

# NO dissociatie op Rh(100) : het modelleren van de NO dissociatie op Rh(100) met dynamische Monte Carlo simulaties

**Citation for published version (APA):**

Bavel, van, A. P., Hopstaken, M. J. P., & Niemantsverdriet, J. W. (2000). NO dissociatie op Rh(100) : het modelleren van de NO dissociatie op Rh(100) met dynamische Monte Carlo simulaties. *Novac Blad*, 38(3), 73-78.

**Document status and date:**

Published: 01/01/2000

**Document Version:**

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# NO DISSOCIATIE OP Rh(100)

## HET MODELLEREN VAN DE NO DISSOCIATIE OP Rh(100) MET DYNAMISCHE MONTE CARLO SIMULATIES

door A.P. van Bavel, M.J.P. Hopstaken en  
J.W. Niemantsverdriet

*De auteurs zijn werkzaam bij het Schuit Katalyse Instituut, Technische Universiteit Eindhoven*

### Inleiding

Katalysatoren zijn niet meer weg te denken in de huidige chemische industrie. In vrijwel alle chemische processen binnen de industrie worden ze gebruikt. Om betere processen te ontwikkelen is onderzoek nodig naar de manier waarop reacties plaatsvinden op de katalytische oppervlakken. Zo kunnen we betere of goedkopere katalysatoren ontwikkelen of kunnen we op een betere manier de katalytische reactie beïnvloeden door middel van de omstandigheden [1]. Voor het laatste is fundamenteel begrip van de elementaire oppervlakteprocessen onontbeerlijk.

De gebruikelijke beschrijving van de kinetiek gebeurt op basis van gemiddelde grootheden, zoals de oppervlakteconcentratie (*Mean Field Approach*). Deze methode is echter alleen geldig voor zeer lage bedekkingsgraden. Bij hogere bedekkingen gaan moleculen elkaar 'voelen'; ze stoten elkaar af, of trekken elkaar juist aan. Dit kan ordening tot gevolg hebben, maar het kan ook de reactiviteit op een directere wijze beïnvloeden. De adsorbaten in de omgeving kunnen de activeringsenergie van een reactie veranderen [2].

Systemen met hogere bedekkingsgraden zijn fysisch realistischer te beschrijven door het gebruik van Monte Carlo simulaties. Hierbij is het mogelijk rekening te houden met de lokale omgeving bij reacties, zodat de samenwerking tussen adsorbaten onderling meegenomen kan worden in de kinetiek.

Om inzicht te krijgen in de toepassingsmogelijkheden van Monte Carlo simulaties hebben we gekozen om met deze methode de elementaire reacties van NO op Rh(100) te modelleren. Van dit systeem zijn de kinetische parameters experimenteel bepaald en deze zijn duidelijk zeer gevoelig voor de bedekkingsgraad [2]. Bovendien is dit een erg belangrijk systeem voor de verdere ontwikkelingen in de drie-weg katalysator onder de auto.

### Theoretische achtergrond

Het oppervlak wordt voorgesteld als een grid van sites. Elke cel stelt hierbij een site voor. Het verloop van het systeem wordt beschreven door de zogenaamde *Master Equation* [3]:

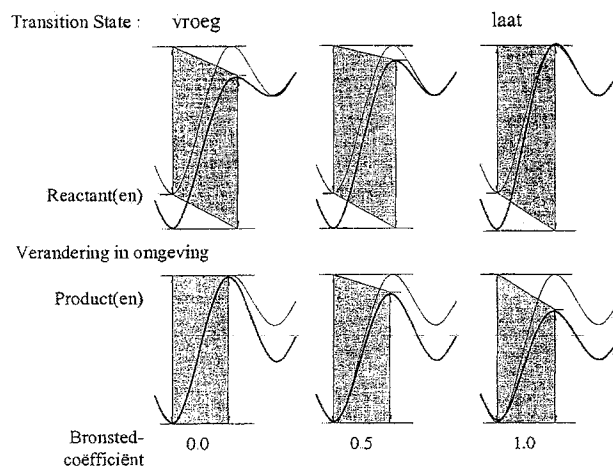
$$\frac{dP_{\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} (k_{\beta \rightarrow \alpha} P_{\beta} - k_{\alpha \rightarrow \beta} P_{\alpha}) \quad (1)$$

