

В.В. Садовников

**Теория гетерогенного катализа
Теория хемосорбции**



Москва
2021

В.В. Садовников

Теория гетерогенного катализа
Теория хемосорбции

Москва
2021

Садовников, Василий Васильевич.

Теория гетерогенного катализа Теория хемосорбции / В.В.Садовников.

Кандидат химических наук. – М. : Изд-во Триумф, 2021. – 42 с.

Данная монография является продолжением монографии В.В.Садовников. Латеральное взаимодействие. Москва 2006. Издательство «Анта-Эко», 2006. ISBN 5-9730-0017-6. В данной работе более доступно сформулированы основы теории гетерогенного катализа и теории хемосорбции. Книга состоит из двух частей, тесно связанных между собой. Это теоретические основы гетерогенного катализа и хемосорбции.

В теории гетерогенного катализа подробно описан эксперимент, который необходимо провести, чтобы выделить стадии каталитической реакции, найти стехиометрию каждой из стадий. В основе этого эксперимента лежит необходимость получить точное значение удельной поверхности катализатора, числа центров, на которых протекает реакция и выходных кривых каждого из продуктов реакции. Подробно описаны процедуры получения этих данных. Предложены и решены уравнения, позволяющие рассчитать кинетические параметры неравновесной стадии и термодинамические параметры равновесной стадии.

Описание количественной теории хемосорбции выполнено на основе описания движения атома по грани кристалла. Сформулированы аксиомы, на которых должна базироваться эта математика, написан математический аппарат теории и представлена подробнейшая инструкция того, как ею пользоваться. Приведены многочисленные решения представленных уравнений.

Первая аксиома: атом, передвигаясь по поверхности, присутствует только в местах с минимумами потенциальной энергии.

Вторая аксиома: грань атома разбивается на ячейки, а положение атома на поверхности грани задается одним параметром: номером ячейки.

Третья аксиома: атом взаимодействует с окружающими его материальными телами только в точках минимума потенциальной энергии.

Четвёртая аксиома: решением уравнений является карта расположения атомов на поверхности.

Пятая аксиома: в основе количественных уравнений лежит понятие статистически независимой частицы. Энергии образования этих частиц и их концентрации рассчитываются разработанной программой.

Программа, основанная на этих аксиомах, позволяет смоделировать и рассчитать энергии взаимодействия атомов на любой грани кристалла.

Монография предназначена для студентов, аспирантов и научных сотрудников, обучающихся работе и работающих в области нефтехимии и нефтепереработки.

Sadovnikov, Vasilij Vasiljevich.

Heterogeneous catalysis theory / V.V.Sadovnikov, PhD in Chemistry. –
M. : Triumph, 2021. – 42 p.

This monograph is a continuation of the monograph by V.V. Sadovnikov. Lateral interaction. Moscow 2006. Publishing house "Anta-Eco", 2006. ISBN 5-9730-0017-6. In this work, the foundations of the theory of heterogeneous catalysis and the theory of chemisorption are more easily formulated. The book consists of two parts, closely related to each other. These are the theoretical foundations of heterogeneous catalysis and chemisorption.

In the theory of heterogeneous catalysis, an experiment is described in detail, which must be carried out in order to isolate the stages of a catalytic reaction, to find the stoichiometry of each of the stages. This experiment is based on the need to obtain the exact value of the specific surface area of the catalyst, the number of centers at which the reaction proceeds, and the output curves of each of the reaction products. The procedures for obtaining this data are described in detail. Equations are proposed and solved that allow calculating the kinetic parameters of the nonequilibrium stage and the thermodynamic parameters of the equilibrium stage.

The description of the quantitative theory of chemisorption is based on the description of the motion of an atom along a crystal face. The axioms on which this mathematics should be based are formulated, the mathematical apparatus of the theory is written and the most detailed instructions on how to use it are presented.

The first axiom: an atom, moving along the surface, is present only in places with minima of potential energy.

The second axiom: the face of an atom is divided into cells, and the position of the atom on the surface of the face is set by one parameter: the cell number.

The third axiom: the atom interacts with the surrounding material bodies only at the points of minimum potential energy.

The fourth axiom: the solution of the equations is a map of the arrangement of atoms on the surface.

The fifth axiom: quantitative equations are based on the concept of a statistically independent particle. The formation energies of these particles and their concentration are calculated by the developed program.

The program based on these axioms allows you to simulate and calculate the interaction energies of atoms on any crystal face.

The monograph is intended for students, post-graduate students and researchers studying work and working in petrochemistry and oil refining.

СОДЕРЖАНИЕ

Теория гетерогенного катализа

1. Введение	6
2а. Уравнения $W=f(C_i)$	8
2б. Что такое «замещение»?	9
2с. Уравнения $C_i=f(t)$	9
3. Как вычислить количество центров, Z_0 , на которых протекает реакция	10
4. Как определить стехиометрию промежуточных соединений и составить стехиометрические уравнения стадий реакции	11
5. Как образуется пропилен?	12
6. Как отличить равновесные стадии от неравновесных стадий?	12
7. Расчет численных значений термодинамических параметров стадий	13
8. Расчет численных значений кинетических параметров стадий	14
9. Заключение	16

Теория хемосорбции

Введение	18
I. Координаты материальной точки	18
II. Учет сил, действующих на поверхности	20
II.1. Статистически независимая частица	20
II.2. Количество статистически независимых частиц на бесконечной поверхности	21
II.3. Учет сил взаимодействия. Энтальпии конфигураций. Глубина потенциальной ямы	22
III. Импульс материальной точки	22
III.1. Программа	23
IV. Сравнение с экспериментом	28
V. Время счета	28
VI. Заключение	29
VII. Приложения	29
VIII. Что может быть рассчитано с использованием этой математики?	38
IX. Примеры решения уравнений. Иллюстрации	38
X. Выводы	40
XI. Вопросы	41
Литература	42

Теория гетерогенного катализа

1. Введение. Механизмы гетерогенных каталитических реакций, рассматриваемые в настоящее время, были сформулированы в начале прошлого века. Логика их построения базировалась на следующих принципах. 1. Очевидно, что гетерогенная каталитическая реакция протекает на поверхности катализатора. 2. Считалось, что катализатор в ходе реакции остается без изменений. Поэтому казалось очевидным, что если, например, газовая реакция $A=B+C$ протекает с участием поверхности катализатора, то вначале вещество А должно присоединиться к поверхности, или «адсорбироваться», $A+Z=AZ$. После этого должна происходить «поверхностная реакция», (перегруппировка): $AZ+Z=BZ+CZ$. И, наконец, каждый из продуктов реакции должен «отщепиться» от поверхности, то есть «десорбироваться», $BZ=B+Z$ и $CZ=C+Z$. При этом продукты реакции должны освободить "чистую" поверхность катализатора, такую же, какой она была до описанного акта, подготавливая ее к следующему акту реакции. Это должно происходить на том основании, что катализатор после протекания акта реакции должен оставаться без изменения. Адсорбция квалифицируется в химии как присоединение, десорбция – как отщепление. «Каталитически активный центр» Z представлялся как некий условный центр, на котором протекает данная конкретная реакция. Эта логика и составляет основу механизма Ленгмюра-Хиншельвуда, предложенного учеными, впоследствии ставшими Нобелевскими лауреатами. Все разнообразие последующих вариантов механизмов сводилось вот к чему. Указывалось на то, что каждый из компонентов реакции должен продиффундировать к поверхности, а продукты реакции – от поверхности в газовую фазу, и если процессы диффузии в газовой фазе – медленные процессы, то это усложняет изучение явления и искажает уравнения, описывающие процесс. Но простота логического построения и авторитет Нобелевских лауреатов до сих пор не ставятся под сомнение.

Но впоследствии выяснилось следующее. Если молекула органического вещества, А, меченая, например, изотопами углерода, ^{14}C , или трития, ^3H , адсорбировать на «свежую», или «чистую» поверхность катализатора, то продукты реакции, В и С, полученные из этой молекулы, **не** появляются в газовой фазе, а остаются на поверхности, формируя «некоторый поверхностный слой». Причем даже стехиометрию таких слоев никто не изучал потому, что не существовало методов ее изучения. Далее выяснилось, что если молекулами А заполнить все центры, на которых в итоге образуются продукты реакции, а затем провести второй акт реакции, и ввести в реактор те же молекулы А, но содержащие атомы другого изотопного состава, например, ^{12}C или ^1H , то продукты реакции в газовой фазе появятся, но они будут содержать не эти атомы, а те, которые находились раньше на поверхности, то есть атомы ^{14}C и ^3H . Это значит, что имеет место процесс **замещения** продуктов реакции «какими-то фрагментами» вступающей молекулы А. Замещение, как новый класс химических реакций, был открыт в 1934 году Ингольдом и Хьюзом. Но это было время, когда механизм Ленгмюра-Хиншельвуда уже окончательно завоевал умы специалистов по гетерогенному катализу, и поэтому никто не применил его к реакциям, протекающим на

поверхности. Замещение как класс стадий гетерогенной каталитической реакции предложил я в 1970 году [1].

Далее, если изучать теплоту адсорбции продуктов реакции на чистой поверхности катализатора, то во всех описанных в литературе случаях она очень велика. Скорость их адсорбции тоже очень велика. Так, теплота адсорбции воды на окиси алюминия (это один из продуктов реакции разложения спиртов или окислительного дегидрирования углеводородов) достигает значений в 400 кДж/моль. Это значит, что в обратном процессе - десорбции воды, реакция должна преодолеть такой же энергетический барьер: 400 кДж/моль. Но энергия активации самой реакции разложения спиртов составляет всего 80 кДж/моль. Или теплота адсорбции углеводородов на "чистых" металлах обычно составляет около 250 кДж/моль, а энергия активации любой реакции (дегидрирования, крекинга, в которых эти углеводороды являются продуктами реакции) не превышает 100 кДж/моль. Это означает, что продукты реакции переходят в газовую фазу со скоростью гораздо большей той скорости, при которой они могли бы десорбироваться с "чистой" поверхности. То есть десорбция в ходе реакции, протекающая с освобождением "чистой" поверхности, не может **в принципе** иметь места. И так во всех известных в гетерогенном катализе случаях. Поэтому **реакция замещения** фрагментов продуктов реакции фрагментами исходного вещества **составляет основу гетерогенного катализа** во всех известных до сих пор случаях. А аргументы, выдвинутые Нобелевскими лауреатами в пользу предложенного ими механизма, включающего стадии адсорбции – десорбции, оказываются несостоятельными.

Есть еще целый ряд принципиальных проблем, которые не решены в химии гетерогенного катализа. Вот их перечень.

1. Кинетические уравнения, связывающие скорость реакции, W , с концентрацией реагентов, C_i , т.е. $W = f(C_i)$, предложенные нобелевскими лауреатами и считающиеся аргументами в пользу механизмов, включающих стадии присоединения – отщепления, оказались бессмысленны для установления механизмов реакций. Гетерогенная каталитическая реакция описывается системой уравнений, и не может описываться одним уравнением.

2. Не существует способов точного определения максимальной концентрации промежуточных частиц на поверхности. Есть только оценки той величины. И ошибка в ее величине может быть на несколько порядков. Но ведь именно поверхностные частицы наравне с газовыми молекулами должны входить и в стехиометрические и в кинетические уравнения стадий реакции. То есть без точного знания концентрации частиц на поверхности уравнения составить нельзя.

3. Не существует даже способов выделения стадий реакции и изучения каждой из них в ходе реакции.

4. Не существует критериев равновесности стадий реакции и, соответственно, вычисления термодинамических характеристик для равновесных стадий катализа и кинетических характеристик неравновесных стадий катализа.

