О.Л.** Математическая модель взаимодействия кислорода с поверхностью моносульфида железа / О.Л. Свердлова, С.В. Иванова, Н.М. Туркина. – Текст: непосредственный // Вестник АГТА. – 2014. – № 8. – С. 118-122.
3. **Свердлова, О.Л.** Общий подход к описанию нелинейной динамики взаимодействия на границе раздела фаз газ-твердое тело / О.Л. Свердлова, Л.М. Кондратьева. – Текст: непосредственный // Вестник АнГТУ. – 2019. – № 13. – С. 97-100.
4. **Свердлова, О.Л.** Математическое моделирование затухания автоколебаний адсорбции кислорода на неоднородной поверхности с использованием стохастического подхода / О.Л. Свердлова, Н.Н. Добрынина, Л.Г. Евсевлева, Н.Н. Туркина. – Текст: непосредственный // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – Иркутск. – 2015. – № 4. – С. 88-91.
5. **Товбин, Ю.К.** Теория абсолютных скоростей реакций на границе раздела фаз газ-твердое тело / Ю.К. Товбин. – Текст: непосредственный // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 9. – С. 1030-1045.
6. **Макеев, А.Г.** Автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции: сравнение детерминистического и стохастического подходов к моделированию / А.Г. Макеев, Н.Л. Семендяева. – Текст: непосредственный // Математическое моделирование. – 1996. – Т. 8, № 8. – С. 76-96.
7. **Макеев, А.Г.** Сравнение стохастического и детерминистического подходов к моделированию мономолекулярной термодесорбции / А.Г. Макеев, Н.Л. Семендяева. – Текст: непосредственный // Математическое моделирование. – 1995. – Т. 7, № 8. – С. 29-40.
8. **Свердлова, О.Л.** Глобальная стохастическая модель процесса адсорбции кислорода на поверхности кристалла / О.Л. Свердлова, Л.М. Кондратьева, С.В. Иванова. – Текст: непосредственный // Сборник научных трудов ангарского государственного технического университета. – Ангарск. – 2019. – С. 222-227.
9. **Глесстон, С.** Теория абсолютных скоростей реакций: [пер. с англ.] / С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – М.: ИИЛ, 1948. – 583 с. – Библиогр.: С. 10-30. – Текст: непосредственный
10. **Свердлова, О.Л.** Стохастическая модель процесса адсорбции кислорода / О.Л. Свердлова, Л.М. Кондратьева, С.В. Иванова. – Текст: непосредственный // Новые информационные технологии в исследовании сложных структур // Материалы XIII Международной конференции. – Томск. – 2020. – С. 106.