waarbij  $\alpha$  en  $\beta$  de verschillende configuraties van het op-

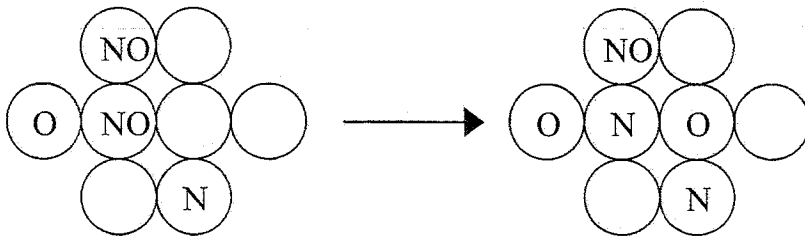
pervlak voorstelt,  $P_{\alpha}$  is kans dat het oppervlak zich in configuratie  $\alpha$  bevindt, en  $k_{\alpha \rightarrow \beta}$  is de snelheidsconstante van een reactie, zoals dissociatie en diffusie, waarbij een configuratie  $\beta$  verandert in  $\alpha$ . Deze vergelijking wordt opgelost door gebruik te maken van een dynamische Monte Carlo methode. Zo is het mogelijk de veranderingen van het systeem te volgen als functie van de tijd. Voor deze simulaties hebben we gebruik gemaakt van het programma CARLOS [3], waarbij het mogelijk is om zelf het systeem en de reacties te definiëren. Om de snelheid van deze reacties te bepalen wordt gebruik gemaakt van de Arrhenius-vergelijking; dus voor de reacties moeten de activeringsenergie en de pre-exponentiële factor ingegeven worden.

### Laterale interactie

Om de laterale interacties in het systeem te brengen, hebben we gebruik gemaakt van een vrij eenvoudig model, gebaseerd op de Marcus-vergelijking [5, 6]. Buren beïnvloeden de energietoestand van zowel reactant(en) als product(en) in gelijke mate: de energietoestanden zullen verhoogd of verlaagd worden bij resp. repulsie of attractie. Het energieniveau van de transition state verandert ook, in welke mate is afhankelijk van de positie ervan: bij een vroege transition state - wanneer hij veel lijkt op de reactanten - zal hij net zoveel in energie veranderen als de reactanten. Evenzo geldt dat bij een late transition state de energieverandering hetzelfde zal zijn als voor de producten. In de praktijk ligt de transition state ergens tussen deze twee uitersten in, en daarmee zal de verandering in zijn energietoestand ergens tussen die van de reactanten en producten in zitten. In figuur 1 is dit schematisch weer-



*Figuur 1. De invloed van de omgeving op de activeringsenergie, via een verhoging van de transition state. De dikke lijn is de uitgangssituatie. De dunne lijn geeft de situatie na verandering in de omgeving aan. Zie tekst voor verdere uitleg.*



gegeven, samen met de Brønsted-coëfficiënt,  $\alpha$ . Deze coëfficiënt geeft aan waar de transition state ligt: 0 bij een extreem vroege en 1 bij een extreem late transition state.

Uit de figuur is nu duidelijk te zien dat in het geval van een vroege transition state de activeringsenergie ten gevolge van burenen niet zal veranderen, aangezien de stijging van de energietoestand van zowel reactanten als van de transition state gelijk is, terwijl verandering van de energietoestand van de producten geen invloed heeft op de transition state. Voor een late transition state verandert de activeringenergie echter wel. Nu geldt dat een verandering van de energietoestand van de reactanten niet doorwerkt in de energietoestand van de transition state, terwijl verandering van de energietoestand van de product-kant wel invloed heeft op de transition state. Dus de Brønsted-coëfficiënt geeft ook aan hoe sterk deze interacties doorwerken. Hierdoor kunnen repulsieve laterale interacties zowel een stijging als een daling van de activeringsenergie tot gevolg hebben.