5. До сих пор не существует способов определения стехиометрии поверхностных соединений. Ну а как можно без всего этого написать правильные уравнения сложной и многостадийной гетерогенной каталитической реакции и,

соответственно, сформулировать правильный механизм реакции? Любой химик скажет, что это невозможно. Ведь именно с правильной стехиометрии соединений и правильных стехиометрических уравнений начиналась современная химия еще в восемнадцатом веке! То есть мы находимся в понимании гетерогенного катализа на том уровне, на котором химия находилась в середине восемнадцатого века. Но отвечать на все поставленные вопросы нужно уже детально и строго. Этому посвящена данная публикация. А выводы этих уравнений, программное обеспечение и описание эксперимента представлены в Монографии: В.В.Садовников, Латеральное взаимодействие, М. 2006. ISBN 5-9730-0017-6 УДК 541.124. [2]

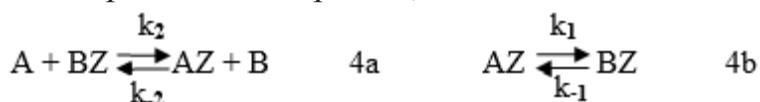
2. Уравнения $W=f(C_i)$. Это уравнения, описывающие зависимость скорости реакции, W , от концентрации реагентов, C_i , участвующих в реакции. Это те уравнения, которые рассматриваются авторами механизмов гетерогенных каталитических реакций. Рассмотрим простейшую реакцию $A \rightarrow B$, в которой предполагается наличие адсорбции исходного вещества и десорбции продукта. Так же уравнения выводили и классики. Уравнение следующее:

$$W=[Z_0] \cdot \frac{\frac{k_1 k_a k_d}{k'_a k_{-1} + k'_a k_d + k_1 k_d} [A] - \frac{k_{-1} k'_a k'_d}{k'_a k_{-1} + k'_a k_d + k_1 k_d} [B]}{1 + \frac{k_{-1} k'_a + k_a k_d + k_1 k_a}{k_1 k'_a + k'_a k_d + k_1 k_d} [A] + \frac{k'_a k'_d + k_1 k_d + k_{-1} k'_d}{k_1 k'_a + k'_a k_d + k_1 k_d} [B]} \quad 2$$

Такой вид имеет **простейшее уравнение** простейшей реакции. Здесь k_a и k_d – константы скорости адсорбции и десорбции вещества A , k_1 и k_{-1} – константы скорости прямого и обратного поверхностных актов, k'_a и k'_d – константы скорости адсорбции и десорбции вещества B . Для того, чтобы проверить уравнение 2 необходимо из независимых экспериментов вычислить все шесть констант скорости и Z_0 , а затем подставить их в уравнение 2 и получить значение W , которое необходимо сравнить с экспериментом. Очевидно, что это невозможно, во всяком случае, никто никогда этого не пытался сделать. Выходили из положения следующим образом. Громоздкие коэффициенты перед концентрациями $[A]$ и $[B]$ заменяли на коэффициенты α , β , γ , δ , и уравнение 2 превращалось в уравнение 3. Это уравнение и проверяли экспериментально.

$$W=[Z_0] \cdot \frac{\alpha [A] - \beta [B]}{1 + \gamma [A] + \delta [B]} \quad 3$$

2а. Для сравнения рассмотрим ту же реакцию $A \rightarrow B$, в которой отсутствуют стадии адсорбции и десорбции, но имеют место стадии замещения:

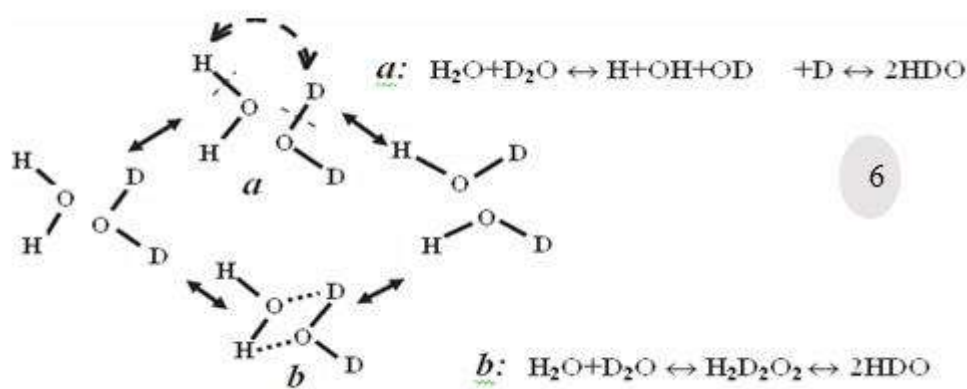


Решение этого уравнения, также выведенного в работе [3], будет следующее:

$$W=[Z_0] \cdot \frac{\frac{k_1 k_2}{k_1 + k_{-1}} [A] - \frac{k_{-1} k_2}{k_1 + k_{-1}} [B]}{1 + \frac{k_2}{k_1 + k_{-1}} [A] + \frac{k_2}{k_1 + k_{-1}} [B]} \quad 5$$

Уравнение 5 также невозможно проверить экспериментально. Но заменяя коэффициенты перед концентрациями $[A]$ и $[B]$ на коэффициенты α , β , γ , δ , уравнение 5 также превращается в уравнение 3. Можно написать еще несколько различных механизмов одной и той же реакции и все они будут соответствовать **экспериментально проверяемому** уравнению 3. Так что выбрать механизм реакции на основании анализа уравнений типа $W=f(C_i)$ принципиально невозможно.

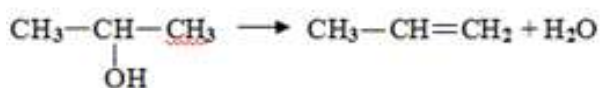
2b. Что такое «замещение»? Покажем, для примера, химическую реакцию, скорость протекания которой легко рассчитать. Это реакция $H_2O + D_2O = 2HDO$, см. схему 6. Эта реакция может протекать как по механизму присоединения – отщепления, (a), так и по механизму замещения (b). В случае (a) сначала должны разорваться связи O-H и O-D, а потом из образовавшихся фрагментов образоваться молекулы HOD. Известно, что энергия разрыва такой связи составляет 460 кДж/моль [4]. Скорость образования HOD по этому механизму, W_a , рассчитанная в работе равна $1,3 \times 10^{-8}$ молекул/(см³×сек). Это меньше чем одна молекула в год в 1 см³!



Если же реакция протекает по механизму **b**, то сначала образуются димеры воды: у атома водорода одной молекулы появляется связь с атомом кислорода другой молекулы. Известна и теплота димеризации. Она составляет около 12 кДж/моль [5]. Известно далее, что вновь образованная связь, отмеченная на схеме штриховой линией, ничем не отличается от первоначальной связи, отмеченной сплошной линией: у нее та же длина связи между атомом водорода и вновь подошедшим атомом кислорода. Естественно, что этот димер распадается с равной вероятностью как на исходные молекулы (H_2O и D_2O), так и на две молекулы HDO. Рассчитанная скорость реакции, протекающей по этому механизму, W_b , также приведенная в цитируемых работах, составляет 10^{28} молекул/(см³×сек). Итак, эта реакция, протекающая по механизму замещения или обмена, **b**, при 600 градусах Кельвина и давлении в 1 атм. должна протекать быстрее, чем реакция по механизму присоединения-отщепления, **a**, в **10^{36} раз**. И это типичный случай.

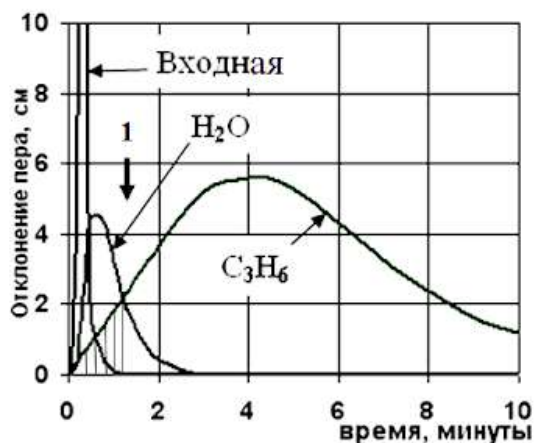
2с. Уравнения $C_i=f(t)$. Итак, уравнения $W=f(C_i)$ бесполезны для установления механизма гетерогенных каталитических реакций. Рассмотрим те уравнения и те эксперименты, на основании которых механизм реакции можно установить. Это уравнения $C_i=f(t)$, описывающие зависимость концентрации реагирующих веществ

на выходе из реактора, C_i , от времени. В хроматографии они называются выходными кривыми. Так, для реакции разложения изопропанола:



7

выходные кривые имеют следующую форму, График 1. Очевидно, что каждая из этих кривых содержит информацию об образовании каждого из продуктов реакции.



3. Как вычислить количество центров, Z_0 , на которых протекает реакция.

Для того чтобы составить стехиометрические, а затем и кинетические уравнения взаимодействия, нужно знать, сколько и каких фрагментов находится на поверхности в каждый момент времени. Начнем с установления совокупной концентрации частиц на поверхности. Это достигается следующим образом. Уже сказано, что изопропанол, введенный на чистую поверхность, не приводит к появлению продуктов реакции до полного заполнения поверхности. Воспользуемся этим универсальным свойством, см. График 2.

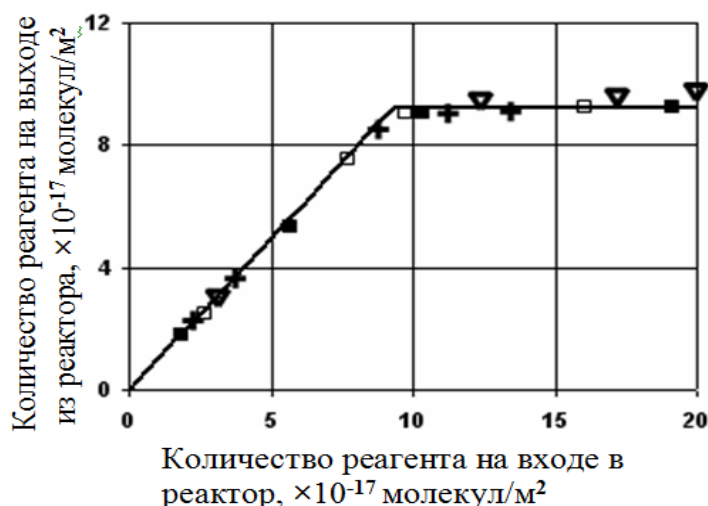


График получен так. На «чистую» поверхность вводятся разные количества спирта и до тех пор, пока его количество не достигает величины $9,5 \times 10^{17}$ молекул спирта, на $1\text{ м}^2\text{ }\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Продукты из него не образуются, хотя скорость «присоединения к поверхности» неизмеримо велика. Но во всех этих случаях из него можно количественно получить продукты реакции, если «заместить» его

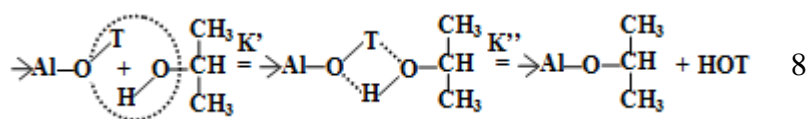
спиртом в следующей порции (треугольники), или просто "заместить" его спиртом другого изотопного состава (зачерненные квадратики), или водой, (светлые квадратики), или получить из него продукты реакции (крестики). Иными словами, все это количество спирта представляют собой промежуточные соединения в этой реакции. Если же ввести на «чистую» поверхность спирта больше, чем $9,5 \times 10^{17}$ молекул/м², то избыток спирта проходит через слой катализатора как неадсорбирующийся газ. То есть $Z_0 = 9,5 \times 10^{17}$ молекул/м² - это максимальное количество промежуточных соединений которые могут находиться на поверхности в ходе реакции. И это постоянная величина. Она не зависит от температуры.

4. Как определить стехиометрию промежуточных соединений и составить стехиометрические уравнения стадий реакции.

Для этого нужно проследить за каждым атомом, как он попадает в поверхностные соединения, и как он из них переходит в продукты реакции. Для этого использовались реагенты, меченные следующими изотопами.

$\begin{array}{c} \text{H}_3^{12}\text{C}-^{12}\text{CH}-^{12}\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>a</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_3^{14}\text{C}-^{14}\text{CH}-^{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>b</i>	$\begin{array}{c} \beta\text{-водород} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{T}_3^{12}\text{C}-^{12}\text{CT}-^{12}\text{CT}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>c</i>
$\begin{array}{c} \text{H}_3^{12}\text{C}-^{12}\text{CH}-^{12}\text{CH}_3 \\ \\ \text{OT} \end{array}$ <i>d</i>	$\begin{array}{l} \rightarrow \text{Al-O}^{12}\text{C}_3\text{H}_7 \text{ } g \\ \rightarrow \text{Al-O}^{14}\text{C}_3\text{H}_7 \text{ } h \end{array}$	$\begin{array}{c} ^{12}\text{T}_3\text{C}-^{12}\text{CH}=\text{CT}_2 \text{ } j \\ \text{H}_2\text{O} \text{ } k \quad \text{T}_2\text{O(НТО)} \text{ } l \end{array}$
$\rightarrow \text{Al-OT} \text{ } e \quad \rightarrow \text{Al-OH} \text{ } f$	$\text{H}_3^{14}\text{C}-^{14}\text{C}=\text{CH}_2 \text{ } i$	

Это трудоемкий процесс, описанный в работах [6, 7, 8], но основные его этапы следующие: 1. Замещение идет через гидроксильные группы. Если пометить поверхностные группы тритием (соединение *e*), то при введении в газовую фазу исходного немеченого спирта (соединение *a*) продуктом реакции будет тритиевая вода, НОТ, см. уравнение 8. Если же поверхностные группы оставить как Al–OH, а тритием пометить концевые группы углеводорода, (соединение *c*), то продуктом реакции замещения будет H₂O. Таким образом, водород, связанный с углеродом, не обменивается с поверхностной гидроксильной группой. Единственный вариант стехиометрического уравнения, удовлетворяющего этим требованиям, выглядит так, как показано на схеме 8:

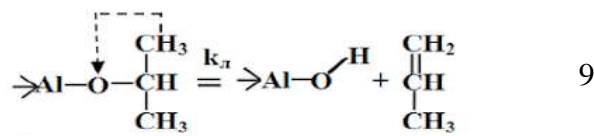


Данная стадия реакции, во-первых, обратима. Ее количественно можно провести в обратном направлении. И, во-вторых, промежуточный комплекс, ассоциат, подчеркнутый линией, при условиях проведения реакции термодинамически устойчив, то есть свободная энергия его образования ниже, чем суммарная свободная энергия соединений, находящихся справа и слева от него.

5. Как образуется пропилен?

Пропилен в ходе реакции получается в необратимой стадии: пик соединения j при прохождении над реагирующими веществами не расширяется, и он не обменивается изотопами с поверхностными комплексами.

В этой реакции пропилен образуется при нагревании изопропоксильной группы до температур реакции. Если в качестве реагента взять вещество c , то есть изопропанол, меченый тритием в углеводородной основе и немеченый в гидроксильной, то на поверхности окажется группа $-Al-OT$. Один из вариантов стехиометрического уравнения его образования представлен схемой 9:



6. Как отличить равновесные стадии от неравновесных стадий.

Итак, реакцию 8 легко провести в прямом и обратном направлении, а реакцию, описываемую уравнением 9 – только в прямом. Это прямой экспериментальный критерий равновесности стадий. Кроме этих экспериментов важно написать уравнения равновесной и неравновесной стадии, поскольку решение этих уравнений приводит к расчету термодинамических и кинетических параметров стадий. Уравнение реакции, в которой поверхностные соединения находятся в равновесии с газовыми молекулами выведено Де Во [9]. Оно имеет вид:

$$t = (mS/w) \cdot f'(B_L) \quad 10$$

где t и B_L – абсцисса и ордината точки выходной кривой, m – навеска катализатора, г, S – его удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$, w – объемная скорость газаносителя, $\text{см}^3/\text{сек}$, f' – производная от концентрации вещества, переходящего на поверхность обратимо и равновесно, по времени. Смысл этого уравнения следующий: время выхода, t , каждого значения ординаты кривой, B_L , обратно пропорционально скорости потока, w . При этом высота каждой точки, в том числе точки максимума, остается неизменной. Если скорость потока увеличивается, то пик **СЖИМАЕТСЯ** обратно пропорционально w , но высота каждой точки, в том числе точки максимума, остается неизменной. Выходная кривая воды, см. График 3, ведет себя именно так. Это означает, что вода переходит в газовую фазу в результате равновесной стадии. Если же стадия неравновесная, то десорбирующийся газ разбавляется инертным газом, в результате чего его концентрация уменьшается. Пик **ПРОСЕДАЕТ** пропорционально w .

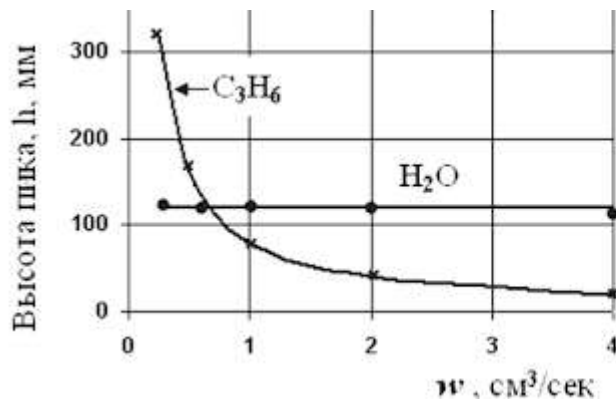


График 3. Зависимость высоты пиков, воды и пропилена, от объемной скорости потока, w .

7. Расчет численных значений термодинамических параметров стадий.

Процедура расчета такая. Вначале по выходной кривой равновесной стадии, в данном случае воды, см. график 4, рассчитываем константу равновесия "изотермы присоединения". Эта методика подробно описана у автора этих расчетов - Де Во [9]. Суть ее в том, что количество вещества, удерживаемого на поверхности, $[ac]$, (форма, подчеркнутая в стехиометрическом уравнении 8) равно площади ОБВГ. При этом концентрация вещества, покидающего поверхность, $[C]$, будет пропорциональна длине отрезка ВД, см. График 4. Зависимость $[ac]$ от $[C]$ подставим в уравнение 11, которое в форме линейной зависимости $1/C$ от $1/[ac]$ представлено уравнением 12. Экспериментальные значения, отражающие эту зависимость при температуре 362 К, представлены на графике 5. Как видим, эта зависимость строго линейна. То есть классические уравнения, выведенные для статистически независимых частиц, выполняются.

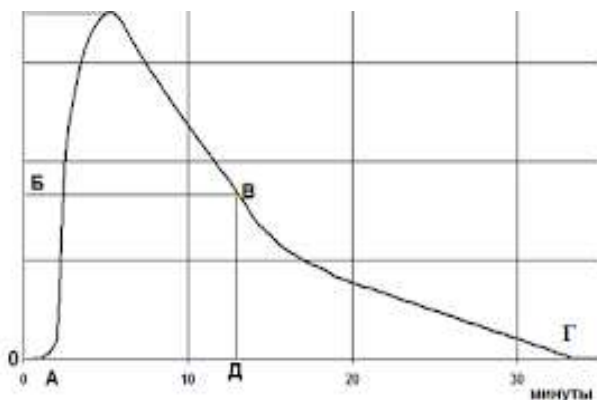


График 4. Выходная кривая воды. Температура $t = 89^\circ\text{C}$, введено в реактор $4,7 \cdot 10^{19}$ спирта, площадь поверхности катализатора в реакторе, $S_k = 110 \text{ м}^2$. Точка О – момент выхода неадсорбирующегося газа.

$$[ac] = [ac_0] \cdot K \cdot [C] / (1 + K \cdot [C]) \quad 11$$

$$1/C = ([ac_0] \cdot K) \cdot 1/[ac] - K \quad 12$$



График 5. Изотерма равновесия. Температура $t = 89^\circ\text{C}$, введено в реактор $4,7 \cdot 10^{19}$ молекул спирта, площадь поверхности катализатора в реакторе, $S_k = 110 \text{ м}^2$.

Вычисляя из уравнения 12 константу равновесия K , можно по уравнению $\Delta G = -RT \ln K$ вычислить свободную энергию Гиббса, G , для разных температур образования комплекса, см. График 6. А по уравнению $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ вычислить энтальпию и энтропию образования комплекса, подчеркнутого в уравнении 8. Эти значения следующие: $\Delta H = -5,58$ [ккал/моль]; $\Delta S = -3$ [кал/(моль·град)].

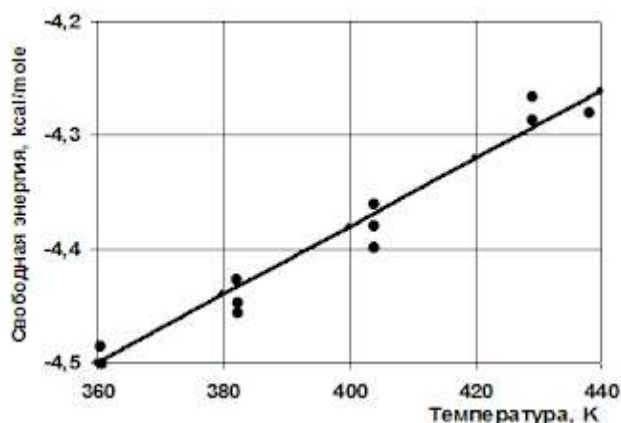


График 6. Зависимость свободной энергии образования комплекса, подчеркнутого в уравнении 14, от температуры. Вычислено по уравнению $\Delta G = -RT \ln K$, из графика 5. • – экспериментальные данные. $\Delta H = -5,58$ [ккал/моль]; $\Delta S = -3$ кал/(моль·град).

8. Расчет численных значений кинетических параметров стадий. Согласно эксперименту, приведенному на Графике 3, стадия образования пропилена необратима. Предполагаем согласно стехиометрическому уравнению 9, что это мономолекулярная реакция. В этом случае кинетическое уравнение будет представлено уравнением 13 или в логарифмической форме уравнением 14. Из графика 7 видно, что это уравнение строго соблюдается в широком интервале малых концентраций. Этот интервал больше, чем три порядка, кривая 1. Но при малых временах, кривая 2, экспериментальная кривая располагается ниже кривой 1. Так бывает в том случае, если в реакции наблюдается «вырожденный первый порядок». Рассмотрим такое уравнение. Это стехиометрическое уравнение 15 и соответствующее ему кинетическое уравнение 16, в котором скорость этой стадии реакции будет зависеть как от концентрации $-\text{Al}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$, так и от концентрации $-\text{Al}=\text{O}$:

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt} = k_1 \cdot [\text{C}_3\text{H}_7] \quad 13$$

$$\ln[\text{C}_3\text{H}_6] = \ln[\text{C}_3\text{H}_7] - k_1 \cdot t \quad 14$$

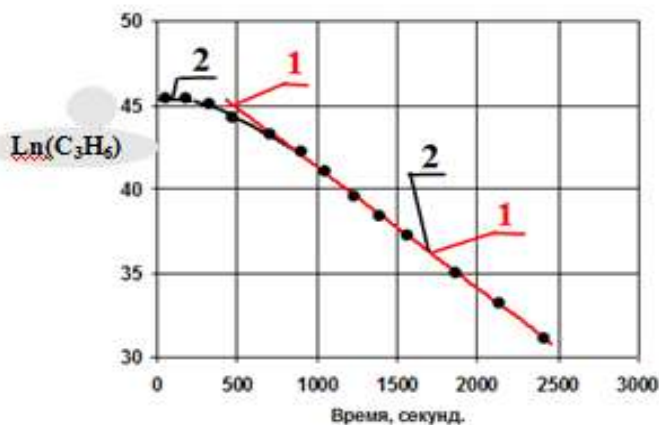
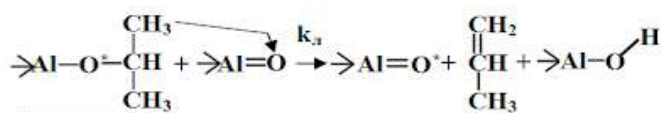


График 7. Кривая 1 – зависимость $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_6)$ от времени. Кривая 1 – зависимость $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_6)$, описываемая уравнением 14 со значением $k_1=0,00224 \text{ [сек}^{-1}\text{]}$. Кривая 2 – экспериментальная кривая. Графики 1 и 8.

Это интервал времени от 0 до 3000 секунд, см. график 7. Если протон отщепляется не на кислород, входящий в алкоксидную группу, как в стехиометрическом уравнении 9, а на группу $[-\text{Al}=\text{O}]$, как в стехиометрическом уравнении 15, то реакция будет бимолекулярной и описываться системой кинетического, 16, и балансового уравнения 17. Где $[-\text{Al}=\text{O}_1]$ – количество групп в момент времени 1, см. График 1. Это атомы кислорода, не заблокированные метильными группами. Решая уравнения 16 и 17, получаем кривую зависимости концентрации пропилена, приведенную на графике 8, которая приемлемо совпадает с экспериментальными данными.



15

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt} = k_2 \cdot [-\text{Al-O-C}_3\text{H}_7] \cdot [-\text{Al=O}] \quad 16$$

$$[-\text{Al=O}]_t = [-\text{Al=O}_1] + [-\text{Al-O-C}_3\text{H}_7]_t \quad 17$$

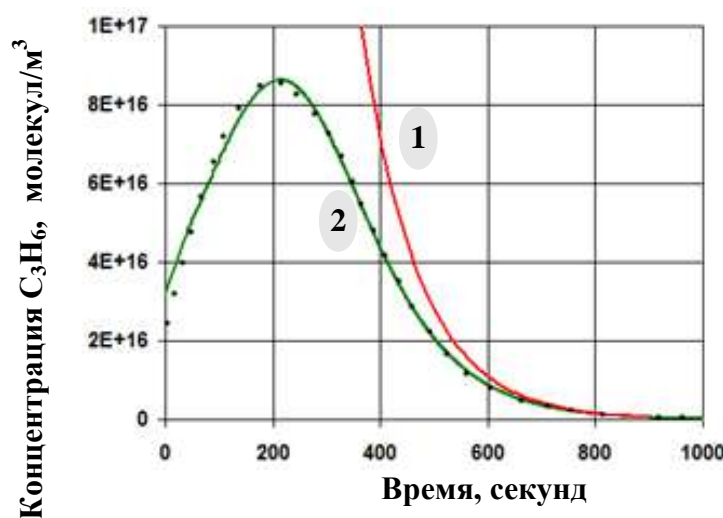


График 8. Выходная кривая C_3H_6 как функция времени. Кривая 1 – зависимость $C = (d\text{C}_3\text{H}_6/dt)/w$ от времени, описываемая уравнением 14. Кривая 2 – зависимость C от времени, описываемая уравнениями 16 и 17. Точки рассчитаны из экспериментальной выходной кривой пропилена, при условиях, показанных на Графике 1.

Далее рассчитываем численные значения константы скорости, k_{12} , при температурах T_1 и T_2 , то есть k_{121} и k_{122} . Затем по уравнению 18

$$E=R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot (\ln k_{11} - \ln k_{12}) / (T_1 - T_2)$$

18

рассчитываем энергию активации лимитирующей стадии, E , и по уравнению $k_d = k_{ол} \cdot \exp(-E/RT)$ предэкспоненциальный член, $k_{ол}$. Итак, $E = 112$ кДж/моль, $k_{ол} = 5,5 \times 10^{-9}$ [м²частиц⁻¹сек⁻¹].

9. Заключение. Официальная теория гетерогенного катализа находится в таком состоянии, в котором химия газовых реакций находилась в восемнадцатом веке. По методикам, вытекающим из существующих теорий, невозможно определить ни стехиометрию промежуточных поверхностных соединений, ни их число, ни стехиометрические уравнения их взаимного перехода. Нет понятия "статистически независимой частицы на поверхности", которое в химии лежит в основе кинетических и термодинамических уравнений, и нет критериев существования таких частиц. Поэтому невозможно написать кинетические уравнения, в которых участвуют эти промежуточные соединения. Без этого принципиально невозможно доказать механизм ни одной гетерогенной каталитической реакции. Хуже всего еще и то, что эти основы теории и методы исследований разрабатывались в 70х годах прошлого века, но до сих пор не внедрены в практику. Эта статья предназначена для того, чтобы в доступном и очень сокращенном виде разъяснить эти принципы и продемонстрировать методики, которые подробно рассмотрены в цитируемых работах.