Laten we eens kijken naar de NO dissociatie waarbij burenen aanwezig zijn, zoals te zien in figuur 2. Voor de dissociatie is de Brønsted-coëfficiënt ongeveer 1 (de transition state lijkt sterk op de eindsituatie), wat betekent dat de interacties volledig doorwerken. In de beginsituatie heeft de NO molekuul twee burenen, namelijk een ander NO molekuul en een zuurstof atoom. De activeringsenergie wordt hierdoor dus met  $(\varphi_{\text{NO-NO}} + \varphi_{\text{NO-O}})$  verlaagd, immers de energietoestand van het NO molecuule neemt met die waarde toe, terwijl die van de transition state gelijk blijft. Echter in de eindsituatie heeft het stikstof atoom twee burenen, een NO en een zuurstof atoom, en het zuurstofatoom

heeft als buur een stikstof atoom. Dit verhoogt de energietoestand van de product-kant, en daarmee die van de transition state, zodat de activeringsenergie toeneemt met  $(\varphi_{\text{NO-N}} + \varphi_{\text{N-O}} + \varphi_{\text{N-O}})$ . De uiteindelijke activeringsenergie wordt dan:

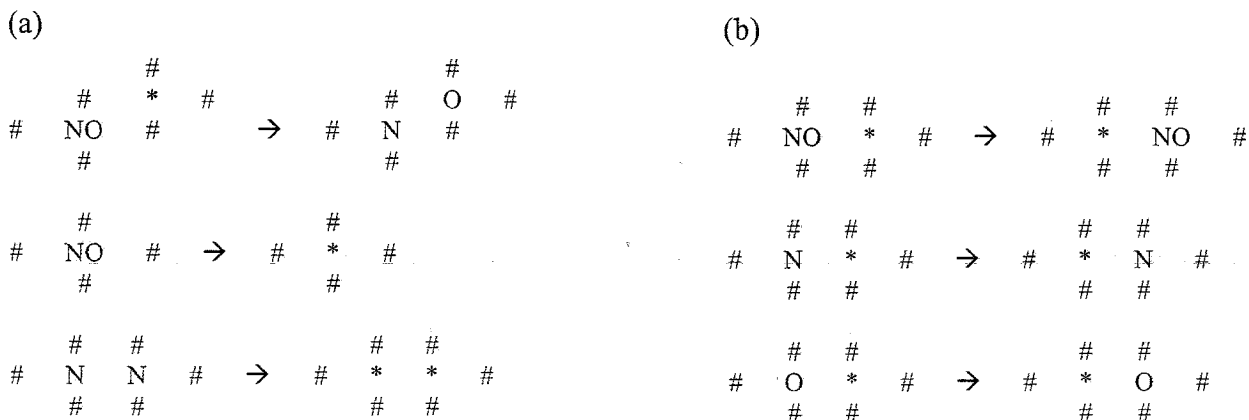
$$E_{\text{act}}^{\text{diss}} = E_{\text{act}}^{\text{diss},0} + \underbrace{(\varphi_{\text{NO-N}} - \varphi_{\text{NO-NO}})}_{1'-1} + \underbrace{(\varphi_{\text{N-O}} - \varphi_{\text{NO-O}})}_{2'-2} + \underbrace{\varphi_{\text{N-O}}}_{3'} \quad (2)$$

### Simulatie details

Om het totale systeem van NO op Rh(100) te simuleren zijn er verschillende reacties nodig. In figuur 3a zijn deze gegeven. De adsorptie van de NO moleculen is niet meegenomen; de beginconfiguratie bevat de initiële bedekking aan NO.

De adsorbaten kunnen ook vrij over het oppervlak diffunderen. Hierbij is gebruik gemaakt van het hopping-model. De deeltjes kunnen zich verplaatsen via naburige sites, zie figuur 3b. Om het systeem zo eenvoudig mogelijk te houden, hebben we alleen hopen over de gebrugde sites toegestaan. Dit zal ook waarschijnlijker zijn dan diagonaal hopen over de top sites, aangezien deze energetisch ongunstiger zijn [7].