Итак, для того, чтобы правильно установить механизм гетерогенной каталитической реакции необходимо:

- Найти реакцию и катализатор, эксперименты с которыми многократно воспроизводятся.
- Получить выходные кривые каждого компонента реакции. Это дает информацию о стадиях гетерогенной каталитической реакции.
- При помощи изотопных меток установить стехиометрию всех промежуточных поверхностных соединений и стехиометрические уравнения их превращений.
- Разделить стадии на «равновесные», в которых всегда устанавливается равновесие между промежуточными формами, и «неравновесные». Это медленные, или лимитирующие стадии.
- Для "быстрых", равновесных стадий рассчитать численные значения констант равновесия с промежуточными стадиями, а также энтальпии и энтропии образования этих промежуточных стадий.

Для медленных, лимитирующих стадий рассчитать численные значения констант скоростей лимитирующей стадии, а также энтальпию и энтропию их переходных состояний.

Любую информацию, касающуюся техники эксперимента, математической обработки результатов и программного обеспечения можно у меня получить БЕСПЛАТНО, обратившись с просьбой по адресу: yvsadovnikov1@gmail.com

Установив правильные механизмы реакции мы сможем **рассчитывать** свойства катализаторов, а не находить их методом подбора, как это делается до сих пор.

Теория хемосорбции.

Введение.

Любое описание хемосорбции можно назвать теорией только тогда, когда создан математический аппарат, имеющий свои аксиомы и уравнения, и позволяющий при заданных внешних условиях и параметрах взаимодействия материальных тел на поверхности найти решение этих уравнений. А также вычислить на их основе требуемые характеристики хемосорбированных веществ: фазовый состав поверхностных соединений, уравнение состояния, коэффициенты диффузии, устойчивость поверхностных соединений, термодесорбционные спектры и многое другое. Я попробую сформулировать эти аксиомы, написать требуемые уравнения и показать их решения. Эта математика будет создана на принципиально другой основе, чем дифференциальные уравнения. Это математика, в которой положение частицы в любом пространстве можно задавать **одной координатой**, а величину и направление импульса не связано с **законом инерции**. То есть, с первым законом Ньютона. Это также математика, дающая возможность заложить в уравнения любые, в том числе и предполагаемые, силы взаимодействия между материальными точками и получать решение в виде расположения этих точек в пространстве в любой момент времени. Я буду писать эту квантовую математику как текст учебника, разъясняя детально каждую процедуру в надежде на то, что эта математика в будущих расчетах вытеснит **эмпирические** дифференциальные уравнения. Рассмотрим это подробнее.

I. Координаты материальной точки.

Рассмотрим, как атом движется по грани [110] кубической решетки, Рис.1а. Перемещение по такой поверхности – активированный процесс. Это означает, что перемещающийся атом **М** (рассматриваемый как материальная точка) попеременно попадает то в потенциальную яму, то на вершину свободной энергии системы – в переходное состояние.

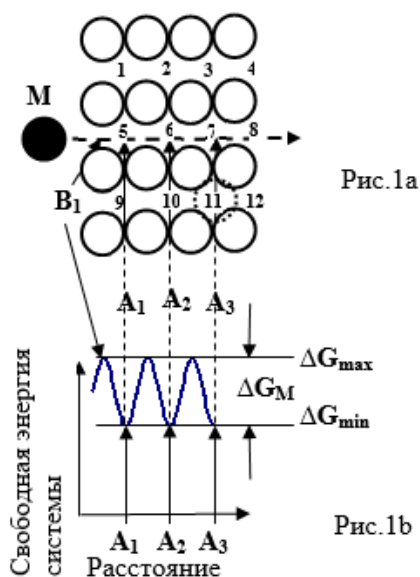


Рис. 1а. Фрагмент грани [100] кубической решетки. \bigcirc – атом решетки. A_1, A_2, A_3 – центры междоузлий, B_1 – седловина. Номерами отмечены междоузлия, в данном случае – минимумы потенциальной энергии, \bigodot – адсорбированный атом в 11м междоузлии.

Рис. 1б. Энергетический профиль системы при движении адсорбированного атома в направлении, указанном стрелкой на Рис. 1а. ΔG_M – энергия активации миграции.

Допустим для наглядности, что минимум потенциальной энергии системы приходится на междоузлие кристаллической решетки, как это чаще всего бывает на практике, это точки A_i . А максимум – на ее седловину, точки B_i . Тогда энергетический профиль системы при движении атома будет выглядеть так, как обозначено на Рис. 1b. В принципе не важно, в какой точке кристаллической решетки находится минимум потенциальной энергии, важно лишь то, что он существует, а процесс изменения свободной энергии атома при движении является периодическим процессом.

Рассмотрим отношение вероятностей нахождения атома M в точках A_i и B_i . Разница между значениями свободной энергии в этих точках, ΔG_M , легко вычисляется из экспериментальных данных. Это энергия активации миграции. Обычно она составляет около 80 kJ/mole. А температура изучения миграции составляет величину порядка 600 - 700 К. Отношение вероятности нахождения атома M в точке A_i к вероятности нахождения атома M в точке B_i , ω_A/ω_B , см. Рис.1b, рассчитывается по уравнению Больцмана: $\omega_A/\omega_B = \exp(\Delta G_M/RT)$, и при этих значениях параметров процесса имеет величину порядка $10^6 - 10^7$. Т.е. время, в течение которого атом находится в энергетическом минимуме, примерно от одного миллиона до 10 миллионов раз больше того времени, в течение которого атом находится в энергетическом максимуме.

Экстраполируем: будем считать, что атомы в течение всего времени находятся только в энергетических минимумах. Пренебрежем этими 0,0001% – 0,00001% времени, в течение которого атом находится в энергетическом максимуме. Итак,

Первая аксиома, положенная в основу этой математики, следующая: атом, передвигаясь по поверхности, присутствует только в местах с минимумами потенциальной энергии. Иными словами, он «скачком» переходит от одного энергетического минимума системы к другому. То есть движение материальной точки по энергетически неоднородному пространству является **ДИСКРЕТНЫМ**.

Вторая аксиома. Рассмотрим связь между обозначением координаты материальной точки двумерного пространства в предлагаемых координатах и в декартовых ($x, y, z=0$) координатах. Пронумеруем ячейки так, как это показано на Рис.1a. Тогда координаты атома в двумерном пространстве, x_i и y_i , можно точно задать всего одним параметром: **номером ячейки**. В общем случае этим номером будет номер энергетического минимума. Так, например, если адсорбированный атом находится в ячейке №11, как это обозначено на Рис.1a, а начало координат мы поместим в ячейку №1, то величины x_i и y_i в декартовых координатах будут иметь значения, соответственно, $x_i=2 \times a$, а $y_i=3 \times 2^{1/2} \times a$, где a - постоянная решетки. Итак,

Вторая аксиома заключается в том, что двумерное пространство (и в общем случае многомерное пространство) разбивается на ячейки, а положение атома (материальной точки) задается в пространстве любой размерности одной координатой. А именно, номером ячейки.

Третья аксиома заключается в том, что атом взаимодействует с окружающими его материальными телами только в точках минимума потенциальной энергии, а именно в точках, в которых он постоянно находится,

т.е. в точках А. Но не на всем пути движения. Соответственно, пренебрежем взаимодействием с материальными телами в течение времени, а это одна миллионная – одна десятиллионная доля от общего времени, в течение которого он не находится в энергетическом минимуме. Вычисляя взаимодействия между атомами после каждого шага, сделанного атомом, с помощью программы, мы можем использовать уравнения любой сложности и в любом количестве.

Четвертая аксиома заключается в следующем. Обычно в физике проводится эксперимент и на его основании выводится уравнение, связывающее измеряемые величины. Например, изменяется расстояние между двумя заряженными частицами и при этом измеряется сила взаимодействия между ними. Эти измерения приводят к установлению уравнения, связывающего силу взаимодействия с расстоянием. Здесь – по-другому. Вначале задаются силы, действующие на частицы. Затем получаем решение в виде расположения атомов на поверхности в различное время. То есть **решение уравнений это не аналитическая зависимость функции от аргумента, а карта расположения атомов**, изменяемая во времени, которая может быть представлена как **анимация** или видеоролик. Затем вычисленная карта расположения атомов на поверхности сравнивается с экспериментально полученной картой расположения атомов. Наконец, при отклонении экспериментально полученной карты от карты, вычисленной теоретически, изменяются заложенные в уравнения силы взаимодействия и производятся новые расчеты. И только когда становятся близкими анимации или карты расположения атомов, только тогда можно считать, что были правильно вычислены константы скорости и приложенные к частицам силы взаимодействия. Иными словами правильное вычисление действующих на поверхности сил достигается **методом последовательных приближений**.

Наконец, **пятая аксиома** связана с учетом сил, действующих на поверхности. Рассмотрим её подробнее.

II. Учет сил, действующих на поверхности.

II.1. Статистически независимая частица. Все статистические, кинетические и термодинамические уравнения в химии выведены для статистически независимых частиц. То есть для невзаимодействующих между собой частиц. Но на поверхности кристалла адсорбированные атомы взаимодействуют как между собой, так и с поверхностью. Можно ли к данной ситуации применить это понятие? Понятие **статистически независимой частицы в двумерном пространстве**. **И можно ли положить это понятие в основу математического описания поведения взаимодействующих частиц?**

Назовем для удобства статистически независимую частицу конфигурацией и обозначим символом А с прописной буквы как центральный атом конфигурации, так и название самой конфигурации. Вначале рассчитаем, сколько типов таких частиц может быть на «бесконечной» грани кристалла. **Постулируем**, что наибольшее влияние на Атом будут оказывать адсорбированные атомы ближайшего окружения, то есть атомы, находящиеся в четырнадцати ближайших ячейках, см. Рис 2. В каждой из них может находиться или не находиться адсорбированный атом.

Вначале необходимо пересчитать все возможные комбинации. Так, чтобы каждому номеру конфигурации соответствовало конкретное расположение атомов на поверхности.

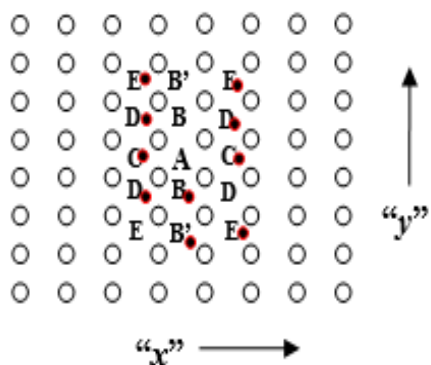


Рис.2. Расположение междоузлий относительно атома А в прямоугольной ячейке. Ближайшие расстояния между атомами: $s_{AB} = r$, $s_{AC} = 1,42 \cdot r$ или $2^{1/2} \cdot r$, $s_{AD} = 1,73 \cdot r$ или $3^{1/2} \cdot r$, $s_{AB'} = 2 \cdot r$, или $4^{1/2} \cdot r$, $s_{AE} = 2,45 \cdot r$ или $6^{1/2} \cdot r$. Где r – постоянная решетки.

II.2. Количество статистически независимых частиц на бесконечной поверхности. Номер конфигурации.

Номер конфигурации определяет расположение атомов в четырнадцати ячейках вокруг атома А, Формула для расчета номера каждой конкретной конфигурации приведена в Приложении 1 (Номер): <https://sites.google.com/view/appendix-1>. (В электронной версии можно открыть ссылку, а в печатном варианте все Приложения приведены в конце статьи.) Итак, в Приложении 1 по уравнению 2 рассчитано, что существует только 675 вариантов таких конфигураций, или 675 вариантов статистически независимых частиц на поверхности. Разумеется, что если бы мы в качестве «ближайшего окружения» включили большее число ячеек, то количество статистически независимых частиц было бы значительно больше, а расчет энергии активации Атома был бы несколько точнее.

А теперь для примера рассчитаем номер конфигурации атома А, по уравнению 2, Приложение1, если в ближайшем окружении атомы расположены так, как показано красными точками на Рис.2.

Если имеется один атом в положении В, то $i_1 = 2$, (отмечено точками), и наличие этого атома увеличивает Номер_конфигурации на значение $(2 - 1) = 1$, и промежуточное значение Номера конфигурации равно $1 + 1 = 2$, если к тому же находятся два атома в положении С, то $i_2 = 3$, и их наличие увеличивает Номер_конфигурации на значение $3 \times (3 - 1) = 6$ и он становится равным 8, если еще существуют 3 атома в положении D, то $i_3 = 4$, и Номер_конфигурации увеличивается на значение $9 \times (4 - 1) = 27$, при одном атоме в положении В' $i_4 = 2$, а к Номер_конфигурации прибавляется 45, и 3 атома в положении Е $i_5 = 4$, и прибавляется значение $135 \times (4 - 1) = 405$. Таким образом, номер конфигурации атома А становится равным $405 + 45 + 27 + 6 + 1 + 1 = 485$. Запись: Номер_конфигурации(2, 3, 4, 2, 4) = 485.

Итак, установлено, что если в ближайшем окружении Атома учитывается 14 возможных мест расположения атомов и в них находится от нуля до 14 ближайших атомов, то для прямоугольной решетки всего конфигураций отличных одна от другой, будет 675.

П.3. Силы взаимодействия между адсорбированными атомами. Энтальпии конфигураций. Глубина потенциальной ямы.

В соответствии с четвертой аксиомой зададим энергию взаимодействия между адсорбированными атомами (адатомами) и между адатомами и атомами грани решетки. Очевидно, что энергия образования конфигурации соответствует энергии Атома, которую он должен получить, чтобы переместиться в соседнюю вакантную ячейку. Эта энергия задается в Приложении 2, (Силы): <https://sites.google.com/view/application-2>.

Глубина потенциальной ямы, в которой находится атом А, значение E_i^\ddagger , а также константа скорости миграции, $k_m(i)$ Они рассчитывается по уравнениям 2-3 и 2-4:

$$E_i^\ddagger = E_{0i}^\ddagger + \Delta E_{0i}^\ddagger + i \times E_{AB} + j \times E_{AC} + k \times E_{AD} + l \times E_{AE} + m \times E_{AF} \dots\dots\dots 2-3$$

$$k_m(i) = (kT/h) \times \exp(-E_i^\ddagger/RT) [\text{сек}^{-1}] \dots\dots\dots 2-4$$

А вероятность того, w_i , что Сумма_перемещений атомов, входящих в данную совокупность конфигураций, преодолеет потенциальный барьер и сможет изменить свое положение, вычисляется по уравнению:

$$w_i = N_i \cdot \exp(-E_i^\ddagger/RT) [\text{атомов/сек}] \dots\dots\dots 2-5$$

$$\text{где } N_i - \text{количество атомов, имеющих конфигурации } i. \text{ Сумма_перемещений} \\ = w_i \cdot \text{Шаг} [\text{атомов}] \dots\dots\dots 2-6$$

где Шаг – интервал времени, в течение которого растёт число атомов, способных преодолеть потенциальный барьер, E_{0i}^\ddagger – энергия активации изолированного атома. Для рассматриваемого случая, изображенного на Рис.2, это атом А, в окружении которого отсутствуют все атомы, и который движется в направлении “у”, т.е. «вдоль канала». ΔE_{0i}^\ddagger – это разность между значением энергии активации в направлении “х” и “у”, т.е. «перпендикулярно каналу» и «вдоль канала». Произведения от $i \times E_{AB}$ до $m \times E_{AF}$ имеют следующий физический смысл: значения от E_{AB} до E_{AF} – это добавки к энергии E_{0i}^\ddagger , возникающие из-за взаимодействия центрального атома А с атомами, находящимися в ячейках от В до F, см. Рис. 2, а сомножители от i до m указывают на то, сколько атомов участвуют в этих взаимодействиях. Если силы взаимодействия $E_{AB} \dots E_{AF}$ – это притяжение, то они увеличивают значение E_i^\ddagger . Если это силы отталкивания, то они уменьшают значение E_i^\ddagger .

Сами же значения $E_{AB} \dots E_{AF}$ Они определяются как неаддитивными взаимодействиями, это взаимодействие связывающих или разрыхляющих орбиталей. Так и аддитивными взаимодействиями. Сюда входят обменное взаимодействие, дисперсионное взаимодействие и диполь-дипольное взаимодействие. Как это показано в Приложении 2.

III. Импульс материальной точки.

Теперь можно приступить к расчету импульса атома. Он имеет три характеристики:

- «частоту событий», а именно, сколько раз за единицу времени каждый из атомов перейдет в соседнюю ячейку.

- направление импульса, то есть направление, в котором сделает первый шаг атом, преодолевший потенциальный барьер.

- величину импульса, или вычисление того, сколько шагов делает атом, т.е. сколько постоянных решетки проходит атом, преодолевший потенциальный барьер, прежде чем скатится в потенциальную яму.

ПРОГРАММА. В ходе определения импульса происходит перемещение атомов по грани решетки. Атом из занятой ячейки переходит в вакантную ячейку. При этом изменяются расстояния между атомами. Соответственно изменяются силы взаимодействия между атомами, <https://sites.google.com/view/application-2>, изменяются номера конфигурации, <https://sites.google.com/view/appendix-1>, и изменяются количества конфигураций каждого типа. Задача программы заключается в том, чтобы после каждого перемещения атома номера конфигураций и их количество привести в соответствие с положением атомов на поверхности, и, таким образом, приготовить систему к вычислению следующего шага. Для этого написаны восемь подпрограмм, имеющие условные названия: **1. Номер, 2. Силы, 3. Шаг, 4. Временный массив, 5. Номера Атомов, 6. Номера вакансий, 7. Пересчет центра, 8. Пересчет периферии.** Использование подпрограмм **Номер и Силы** уже описано. Итак, для вычисления импульса необходимо:

III а. Задать исходные (граничные) условия для этого перехода.

III б. Рассчитать шаг и вероятность преодоления атомами потенциального барьера. (**Шаг**).

III в. Рассчитать координаты атомов, которые могут покинуть заполненные ячейки и определить, в какой последовательности и за какое время эти Атомы будут перемещаться. (**Временный массив. Номера Атомов**).

III г. Выбрать вакантную ячейку и переместить в нее атом с найденными координатами из соседней ячейки. (**Номера вакансий**).

III д. Пересчитать энергию адсорбированных атомов при новом их расположении на поверхности и рассчитать вновь граничные условия для проведения следующего акта. (**Пересчет центра, Пересчет периферии**).

III е. **Величина импульса.** Рассмотреть, как влияет скорость релаксации энергии атома, проходящего над междоузлием кристаллической решетки, то есть, как зарождается понятие инерции.

III а. Граничные условия. Для примера рассмотрим решетку, состоящую из $245 \times 245 = 60025$ ячеек. Ячейки «закручены» в тороидальную поверхность таким образом, что после 245й ячейки следует 246я, после 490й 491я, после 60025й 1я. Тороидальная поверхность это бесконечная поверхность, рассматриваемая математически как **бесконечная плоскость**. Граничные условия состоят в том, чтобы указать (1) координаты всех атомов на поверхности, (2) указать их принадлежность к определенной конфигурации, а также (3) рассчитать количества каждой из этих конфигураций. Процедура установки граничных условий будет определена в конце рассмотрения программы, в пункте **III г**, после того как будут определены математические термины, в которых описывается данная математика и способы, которые позволяют задать граничные условия. Итак,

Ш б. Шаг. Шаг – это интервал времени, в течение которого растёт число атомов, способных преодолеть потенциальный барьер. Если мы сделаем Шаг слишком маленьким, то потребуются много Шагов, чтобы найти Атом, который способен передвинуться в вакантную ячейку. Это затормозит расчеты. Если Шаг большой то Атомов из ячеек данной конфигурации, которые могут передвинуться в соседнюю ячейку может оказаться больше чем Атомов, которые находятся в этой конфигурации, и расчет окажется неточным. Оптимальным значением является значение Шага, равное двум. В процессе вычислений величина Шага может изменяться на несколько порядков. Значение Шага вычисляются в Приложении 3: <https://sites.google.com/view/application-3>.

Перечень операций: 1. Задается Произвольный_шаг, равный единице. 2. Вычисляются Перемещения(j , 1) и Перемещения(j , 2). 3. Рассчитывается Сумма перемещений по всем j конфигурациям. 4. Шаг изменяется так, чтобы эта сумма была равна двум.

Обозначения: Перемещения(j , 1) это количество перемещений атомов в конфигурации j , целое число. Перемещения(j , 2) это количество перемещений атомов в конфигурации j , дробь меньше единицы.

Ш с. Временный массив. Теперь нужно сформировать Временный массив. Он создается для того, чтобы не проверять каждый раз все 675 конфигураций на количество перемещений атомов. В него должны входить только те конфигурации, в которых существует атом с вероятностью преодоления активационного барьера больше нуля. Это реализовано в Приложении 4. <https://sites.google.com/view/application-4>.

Перечень операций:

а: Рассчитываю общее количество возможных перемещений для каждой j -той конфигурации.

б: Разделяю их на целое число перемещений, Перемещения(j , 1),

с: и на дробное число перемещений, Перемещения(j , 2).

д: Формирую Временный_массив.

е: Присваиваю каждому элементу Временного массива, номер конфигурации, то есть Образ_П(Атом).

Обозначения: 1. Перемещения(j , 1) – количества атомов конфигурации j , которые могут преодолеть потенциальный барьер, целые числа, и Перемещения(j , 2) – дроби меньше единицы. Образ_П(Атом) - номер конфигурации во Временном_массиве.

Далее рассчитаем номера атомов, способных преодолеть потенциальный барьер. **Номера атомов.** Они рассчитываются в Приложении 5: <https://sites.google.com/view/appendix-5>.

Перечень операций:

а: Открываем генератор случайных чисел, рандомайзер.

б: Открывается цикл. Фиксируется значение рандомайзера.

с: Выбирается номер конфигурации элемента из Временного_Массива.

д: Выбирается номер ячейки: Если Количество_заполненных_конфигураций(Временный_номер_конфигурации) равно нулю, то закрывается цикл.

f: И в этом случае расчеты возвращаются в начало подпрограммы.

g: Если же Перемещения(j, 1) больше нуля, то выбирается Атом.

h: Расчеты направляются в подпрограмму Выбор_вакансий (Атом).

i: Рассматривая величину Перемещения(j, 2), являющуюся дробью меньше единицы, поступаем следующим образом: Если показания рандомайзера, Rnd, меньше, чем величина Перемещения(j, 2), то вероятность того, что Атом преодолеет потенциальный барьер, равна единице, т.е. Атом = Д_Конф(Позиция, Подмассив). Если показания рандомайзера, Rnd, больше, чем величина Перемещения(j, 2), то вероятность того, что Атом преодолеет потенциальный барьер, равна нулю.

j: Переход к Выбор_вакансий(Атом).

Обозначения:

Временный_Массив - массив данных, каждый элемент которого имеет Приращение(j, 1) или Приращение(j, 2) большие, чем нуль

Случ - фиксированное значение рандомайзера.

Временный_Номер_Конфигурации == Временный_номер_конфигурации как функция Случ - случайно выбранного элемента.

Перемещения(j, 1) - значения в виде целых цифр больше нуля

Перемещения(j, 2) - значения в виде дроби меньше единицы.

Позиция – номер ячейки, выбранный из Количество_заполненных_конфигураций (Временный_Подмассив_Конфигураций)

Д_число_Подм == Временный_Массив - массив данных, каждый элемент которого имеет Приращение(j, 1) или Приращение(j, 2) большие, чем нуль.

Подмассив == Временный_номер_конфигурации, выбранный из Временного_Массива.

III d. Выбор свободной ячейки, в которую может перейти Атом. Итак, мы выбрали последовательность атомов, которые могут преодолеть потенциальный барьер и покинуть занятые ячейки. Но очевидно, что не каждый такой Атом может найти рядом расположенную вакантную ячейку. Колеблясь в потенциальной яме, атом переходит в соседнее междоузлие через седловину в конкретном месте. Например, если атом, отмеченный черной точкой, см. Рис.3, окажется в междоузлии, расположенном сверху, слева, или снизу от ячейки, в которой он находится, то он в вакантную ячейку не перейдет потому, что они заняты. В этих случаях он вернется в исходную ячейку.

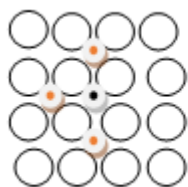


Рис. 3. Положение атома, являющегося центром конфигурации (●) относительно других адсорбированных атомов (○).

Поэтому необходимо выбрать вакантную ячейку, в которую атом может перейти. Процесс выбора ячейки описан в Приложении 6: <https://sites.google.com/view/application-6>. Эта подпрограмма следующая:

Перечень операций:

а) Фиксируется значение рандомайзера.

б) Если ячейка, расположенная справа, слева, сверху или внизу занята, а Случайный_выбор может выбирать одну из них. Тогда Атом никуда не переходит. Он остается в своей ячейке.

Обозначения:

Случайный_выбор – фиксированное значение рандомайзера.

Если $\Pi_AD(\text{Положение}(\text{Атом} + n)) = 3$, то $(\text{Атом} + n)$ - номер вакантной ячейки.

Ш е. Пересчет номеров конфигурации периферийных атомов.

Итак, мы нашли атом, который покидает ячейку и нашли вакантную ячейку, в которую переходит этот атом. При переходе атома в эту ячейку изменяются расстояния между ним и каждым из атомов ближайшего окружения. И, соответственно, изменяется величина сил и номера конфигураций всех указанных Атомов. Это нужно привести в соответствие, пересчитав конфигурации каждого из атомов, присутствующих в ячейках ближайшего окружения. Для примера покажем, какие операции нужны для пересчета одного из атомов. Эти операции приведены в Приложении 7: <https://sites.google.com/view/application-10>.

Расчет состоит из двух частей. Вначале в части Диффузия = "Desorption": 1. Переименовывается ячейка, из которой уходит Атом, из временного массива в основной массив. 2. Удаляется конфигурация из основного массива, уменьшая на единицу число конфигураций в этом массиве. 3. Заполненная ячейка превращается в вакантную ячейку. Затем в части Диффузия = «Адсорбция»: 4. Появляется Атом в новой вакантной ячейке. 5. Пересчитывается по таблице конфигурация. 4. Увеличивается на единицу количество этих конфигураций.

Перечень операций в этом случае следующий:

а) В режиме Диффузия = "Desorption" Пересчитывается первое значение Таблицы, $\Pi(j, 2)$

б) Удаляется атом в массивах конфигураций из заполненной конфигурации.

с) Заполненная ячейка в общем массиве переименовывается как заполненная ячейка во временном массиве.

д) Ячейка переименовывается в текущую ячейку во временном массиве.