De Arrhenius-parameters die we gebruikt hebben, zijn experimenteel bepaald [2]. In tabel 1 zijn deze gegeven. Alleen de activeringsenergie van de NO desorptie hebben we wat verhoogd. De experimenteel bepaalde waarde van 106 kJ/mol is bepaald in de aanwezigheid van stikstof- en zuurstofatomen. De activeringsenergie van de diffusieprocessen hebben we afgeschat vanuit de adsorptie-ener-



Figuur 3.

(a) Reactiepaden verwerkt in het model, achtereenvolgens de NO dissociatie, NO desorptie en de  $\text{N}_2$  recombinatie, incl. desorptie. (b) De diffusiestappen verwerkt in het model. De sites aangegeven met een '#' nemen niet deel aan de reactie, echter een adsorbaat op die plaats beïnvloedt de uiteindelijke activeringsenergie via laterale interacties.

Elementaire reactie	$E_{act}$ (kJ/mol)	$\nu$ ( $s^{-1}$ )
$NO_{ads} + * \rightarrow N_{ads} + O_{ads}$	37	$10^{11}$
$NO_{ads} \rightarrow NO_{gas} + *$	145	$10^{13.5}$
$N_{ads} + N_{ads} \rightarrow N_2 + 2*$	215	$10^{15.1}$
<i>Diffusiestappen</i>		
$NO + * \rightarrow * + NO$	20.6	$10^6$
$N + * \rightarrow * + N$	61.9	$10^6$
$O + * \rightarrow * + O$		

Tabel 1.

De gebruikte Arrhenius-parameters voor de verschillende elementaire reacties.

gie [8, 9]. Voor NO hebben we als activeringsenergie 20 kJ/mol gebruikt, voor de atoomdiffusie 62 kJ/mol.

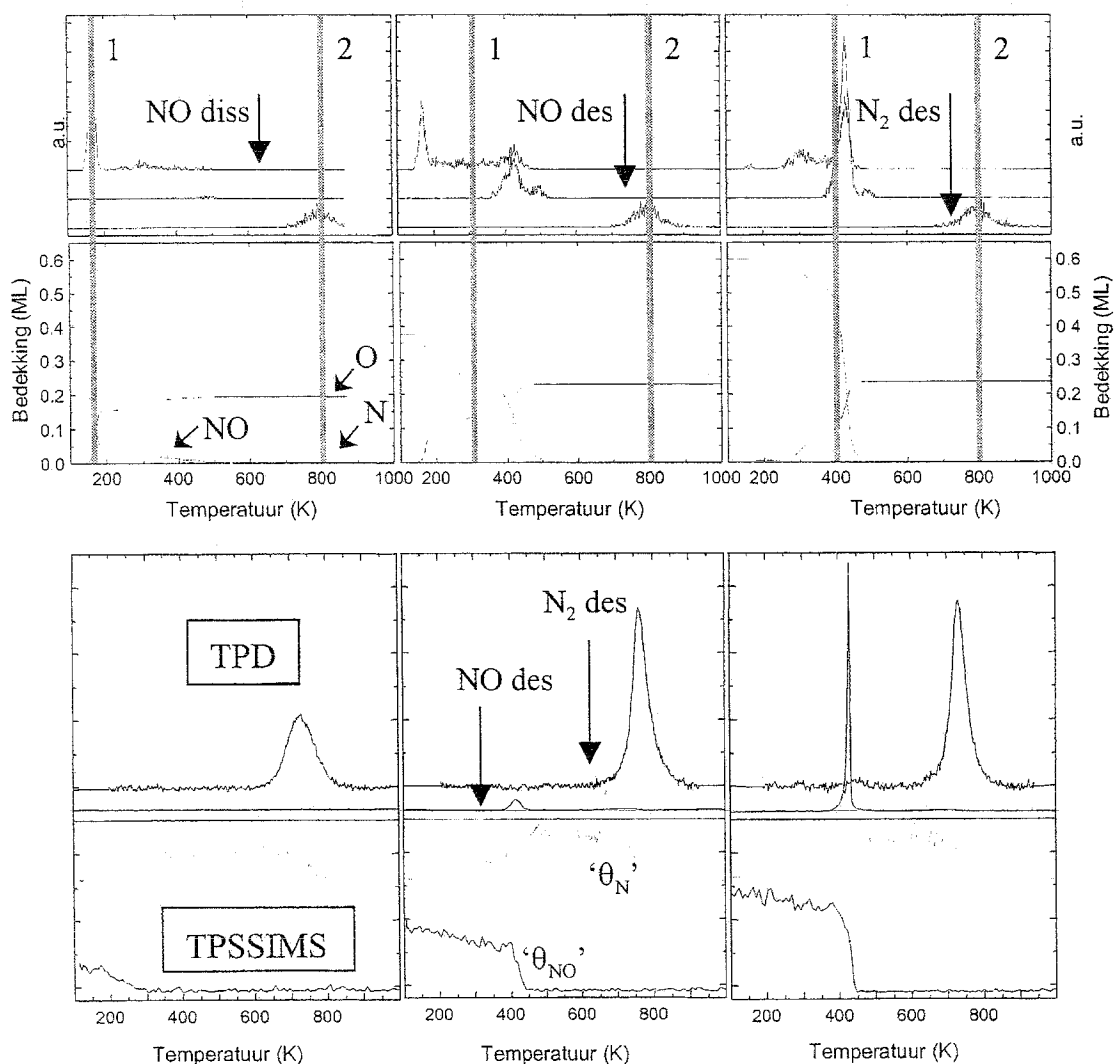
De simulaties zijn uitgevoerd op een vierkante grid van 64x64 met periodieke randvoorwaarden, waarbij alleen gebruik gemaakt is van de 4-voudige hollow-sites. Hoewel het bekend is dat NO bij voorkeur gebrugd adsorbeert [7], zal dit vermoedelijk weinig invloed hebben. De posi-

ties van de adsorbaten hebben hoofdzakelijk invloed op de energieën, en deze zijn ofwel experimenteel bepaald, ofwel via berekeningen.

Om de rekentijd binnen de perken te houden is het niet mogelijk de diffusie op werkelijke snelheid te simuleren. Vandaar dat er eerst gekeken is welke waarde nog betrouwbare resultaten oplevert met een schappelijke rekentijd. De pre-exponentiële factor van de verschillende diffusie-stappen is uiteindelijk op  $10^6 s^{-1}$  gehouden, terwijl de werkelijke waarde ongeveer  $10^{12-13} s^{-1}$  is.

We hebben ervoor gekozen om alleen interacties tussen directe burens mee te nemen. Natuurlijk kun je ook de tweede-directe burens - of zelfs nog verder - meenemen, maar omdat er zo weinig over dit systeem bekend is, wilden we het aantal vrije parameters zo klein mogelijk houden. Deze interacties zijn gebruikt om de experimenten zo te fitten. Als uitgangspunt voor de laterale interacties is er gebruik gemaakt van een aantal berekeningen [7, 10].

De simulaties zijn steeds uitgevoerd bij drie verschillende initiële bedekkingen: 0.05, 0.20 en 0.60 ML NO, zodat het effect van de bedekkingsgraad duidelijk zichtbaar is.



Figuur 4. Resultaten van de simulaties: de reactiesnelheid en de bedekkingsgraad van de verschillende adsorbaten als functie van de temperatuur voor 0.20, 0.37 en 0.60 ML (boven). De TPD- en TPSSIMS-spectra voor dezelfde bedekkingen zoals uit experimenten verkregen (onder). De verticale lijnen 1 en 2 in de simulaties geven de plek van de snapshots in figuur 5 weer.

Er zijn verschillende simulaties uitgevoerd met wisselende parameters. De belangrijkste daarvan zijn de pre-exponentiële factoren van de verschillende diffusieprocessen (zie eerder) en de laterale interacties.