е) Уменьшил концентрацию конфигураций

ф) Пересчитал тип конфигурации по таблице.

г) Уменьшил число соседей

h) Увеличил число конфигураций этого типа.

и) Переход на режим Диффузия = "Adsorption"

j) Если ячейка занята, $\Pi_AD(\text{Атом}) = 2$, то конфигурация пересчитывается.

к) Заполненная ячейка во временном массиве переименовывается как заполненная ячейка в общем массиве.

l) Переименовывается текущая ячейка во временном массиве в текущую ячейку в общем массиве

m) Уменьшается концентрация конфигураций этого типа.

n) Пересчитывается номер конфигурации по таблице.

о) Увеличивается концентрация конфигураций этого типа.

р) Корректируется адрес ячейки.

Обозначения:

$\Pi(\text{Атом}, 1) = \text{Таблица}(\Pi(\text{Атом}, 2), \Pi(\text{Атом}, 3), \Pi(\text{Атом}, 4), \Pi(\text{Атом}, 5), \Pi(\text{Атом}, 6))$ – номер ячейки;

$\Pi(\text{Атом}, 2), \Pi(\text{Атом}, 3), \Pi(\text{Атом}, 4), \Pi(\text{Атом}, 5), \Pi(\text{Атом}, 6)$ – количество атомов в положениях В, В', С и D, Рис.2.

III f. Пересчет номера конфигурации перемещаемого Атома.

После пересчета конфигураций всех четырнадцати периферийных атомов пересчитаем конфигурацию того Атома, который перешел в вакантную ячейку. Это осуществлено в Приложении 8. <https://sites.google.com/view/application-7>

Перечень операций в этом случае следующий:

В первой части «Диффузия – Десорбция» нужно сделать четырнадцать анализов: два «Анализа 1», два «Анализа 2», четыре «Анализа 3», два «Анализа 4» и четыре «Анализа 5». После этого в отношении перемещаемого атома необходимо: а) присвоить ему номер; б) переименовать номер конфигурации в занятой ячейке; с) уменьшить на единицу число занятых ячеек этой конфигурации; d) удалить Атом из ячейки, т.е. сделать ее вакантной.

Во второй части «Диффузия – Адсорбция» нужно также сделать четырнадцать анализов: два «Анализа 1», два «Анализа 2», четыре «Анализа 3», два «Анализа 4» и четыре «Анализа 5». После этого пересчитать конфигурации всех четырнадцати Атомов, окружающих новую заполненную ячейку. То есть необходимо: а) увеличить на единицу число занятых ячеек; б) переименовать номер конфигурации во вновь занятой ячейке, переместив её в конец массива; с) присвоить Атому номер конфигурации; d) Сделать ячейку занятой.

III g. Граничные условия.

Вернемся к заданию граничных условий: Начинаем со 100%-ного заполнения поверхности. Для решетки 245x245 ячеек это 60025 конфигураций, каждая из которых имеет 675й номер: $C_Cells_Full(675) = 60025$.

И после этого удалять (десорбировать) все ненужные Атомы и оставить только те атомы, которые нужны для граничных условий. После удаления каждого атома сделать ячейку вакантной, пересчитать конфигурации окружающих ячеек, так, как это сделано в Приложении 6: (<https://sites.google.com/view/application-6>) и Приложении 7: (<https://sites.google.com/view/application-10>). Но только для положения Диффузия = "Desorption".

При этом можно получить «статистически расположенные» на поверхности Атомы, для любой степени заполнения поверхности. Для изучения коэффициентов диффузии можно создать полосу Атомов, см., например, <https://sites.google.com/view/solution-16>. Для изучения распада двумерных кристаллов можно создать на поверхности кристалл, и т.д.

III f. Величина импульса. Инерция. В этом разделе необходимо было рассмотреть, как влияет скорость поглощения энергии атома, проходящего над

потенциальной ямой, на то, сколько шагов сделает атом. Этот вопрос требует глубокого рассмотрения, выходящего за рамки статьи. В моих работах описаны три случая. Если энергия материальной точки (атома) не поглощается на своём пути, то такое ее движение представлено в работе <https://sites.google.com/site/lateralinteraction>. Оно не является ни непрерывным, ни равномерным, (то есть не соответствует первому закону Ньютона), но оно продолжаться бесконечно. Если энергия поглощается частично, (промежуточный случай) то движение конечно во времени, см. <https://sites.google.com/view/solution-4>. (Движение материальной точки прекращается). И, наконец, в другом предельном случае энергия атома поглощается ближайшей потенциальной ямой, и атом преодолевает только одно межатомное расстояние. В этом случае инерция полностью отсутствует. Это продемонстрировано при перемещении атома по квадратной решетке, <https://sites.google.com/view/illustration-1-1>, по прямоугольной решетке, <https://sites.google.com/view/solution-2>, по грани Missing row, <https://sites.google.com/view/solution-3>. И для продолжения движения требуется накопление энергии.

IV. Сравнение с экспериментом.

Здесь видны две проблемы. Прежде всего, различие в размерах рассчитываемых объектов с объектами, изучаемыми экспериментально. Линейный размер квадрата, в котором происходят изменения положения атомов при расчетах, составляет примерно $245 \times 2.7 = 660 \text{ \AA}$. Экспериментально минимальные размеры, доступные для изучения, могут составлять $1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм}$, то есть примерно в 15 раз крупнее. Поэтому, чтобы проводить расчеты для таких объектов, нужны будут и большие экраны, и оперативную память нужно иметь примерно в $15 \times 15 = 225$ раз больше, и скорость работы процессора должна быть в 225 раз выше. Кроме того, на экспериментальном экране должно быть точно зафиксировано около 1 миллиона атомов, что тоже является трудностью. Желательно также в 15 раз увеличить разрешение микроскопов. Сейчас это достижимо.

Вторая проблема – статистический характер передвижения атомов по поверхности. Например, вариантов движения около N факториал, где N – число шагов, сделанных атомом. Поэтому прямое сравнение пути перемещения атома по поверхности с экспериментально зафиксированным путем бессмысленно. Сравнивать нужно среднеквадратичное отклонение положения атома на поверхности от его первоначального положения. Это, например, было проверено при вычислении коэффициента диффузии по Эйнштейну в монографии «Латеральное взаимодействие», М. 2006 г. Но обе проблемы решаются.

V. Время счета.

При расчете любых характеристик поверхностных превращений (расчет коэффициентов диффузии, двумерной кристаллизации, или передачи тепла) время, затрачиваемое на передвижение атомов, составляло больше 95 - 98% от времени счета. А компьютер, выпущенный в середине 90х годов, на котором проводились расчеты в нулевых годах, за сутки мог осуществлять 5 – 7 миллионов таких актов.

VI. Заключение.

Выполнив указанные восемь подпрограмм, один атом был «перемещен» из занятой ячейки в вакантную ячейку. Программы сложные, но я пытался объяснить каждую позицию в программе словами. Возможно, при этом где-то произошла опечатка. В связи с этим я хочу сказать, что у описанной здесь программы имеются около тысячи работающих подпрограмм, каждая из которых рассчитывает определенные характеристики поверхности. Это миграция и десорбция, испарение и сублимация, уравнение состояния двумерного газа, двумерная кристаллизация, распространение тепла, процесс взрыва: для многих случаев десятки решений с различными исходными параметрами. В связи с этим всем желающим я могу бесплатно предоставить эти работающие приложения. И даже обучить расчетам по предложенным уравнениям. Обращайтесь на почту vvsadovnikov1@gmail.com.

VII. Приложения.

Приложение 1. <https://sites.google.com/view/appendix-1> **Номер.** Расчет количества конфигураций на грани [110].

Допустим, что атом А окружают другие атомы, находящиеся в положениях В, В', С, D и Е, см. Рис.2. Учтем все возможные варианты расположения атомов вокруг атома А в номерах конфигураций, j, которые рассчитываются по уравнению 1.

```
For i5 = 1 To 5
  For i4 = 1 To 3
    For i3 = 1 To 5
      For i2 = 1 To 3
        For i1 = 1 To 3
          Номер_конфигурации(i1, i2, i3, i4, i5) = 1+(i1-1)+3×(i2-1)+9×(i3-1)+45×(i4-1)+135×(i5-1)
        Next i1
      Next i2
    Next i3
  Next i4
Next i5
```

В этой таблице значение i1 представляет количество расположенных атомов в положении В, Рисунок 2 (их количество может быть от 0 до 2). Переменная i2 представляет количество атомов в положении С, также от 0 до 2. i3 – в положении D, от 0 до 4. i4 – в положении В', от 0 до 2. И i5 – в положении Е, от 0 до 4. Значение i = 0 соответствует отсутствию атомов в указанных положениях, i = 1 – присутствию одного из атомов в указанном положении, и так далее. Пример расчета номера конфигурации представлен в [Приложение1, пример1]. Всего таких номеров конфигурации = 675, и они исчерпывают все возможные комбинации с участием 14 близлежащих атомов, изображенных на Рис.2.

Приложение 2. <https://sites.google.com/view/application-2> **Силы.** Расчет сил взаимодействия.

Неаддитивные взаимодействия, являющиеся следствием взаимодействия связывающих и разрыхляющих орбиталей. Они могут осуществляться только между

рядом расположенными атомами. Иными словами, только коэффициенты i и j в уравнении 2 могут иметь значения, отличные от нуля.

Аддитивные взаимодействия. Все аддитивные взаимодействия зависят от расстояния между взаимодействующими атомами, s . В физической химии их известно три:

- Обменное взаимодействие, или «столкновение электронных оболочек». Это самое короткодействующее отталкивающее взаимодействие. Величина энергии взаимодействия обратно пропорциональна двенадцатой степени расстояния. Это общепринятая эмпирическая зависимость, уравнение 3. Здесь s – расстояние между исследуемым атомом, А, и его соседями, В, С, В', D и Е, см. рис.2.

$$U_{об} = C_3 s^{-12} \dots\dots\dots 2-4$$

- Дисперсионное взаимодействие, или «притягивающее» взаимодействие. Эти силы отвечают за конденсацию любого пара в жидкость. Энергия дисперсионного взаимодействия, $U_{дисп}$ приводит к уменьшению энергии системы и обратно пропорциональна шестой степени расстояния:

$$U_{дисп} = -C_2 s^{-6} \dots\dots\dots 2-5$$

- Как диполь-дипольное взаимодействие, так и ориентационное взаимодействие - это «отталкивающее» взаимодействие параллельных диполей, приводящее к повышению свободной энергии системы. Параллельные диполи образуются как диполь от заряженного атома и заряда отражения, образующегося в решетке. В газовой фазе нет аналогов такому взаимодействию, поскольку там диполи свободно вращаются и перестраиваются в более выгодную антипараллельную ориентацию. Энергия взаимодействия параллельных диполей, $U_{дд}$ обратно пропорциональна третьей степени расстояния:

$$U_{дд} = C_1 s^{-3} \dots\dots\dots 2-6$$

Зная или задавая значения коэффициентов C_1 , C_2 и C_3 и зная расстояние между рассматриваемым атомом и атомами его ближайшего окружения, вычисленными на Рис.2, можем определить значения E_{AB} , E_{AC} , E_{AD} , E_{AE} и E_{AF} . Если расположение атомов такое, как на рис. 2, то подставляя эти значения, а также значения $i=1, j=2, k=3, l=1, m=3$ в уравнение 2, вычислим E_{485}^{\neq} , - энергию активации перемещения одного моля 485й конфигурации.

Приложение 3. <https://sites.google.com/view/application-3> Шаг. Расчёт Шага

Произвольный_шаг = 1. ' a

For j = 1 To 675 ' b

Перемещения(j, 1) = $k_m(j)$ * Количество_конфигураций(j) * Произвольный_шаг

Next j

Сумма_перемещений = 0

For j = 1 To 675 ' c

Сумма_перемещений = Сумма_перемещений + Перемещения(j, 1)

+Перемещения(j, 2)

Next j

Шаг = (2 * Произвольный_шаг) / Сумма_перемещений ' d

Перечень операций:

а: Задаю Произвольный_шаг.

- b: Вычисляю Перемещения(j, 1) и Перемещения(j, 2) при Произвольном_шаге.
 c: Рассчитываю Сумма_перемещений по всем конфигурациям.
 d: Рассчитываю Шаг, при котором Сумма_перемещений = 2.

О б о з н а ч е н и я:

Шаг - Интервал времени, при котором Сумма_перемещений = 2

Перемещения(j, 1) это количество перемещений атомов в конфигурации j, целое число. Перемещения(j, 2) это количество перемещений атомов в конфигурации j, дробь меньше единицы.

Приложение 4. <https://sites.google.com/view/application-4> **Временный массив.**

Расчет вероятности по конфигурациям, в которых Атом может преодолеть потенциальный барьер.

Временный_массив = 0

For j = 1 To 675

Перемещения(j, 1) = $K_m(j) * \text{Количество_конфигураций}(j) * \text{Шаг}$ ' a

Перемещения(j, 2) = Перемещения(j, 1) - $\text{Int}(\text{Перемещения}(j, 1))$ ' b

Перемещения(j, 1) = $\text{Int}(\text{Перемещения}(j, 1))$ ' c

If Перемещения(j, 1) <> 0 Or Перемещения(j, 2) <> 0 Then

Временный_массив = Временный_массив + 1 ' d

Номер_конф(Временный_массив) = j ' e

End If

Next j

О б о з н а ч е н и я:

Перемещения(j, 1) – Количество перемещений атомов в конфигурации j. Целое число.