### Resultaten en discussie

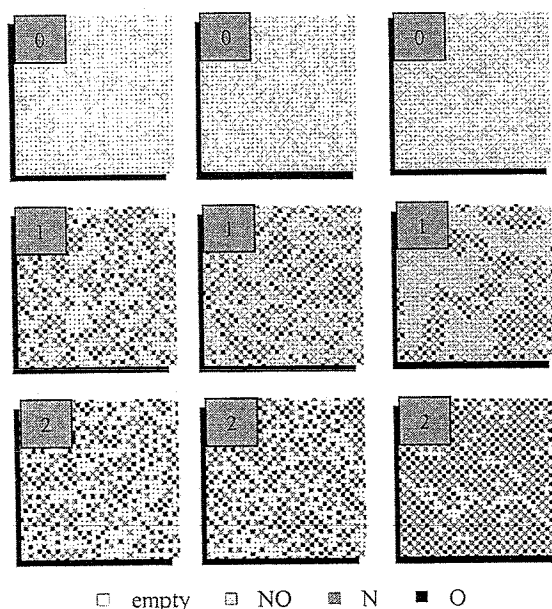
In figuur 4 staan de resultaten van de uiteindelijke simulaties: de reactiesnelheid en de bedekkingsgraad beide als functie van de temperatuur. Daaronder staan de experimentele resultaten: de TPD (temperatuur geprogrammeerde desorptie)- als de TPSSIMS (temperatuur geprogrammeerde statische secundaire ionen massa spectroscopie)-spectra. Met de eerste techniek wordt gekeken naar de hoeveelheid moleculen van een bepaald type dat van het oppervlak desorbeert, met de tweede techniek kan gekeken worden hoeveel van welke molekulen nog aanwezig zijn op het oppervlak. De snapshots in figuur 5 zijn gemaakt bij karakteristieke temperaturen in de simulaties. In tabel 2 staan de gebruikte laterale interacties.

$\phi$ (kJ/mol)	NO	N	O
NO	6.2	16.6	20.8
N		33.3	29,1
O			29.1

Tabel 2.

De uiteindelijk gefitte paarsgewijze laterale interacties.

Zoals uit de figuren blijkt, geeft de simulatie de experimenten vrij goed weer. Bij lage bedekkingsgraad verloopt de dissociatie vrijwel ongestoord. De dissociatie moet echter wat langzamer verlopen, op dit moment is de piek



Figuur 5.

Snapshots van het oppervlak tijdens de simulatie voor 0,20 (links), 0,37 (midden) en 0,60 (rechts) ML. De nummers in de afbeeldingen corresponderen met de nummers in figuur 4. De eerste afbeelding (nummer 0) is van de initiële bedekking NO (100 K).

nog te scherp. De piek van de stikstof recombinitie ligt behoorlijk goed.

Bij de simulatie met een initiële bedekkingsgraad van 0,37 ML wordt de dissociatie niet voldoende vertraagd. Er treedt wel wat vertraging op, maar niet sterk genoeg. De kleine desorptie piek die ontstaat en daarmee de dissociatiepiek op dezelfde temperatuur is wel goed in overeenstemming met het experiment. Er ontstaat eilandvorming. De NO moleculen worden in eilanden gedwongen, aangezien de repulsie tussen de moleculen onderling kleiner is dan tussen NO met de atomen of tussen atomen onderling. De stikstof recombinitie ligt iets te hoog.

De recombinitie van stikstof bij de hoogste bedekkingsgraad is weer vergelijkbaar met de vorige simulaties. Belangrijker is hier de NO dissociatie en desorptie. De ongehinderde dissociatie wordt nu wel volledig onderdrukt. Er is wel wat vertraagde dissociatie voor de desorptie temperatuur, maar het grootste deel dissocieert duidelijk pas tegelijk met de desorptie. De temperatuur waarbij dit gebeurt, komt goed overeen met het experiment. Uit de snapshots van het oppervlak is goed te begrijpen waarom deze vertraging optreedt. Ook hier worden de NO moleculen door de atomen in eilanden gedwongen, echter nu duidelijk met een  $p(1 \times 1)$  structuur. Zodoende kunnen de moleculen alleen dissociëren aan de grenzen tussen de moleculen en atomen. Hierdoor wordt de moleculen gedwongen om te dissociëren in aanwezigheid van zowel atomen als andere moleculen, zodat de activeringsenergie flink toeneemt.

Uit deze resultaten kunnen we concluderen dat we via Monte Carlo simulaties met gebruik van laterale interacties tot een vrij goede overeenstemming tussen model en experiment kunnen komen. Door alleen de interacties tussen directe burens te gebruiken, zijn de vertragingen van de dissociatie echter nog te 'gelokaliseerd'. De ongehinderde dissociatie vindt doorgang bij 180 K ( $\theta = 0.20$  en 0,37 ML), dan volgen de dissociaties met één of meer burens. Met dit model is het niet mogelijk om bij de 0,37 ML de piek bij 180 K te onderdrukken, doordat er nog te veel vrije sites op het oppervlak zijn. Aangezien de moleculen vrij kunnen diffunderen en elkaar afstoten, wordt dissociatie vanaf deze sites zelfs 'aangemoedigd', zodat de ongehinderde dissociatie zoveel mogelijk doorgang kan vinden. Om de dissociatie beter te kunnen onderdrukken, zou het invoeren van tweede-directe burens of zelfs nog meer interacties een mogelijkheid kunnen zijn.

### Conclusie

Met een relatief eenvoudig model is een goede overeenstemming met de experimentele resultaten te verkrijgen. De belangrijkste kenmerken worden goed beschreven, al zijn er wel wat verbeteringen mogelijk. De gevonden laterale interacties zijn fysisch gezien heel redelijk, en het feit dat we gewerkt hebben met experimenteel gevonden Arrhenius-parameters, versterkt de betrouwbaarheid van de gevonden waarden.

## Referenties

- [1] J.W. Niemantsverdriet; NEVACBLAD; jaargang 38, no 1 (2000) 11.
- [2] M.J.P. Hopstaken, J.W. Niemantsverdriet; J. Phys. Chem.; 104 (2000) 3058.
- [3] A.P.J. Jansen; Comp. Phys. Comm.; 86 (1995) 1.
- [4] J.J. Lukkien, J.P. Segers, P.A.J. Hilbers; Phys. Rev. E; 58 (1998) 2598.
- [5] R.I. Masel; Principles of adsorption and reaction on solid surfaces (Wiley and Sons Inc., New York, 1996).
- [6] A.P.J. Janssen en J.J. Lukkien, interne communicatie.
- [7] D. Loffreda; Ph.D. Thesis; Université Claude Bernard Lyon I; Lyon; 1999.
- [8] R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet; Chemical Kinetics and Catalysis (Plenum Press, New York, 1995).
- [9] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; Handbook of heterogeneous catalysis (VCH, Weinheim, 1997).
- [10] E. Hansen, M. Neurock; Surf. Sci.; 441 (1999) 410.

# RESULTATEN NEVAC-EXAMENS 2000

	Delft	Eindhoven	Enschede	Groningen	Venlo	Totaal
MV						
Aantal kandidaten	5	4	7	6	10	33
Geslaagd	5	2	5	6	6	24
LV						
Aantal kandidaten	3	6		5		14
Geslaagd	1	4		4		9
Percentage geslaagden	MV	73%	(83,70,76,74,90,58,76,75,53,78)			
	LV	64%	(86,83,72,81,59,50,71,67,43,86)			

De getallen tussen haakjes betreffen achtereenvolgens de percentages in 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998 en 1999

## TOTAAL AANTAL GEDIPLOMEERDEN VOOR DE NEVAC-EXAMENS TOT EN MET 2000

Lagere Vacuümtechniek	274
Middelbare Vacuümtechniek	718
Hogere Vacuümtechniek	71