Перемещения(j, 2) – Количество перемещений атомов в конфигурации j. Дробь меньше единицы.

Временный_массив - число конфигураций, в которых есть возможность перемещения одного реального Атома.

Приложение 5. <https://sites.google.com/view/appendix-5> **Номера Атомов.**

П е р е ч е н ь о п е р а ц и й :

Расчет номеров ячеек, в которых находятся Атомы, способные передвинуться в свободную ячейку.

Indicator(1) = True ' Переключение на этот цикл

Randomize Включение рандомайзера ' a

Do Until Временный_Массив = 0

Случ = $\text{Int}(1 + \text{Rnd} * \text{Временный_Массив})$ ' b

Временный_Номер_Конфигураций = $\text{Подм_Конф}(\text{Случ})$ ' c

Позиция = $\text{Int}(1 + \text{Rnd} * \text{количество_заполненных_конфигураций}(\text{Временный_Номер_Конфигураций}))$ ' d

j = Временный_номер_конфигурации

Позиция – номер ячейки, выбранный из

Количество_заполненных_конфигураций(Временный_Подмассив_ Конфигураций)

```

    If Количество_заполненных_конфигураций
(Временный_Номер_Конфигураций) = 0 Then          ' e
    Перемещения(j, 1) = 0
    Перемещения(j, 2) = 0
EndIf
Correct = False                                     ' f
If Перемещения(j, 1) <> 0 Then                       ' g
    Атом = Временный_Массив(Позиция, Временный_номер_конфигурации)
    Временный_номер_конфигурации (Перемещения (j, 1) = Перемещения (j, 1) – 1
    Correct = True отключение от цикла              ' h
ElseIf Перемещения(j, 2) <> 0 Then                  ' i
    If Rnd<= Increment_C_Full(j, 2) Then
    Атом = Д_Конф(Позиция, Подмассив)
    Correct = True                                   ' h
    End If
    Increment_C_Full(j, 2) = 0
    '

    If Correct = True Then
    Выбор_вакансий(Атом)                             ' j
    EndIf
    Анализ_образовавшихся_Конфигураций
EndIf
j = Подмассив
If Перемещения(j, 1) = 0 And Перемещения(j, 2) = 0 Then    ' k
    Подм_Конф(Случ) = Подм_Конф(Д_Число_Подм)
    Д_Число_Подм = Д_Число_Подм - 1
End If
Loop

```

Р а з ъ я с н е н и я:

f : И в этом случае расчеты возвращаются в начало подпрограммы.

g: Если Перемещения(j, 1) больше нуля, то выбирается Атом.

h: Расчеты направляются в подпрограмму Выбор_вакансий(Атом).

i: Рассматривая величину Перемещения(j, 2), являющуюся дробью меньше единицы, поступаем следующим образом: Если показания рандомайзера, Rnd, меньше, чем величина Перемещения(j, 2), то вероятность того, что Атом преодолеет потенциальный барьер, равна единице, т.е. Атом = Д_Конф(Позиция, Подмассив).

j: Переход к Выбор_вакансий(Атом).

О б о з н а ч е н и я:

Д_число_Подм = Временный_Массив - массив данных, каждый элемент которого имеет Приращение(j, 1) или Приращение(j, 2).

Случ = Int(1 + Rnd * Временный_массив)– случайно выбранный элемент Временного массива.

Подмассив = Временный_номер_конфигурации, выбранный из Временного_Подмассива.

Подм_Конф(Случ) == Временный_номер_конфигурации как функция Случ - случайно выбранного элемента.

Позиция – номер ячейки, выбранный из элемента подмассива

С_Cells_Full(Подмассив) =

Количество_заполненных_конфигураций(Временный_Подмассив_Конфигураций) – количество конфигураций как функция Временного_номера_конфигураций.

Атом – номер заполненной ячейки, в которой находится Атом, преодолевший потенциальный барьер

Расшифровка обозначений:

Временный_Массив - массив данных, каждый элемент которого имеет Приращение(j, 1) или Приращение(j, 2) больше нуля.

Случ - случайно выбранный элемент Временного массива.

Номер_Локальной_Конфигурации – Номер Локальной Конфигурации Временного_Подмассива

Позиция – номер ячейки, выбранный из элемента Временного массива.

Количество_конфигураций(Временный_номер_конфигурации)

Приложение 6. <https://sites.google.com/view/application-6> Номера вакансий.

Пояснения:

1. Рассматривается диффузия без диагональных смещений.
2. П_AD(Положение(Атом)) = 2-занята, П_AD(Положение(Атом)) = 3 свободна
3. Движение влево и вправо, это движение вдоль канала, в четыре раза (условно) более вероятно, чем движение вверх и вниз – это движение поперек канала.

Перечень операций:

Function Выбор_вакансии (Атом) AsLong ' Диффузия без диагональных смещений

Dim Cells_Full As Long ' a:

Dim Случайный_выбор AsDouble

Случайный_выбор = Rnd ' b:

If Случайный_выбор >= 0 And Случайный_выбор <= 0.25 Then ' c: Движение влево

If П_AD(Положение(Атом - 1)) = 3 Then

Cells_Full = Атом

End If

End If

If Случайный_выбор > 0.25 And Случайный_выбор <= 0.5 Then ' d: Движение вправо

If П_AD(Положение(Атом + 1)) = 3 Then '

Cells_Full = Атом '

End If

EndIf

If Случайный_выбор > 0.5 And Случайный_выбор <= 0.75 Then ' e: Движение вверх

If П_AD(Положение(Атом - n)) = 3 Then

Cells_Full = Атом

End If

End If

If Случайный_выбор > 0.75 And Случайный_выбор <= 1 Then ' f: Движение вниз

If П_AD(Положение(Атом + n)) = 3 Then

Cells_Full = Атом

End If

End Function

‘После Function Атом принимает значение Cells_Full, которое выбрано: Атом = Cells_Full

Где:

Cells_Full – выбираемый номер ячейки.

Случайный_выбор – зафиксированное значение рандомайзера, Rnd. Указывает направление, сделанное атомом.

‘П_AD() – занятость ячейки. П_AD(Атом +- x) = 2-занята П_AD(Атом +- x) = 3 свободна

О б о з н а ч е н и я:

a: Ввожу заполняемую ячейку.

b: Фиксирую значение Rnd.

c, d, e, f – Выбирается Атом, если Случайный_выбор попадает в указанный интервал и если выбранная ячейка свободна, т.е. If П_AD(Атом +- x) = 3. Если же занята, то П_AD(Атом +- x) = 2.

Cells_Full = Найденная_ячейка

Приложение 7. <https://sites.google.com/view/application-10>. **Пересчет периферии.** Изменение номеров конфигураций периферийных атомов.

Перечень операций:

Диффузия = "Desorption" Then

' a

If П_AD(Атом) = 2 Then

' b

Д_Конф(Образ_П(Атом), П(Атом, 1)) = Д_Конф(C_Cells_Full (П(Атом, 1)), П(Атом, 1))

' c

Образ_П(Д_Конф(C_Cells_Full(П(Атом Sub Анализ_1(Атом As Long)'

If, 1)), П(Атом, 1))) = Образ_П(Атом)

' d

C_Cells_Full(П(Атом, 1)) = C_Cells_Full(П(Атом, 1)) - 1

' e

П(Атом, 1) = Таблица(П(Атом, 2), П(Атом, 3), П(Атом, 4), П(Атом, 5), П(Атом, 6))

' f

П(Атом, 2) = П(Атом, 2) - 1

' g

C_Cells_Full(П(Атом, 1)) = C_Cells_Full(П(Атом, 1)) + 1

' h

End If

End If

If Диффузия = "Adsorption" Then

' i

‘Пересмотр всех ячеек при адсорбции

' j

If П_AD(Атом) = 2 Then ' 2 - занята, 3-свободна.

' k

Д_Конф(Образ_П(Атом), П(Атом, 1)) = Д_Конф(C_Cells_Full (П(Атом, 1)), П(Атом, 1))

' l

```

Образ_П(Д_Конф(С_Cells_Full(П(Атом, 1)), П(Атом, 1))) = Образ_П(Атом)
'm
С_Cells_Full(П(Атом, 1)) = С_Cells_Full(П(Атом, 1)) - 1 'уменьшилась
конц. заполненных данной конф.
П(Атом, 2) = П(Атом, 2) + 1 'появился сосед слева, (затем справа)
П(Атом, 1) = Таблица(П(Атом, 2), П(Атом, 3), П(Атом, 4), П(Атом, 5),
П(Атом, 6)) 'Пересчитал по табл. тип.
С_Cells_Full(П(Атом, 1)) = С_Cells_Full(П(Атом, 1)) + 1 ' Кол. конф. этого
нового типа возросло
Д_Конф(С_Cells_Full(П(Атом, 1)), П(Атом, 1)) = Атом ' Оставил
Образ_П(Атом) = С_Cells_Full(П(Атом, 1)) ' изменяется адрес
ElseIf П_AD(Атом) = 3 Then
П(Атом, 2) = П(Атом, 2) + 1 'Увеличил число соседей
П(Атом, 1) = Таблица(П(Атом, 2), П(Атом, 3), П(Атом, 4), П(Атом, 5),
П(Атом, 6)) 'Пересчитал тип конфигурации
'
End If
End If
End Sub

```

Разъяснения :

- а) В режиме Диффузия = "Desorption" Пересчитывается первое значение Таблицы, П(j, 2)
- б) Удаляется атом в массивах конфигураций из заполненной конфигурации.
- с) Заполненная ячейка в общем массиве переименовывается как заполненная ячейка во временном массиве.
- д) Переименовал текущую ячейку в текущую ячейку во временном массиве.
- е) Уменьшил концентрацию конфигураций
- ф) Пересчитал тип конфигурации по таблице.
- г) Уменьшил число соседей
- г) Увеличил число конфигураций этого типа.
- и) Переход на режим Диффузия = "Adsorption"
- ж) Если ячейка занята, П_AD(Атом) = 2, то конфигурация пересчитывается.
- к) Заполненная ячейка во временном массиве переименовывается как заполненная ячейка в общем массиве.
- л) Переименовывается текущая ячейка во временном массиве в текущую ячейку в общем массиве.
- м) Уменьшается концентрация конфигураций этого типа.
- н) Пересчитывается номер конфигурации по таблице.
- о) Увеличивается концентрация конфигураций этого типа.
- р) Корректируется адрес ячейки.

О б о з н а ч е н и я:

Д_Конф(Образ_П(Атом), П(Атом, 1)) - номер заполненной ячейки при выборе из временного массива как функция ее номера во временном массиве, Образ_П(Атом), и номера ее конфигурации, П(Атом, 1).

Д_конф(С_Cells_Full(П(Атом, 1)), П(Атом, 1)) - номер заполненной ячейки как функция количества атомов данной конфигурации, С_Cells_Full(П(Атом, 1)), и номера конфигурации.

Образ_П(Д_Конф(С_Cells_Full(П(Атом, 1)), П(Атом, 1))) = Образ_П(Атом)

Образ_П(Д_Конф(С_Cells_Full(П(Атом, 1)), П(Атом, 1))) -

С_Cells_Full(П(Атом, 1)) == Количество заполненных ячеек данного номера конфигурации, П(Атом, 1).

П(Атом, 1) = Таблица(П(Атом, 2), П(Атом, 3), П(Атом, 4), П(Атом, 5), П(Атом, 6)) – номер конфигурации, рассчитанный по таблице (или, что то же самое – по уравнению 2).

Приложение 8. Пересчет центрального атома.

<https://sites.google.com/view/application-7>

If Диффузия = "Desorption" Then

‘ a

Анализ_1 = Положение (Атом – n) ‘ Положение В, Рис.2 ‘ b...

Анализ_1 = Положение (Атом + n) ‘ Положение В, Рис.2

Анализ_2 = Положение (Атом – 1) ‘ Положение С, Рис.2

Анализ_2 = Положение (Атом + 1) ‘ Положение С, Рис.2

Анализ_3 = Положение (Атом + n - 1) ‘ Положение D, Рис.2

Анализ_3 = Положение (Атом + n + 1) ‘ Положение D, Рис.2

Анализ_3 = Положение (Атом – n - 1) ‘ Положение D, Рис.2

Анализ_3 = Положение (Атом – n + 1) ‘ Положение D, Рис.2

Анализ_4 = Положение (Атом – 2 * n) ‘ Положение В’, Рис.2

Анализ_4 = Положение (Атом + 2 * n) ‘ Положение В’, Рис.2

Анализ_5 = Положение (Атом – 2 * n - 1) ‘ Положение Е, Рис.2

Анализ_5 = Положение (Атом + 2 * n - 1) ‘ Положение Е, Рис.2

Анализ_5 = Положение (Атом – 2 * n + 1) ‘ Положение Е, Рис.2

Анализ_5 = Положение (Атом + 2 * n + 1) ‘ Положение Е, Рис.2

Д_Конф(Образ_П(Атом), П(Атом, 1)) = Д_Конф(С_Cells_Full(П_Атом, 1), П(Атом, 1)) ‘ Занятой ячейке присвоил последний номер

Образ_П(Д_Конф(С_Cells_Full(П(Атом, 1), П(Атом, 1))) = Образ_П(Атом) ‘ Переименовал буфер в занятой ячейке

С_Cells_Full(П(Атом, 1)) = С_Cells_Full(П(Атом, 1)) – 1 ‘ Уменьшил на единицу число занятых в П(Атом, 1) конфигурации

П_AD(Атом) = 3 ‘ Удалил Атом из ячейки, т.е. сделал ее вакантной.

ElseIf Диффузия = "Adsorption" Then

Анализ_1 = Положение (Атом – n) ‘ Положение В, Рис.2 ‘ b...

Анализ_1 = Положение (Атом + n) ‘ Положение В, Рис.2

Анализ_2 = Положение (Атом – 1) ‘ Положение С, Рис.2

Анализ_2 = Положение (Атом + 1) ‘ Положение С, Рис.2

Анализ_3 = Положение (Атом + n - 1) ‘ Положение D, Рис.2

Анализ_3 = Положение (Атом + n + 1) ‘ Положение D, Рис.2

Анализ_3 = Положение (Атом – n - 1) ‘ Положение D, Рис.2

Анализ_3 = Положение (Атом – n + 1) ‘ Положение D, Рис.2

Анализ_4 = Положение (Атом – 2 * n) ‘ Положение В’, Рис.2

Анализ_4 = Положение (Атом + 2 * n) ' Положение В', Рис.2
 Анализ_5 = Положение (Атом - 2 * n - 1) ' Положение Е, Рис.2
 Анализ_5 = Положение (Атом + 2 * n - 1) ' Положение Е, Рис.2
 Анализ_5 = Положение (Атом - 2 * n + 1) ' Положение Е, Рис.2
 Анализ_5 = Положение (Атом + 2 * n + 1) ' Положение Е, Рис.2
 C_Cells_Full(П(Атом, 1)) = C_Cells_Full(П(Атом, 1)) + 1 ' Увеличил на единицу
 число занятых в конфигурации номер П(Атом, 1)
 Д_Конф(C_Cells_Full(П(Атом, 1)), П(Атом, 1)) = Атом ' Поместил в конец
 массива
 Образ_П(Атом) = C_Cells_Full(П(Атом, 1)) ' Переименовал буфер
 П_AD(Атом) = 2 ' Сделал ячейку занятой
 End If
 Обозначения:
 П(Атом, 1) - номер конфигурации
 Образ_П(Атом) - номер конфигурации во временном массиве
 C_Cells_Full(П(Атом, 1) - количество ячеек конфигурации номер(Атом, 1)
 Д_Конф() - номер ячейки
 Образ_П(Атом) == Номер_ячейки_по_порядку(Атом) - номер во временном
 массиве той ячейки, из которой уходит Атом. Например, если сначала из 6834й
 ячейки удалили Атом, а потом из 29й ячейки, то Номер_ячейки_по_порядку
 Образ_П(6834) = 1, а Номер_ячейки_по_порядку Образ_П(29) = 2, и т.д.

Все преобразования, предоставленные в Приложениях 1 – 8 необходимы для того, чтобы понятие о статистически независимой частице распространилось на ситуации, когда материальные точки взаимодействуют друг с другом. Только с таких позиций можно построить количественную теорию хемосорбции.

Поэтому **пятым принципом**, заложенным в основу этой математики, является следующий принцип: **Все уравнения, на основании которых проводятся количественные расчеты, имеют решения только тогда, когда в основе их лежит понятие о СТАТИСТИЧЕСКИ НЕЗАВИСИМОЙ ЧАСТИЦЕ, которая существует в условиях всеобщего взаимодействия атомов друг с другом и с решеткой.**

НАЗВАНИЯ САЙТОВ, составляющих Приложения.

<https://sites.google.com/view/appendix-1>. Приложение 1. Номера конфигураций.
<https://sites.google.com/view/application-2>. Приложение 2. Действующие силы.
<https://sites.google.com/view/application-3>. Приложение 3. Шаг.
<https://sites.google.com/view/application-4>. Приложение 4. Временный массив.
<https://sites.google.com/view/appendix-5>. Приложение 5. Номера Атомов.
<https://sites.google.com/view/application-6>. Приложение 6. Номера вакансий.
<https://sites.google.com/view/application-10>. Приложение 7. Пересчет окружения.

центрального Атома.

VIII. Что может быть рассчитано с использованием этой математики?

Теперь, построив количественную теорию хемосорбции, перечислим то, что можно рассчитать, используя эту математику.

Миграция атомов, пар атомов и кластеров.

Распределение по скоростям движения атома.

Десорбцию, конденсацию, испарение, возгонку.

Уравнение состояния адсорбированных атомов.

Коэффициенты диффузии по Эйнштейну и по Фику при различных концентрациях атомов и действующих на атомы силах.

Расшифровка термодесорбционных спектров.

Изменение энтальпии и свободной энергии системы (термические эффекты) с течением времени или от заполнения поверхности в ходе десорбции.

Расчет многочисленных графиков зависимости «теплоты адсорбции от заполнения поверхности», «скорости хемосорбции от времени или от заполнения поверхности». Вместо так называемой неоднородности поверхности, которая в реальных процессах играет третьестепенную роль.

Моделировать образование и растворение кристаллов в расплавах, растворах с течением времени или при изменении температуры. Например, способов выращивания алмазов и сохранения больших размеров их при понижении температуры.

Моделировать взрыв и горение. Рассчитывать роль добавок, изменяющих скорость взрыва и горения на характеристики этих процессов.

Имеется принципиальная возможность проводить расчеты, подбирая не только параметры в задаваемых уравнениях перемещения тел, передачи тепла, но и сами уравнения этих процессов.

IX. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ. ИЛЛЮСТРАЦИИ.

Ниже будут показано несколько результатов расчетов по уравнениям этой математики. Представленные решения получались так. Рассчитывалось передвижение атомов, и после каждой сотни или тысячи передвижений фиксировалась карта расположения атомов на поверхности. И из этих карт составлялась анимация, которая и представлена в виде изображения. Время перемещения атома по поверхности не фиксировалось, потому что оно зависит и от температуры нагрева поверхности, и от прочности связи атомов в ячейке, т.е. от энергии активации миграции.

1. <https://sites.google.com/view/illustration-1-1>. **Миграция атома по квадратной решетке.** Черная точка - ячейка с исходным положением атома, зеленые точки - ячейки, в которых побывал атом, красная точка - фиксируемое на данном этапе положение атома.

2. <https://sites.google.com/view/solution-2> **Движение атома по прямоугольной решетке.** Это грань кристалла, имеющего двукратную симметрию. Черная точка - ячейка, откуда стартовал атом. Зеленые точки - ячейки, в которых побывал атом, красная точка - конечное положение атома на данном этапе.

3. <https://sites.google.com/view/solution-3> **Движение атома по грани Missing row.** Это реальная, перестроенная, термодинамически устойчивая грань платины. Одно направление движения происходит по траектории, попадая в которую атомы намного понижают свою энтальпию в сравнении с теми, которые находятся на двух других траекториях.

4. <https://sites.google.com/view/solution-4> **Движение атома при медленной релаксации энергии.** Черная точка - ячейка, откуда стартовал атом, желтые точки - ячейки, через которые атом проходил, не теряя полностью энергию, зеленые точки - ячейки, в которых атом полностью терял свою энергию. Красная точка - конечное положение атома. Диагональные перемещения исключены.

5. <https://sites.google.com/view/solution-5> **Миграция атомов, не взаимодействующих между собой,** по грани с четырехкратной симметрией.

6. <https://sites.google.com/view/solution-6> **Миграция атомов в случае, если преобладают силы притяжения между атомами.** Дисперсионное, "притягивающее", взаимодействие. Рассчитано по уравнению 5.

7. <https://sites.google.com/view/solution-7>. **Миграция атомов в случае, если преобладают силы отталкивания между атомами.** Диполь-дипольное, "отталкивающее", взаимодействие, рассчитанное по уравнению 4.

8. <https://sites.google.com/view/solution-8> **Атомы десорбируются с полностью заполненной поверхности.** Действуют силы притяжения.

9. <https://sites.google.com/view/solution-9> **Атомы десорбируются с полностью заполненной поверхности.** Действуют еще большие силы притяжения.

10. <https://sites.google.com/view/solution-10> **Атомы десорбируются с полностью заполненной поверхности.** Действуют силы притяжения между диагональными элементами, обозначенными на Рис. 2 как d-атомы.

<https://sites.google.com/view/solution-11>. **«Высыхание поверхности».** Поверхность сильнее притягивает молекулы растворителя, чем они притягиваются друг к другу. Поэтому вначале разрушается капля, она растекается», а затем испаряются сами молекулы.

<https://sites.google.com/view/solution-12>. **"Образование кристаллов в растворе"**. Двумерное моделирование кристаллизации двух типов кристаллов, имеющих одинаковую энтальпию. Концентрация атомов, образующих "кристаллы", равна 40%.

<https://sites.google.com/view/solution-13>. **«Образование кристаллов в растворе»**. Двумерное моделирование кристаллизации двух типов кристаллов, имеющих различную энтальпию. Энтальпия атома, образующая "зеленые" кристаллы, на 1 кДж/моль ниже, чем энтальпия атомов, образующих "красные" кристаллы.

<https://sites.google.com/view/solution-14> **"Кристаллизация в расплаве"**. Концентрация исходных атомов равна 100%. Энтальпия атома, образующая "зеленые" и "красные" кристаллы, одинакова.

<https://sites.google.com/view/solution-15>. Экзотермическая реакция. Слева вверху показано положение атомов на грани 100 кубической решетки. Справа – распространение температуры по поверхности грани. В ряду желтый – лиловый – светлокоричневый – красный – зелёный температура поверхности уменьшается. Внизу в центре показано скорость реакции или скорость выделения тепла в среднем по поверхности. Красный маячок отмечает эту скорость в данный момент времени, при данной температуре и данном состоянии поверхности. Справа внизу показано заполнение поверхности как функцию времени. Маячок отмечает заполнение поверхности также при существующих условиях.

<https://sites.google.com/view/solution-16>. Взрыв. Превращение твердого вещества в газ внутри взрывчатого вещества.

<https://sites.google.com/view/solution-17>. Диффузия атомов по грани Missing row: Pt(100)/(1×2). Слева – карта расположения атомов, справа вверху – концентрационный профиль, справа внизу – зависимость коэффициента диффузии по Фику от заполнения центральной части пятна.

Х. Выводы.

Предложена математика, основанная на следующих принципах:

1. Движение материальной точки по энергетически неоднородному пространству является дискретным.

2. Двумерное пространство разбивается на ячейки, а положение материальной точки в пространстве задается номером ячейки.

3. Материальная точка взаимодействует с окружающими его материальными телами только в точках минимума потенциальной энергии, а именно в точках, в которых она постоянно находится, но не на всем пути движения.

4. Решением уравнений является карта расположения атомов, изменяемая во времени, которая может быть представлена как анимация или видеоролик.

5. Все уравнения, на основании которых основываются расчеты, приводят к количественным решениям только тогда, когда в основе их лежит понятие о статистически независимой частице, существующей в условиях взаимодействия атомов как друг с другом, так и с решеткой. Представлена программа, которая после каждого изменения положения в пространстве материальных точек вновь пересчитывает количество статистических частиц на поверхности.

XI. Вопросы. В связи с созданием математики на принципах, существенно отличающихся от общепринятых принципов, мне хотелось бы получить отзывы у читателей:

1. Правильны ли эти пять принципов, сформулированных в выводах. По пунктам.

1a. Перемещается ли в двумерном пространстве реальный атом дискретно или нет? Можно ли математическое описание движения атома считать дискретным?

1b. Можно ли положение материальной точки в многомерном пространстве описать одной координатой?

1c. Адекватно ли будет описание взаимодействия материальной точки с окружающими ее телами только в точках, в которых она постоянно находится?

1d. Правильно ли составлена программа, которая поддерживает конфигурации, сохраняющие свойства статистически независимых частиц при взаимодействии атомов друг с другом?

2. Существуют ли близкая по смыслу математика, у которой уравнения **имеют решения**. Если да, то прошу объяснить эти принципы и привести **решения в виде анимации** и ссылки на эти работы.

Мне очень важны ответы на эти вопросы. **Потому что предложенная математика создана для того, чтобы адекватнее описать физические процессы, чем их могут описать дифференциальными уравнениями.**

Литература:

1. Садовников В.В. // Докл. АН СССР. – 1974. – т.217. – С. 872
2. Садовников В. В. Латеральное взаимодействие / В. В. Садовников - М., 2006. – 132 с.
3. Садовников В. В. Механизмы гетерогенных каталитических реакций. – Режим доступа: <https://sites.google.com/view/mechanism>
4. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергии разрыва химических связей. Справочник. – М.: Изд. АН СССР, 1962
5. Пиментал Д.К., Мак-Клеллан О.Л. Водородная связь. – М.: Мир, 1964
6. В. В.Садовников, Прямолинейное равномерное движение. – Режим доступа: <https://sites.google.com/site/lateralinteraction>
7. Садовников В.В. Импульсный метод изучения гетерогенных каталитических реакций на примере окислительного дегидрирования и изомеризации бутена-1: дисс. ... канд. хим.наук / Садовников Василий Васильевич – М., 1970 г. – 179 с.
8. Садовников В.В., Гефтер А.М. // Изв. АН СССР, сер.хим., - №6, - 1976. - С. 1220.
9. Don De Vault, J. Am. Chem. Soc., - v. 65, 532 - 1943
10. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. - М.: Наука, 1964.
11. Гефтер А.М. Кинетика и механизм дегидратации изопропанола-2 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в нестационарных условиях: дисс. ... канд.хим.наук - М., 1986.