

# Kinetische Monte Carlo - Simulationen von Reaktionen auf geträgerten Nanopartikeln

Diplomarbeit

von

**Frank Michael Kuhn**

am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie  
der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter:

Prof. Dr. O. Deutschmann

Betreuende Mitarbeiter:

Dipl.-Chem. Dipl.-Inform. L. Kunz

Dr. S. Tischer

Bearbeitungszeit: 02. Mai 2011 – 08. November 2011



# EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den 08. November 2011

---

FRANK KUHN



# DANKSAGUNG

Ganz herzlich möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei der Entstehung dieser Arbeit tatkräftig zur Seite standen.

Mein besonderer Dank gilt

allen voran Herrn Prof. Dr. Deutschmann für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die interessante Themenstellung und die Freiheit bei der Bearbeitung,

Dipl. chem. Dipl. Inform. Lothar Kunz für die trotz der Entfernung großartige Betreuung dieser Arbeit und das zur Verfügung gestellte Programm Mocka,

Dr. Steffen Tischer für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung vor allem bei Programmierproblemen,

Dipl. chem. Leo Rutz für die Unterstützung bei Hardware- und Softwareproblemen aller Art,

Vikram and Hüseyin for the variations in office routine and the interesting and helpful discussions,

allen KollegInnen des Arbeitskreises, insbesondere der Modellierungsgruppe, für die freundliche Aufnahme und die angenehme Arbeitsatmosphäre,

Meike für das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit

und schlussendlich meiner Familie, meinen Freunden und vor allem Franzi für die tolle Unterstützung und die entgegengebrachte Geduld.



# KURZFASSUNG

Die theoretische Untersuchung von Oberflächenreaktionen dient dem besseren Verständnis und der Optimierung von Katalysatoren und technischen Prozessen und hat daher in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen.

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe kinetischer Monte Carlo Simulationen Systeme mit Spillover und Reverse Spillover Effekten auf der Grundlage eines einfachen Oberflächenmodells untersucht. Ein System, in dem Spillover auftritt, ist die Wasserstoffentwicklung an auf Au(111) geträgerten Pd-Nanopartikeln. Es konnten allgemeine Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und Systemparametern wie z.B. Partikelgröße oder Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse hergestellt werden. Es wurden ebenfalls sogenannte *Spillover-Bereiche* bestimmt. Sind diese in ihrer Größe beschränkt, tritt bei Überlappung der Bereiche zwischen den Partikeln eine Konkurrenz um freie Oberflächenplätze auf dem Trägermaterial auf und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Auch für die CO-Oxidation an Pd-Nanopartikeln, bei der die CO-Moleküle durch Diffusion über das Trägermaterial „angeliefert“ werden, konnte ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verringerung des Partikelabstands festgestellt werden.



# ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
Gl.	Gleichung
Kap.	Kapitel
Tab.	Tabelle
ML	Monolage
DFT	Dichtefunktionaltheorie
LGH	Lattice Gas Hamiltonian
TPD	Temperature Programmed Desorption
TST	Transition State Theory - Theorie des Übergangszustandes
KMC	kinetische Monte Carlo
FRM	First Reaction Method
RSM	Random Selection Method
VSSM	Variable Step Size Method
fcc	face centered cubic
hcp	hexagonal closest packing
PdA	Palladiumatome, die auf einem <i>fcc</i> -Platz der Goldoberfläche adsorbiert sind
PdB	Palladiumatome, die auf einem <i>hcp</i> -Platz der Goldoberfläche adsorbiert sind
DOM	Document Object Model (Schnittstelle für den Zugriff auf XML-Dateien)
SAX	Simple API for XML (API = Application Programming Interface)
XML	Extensible Markup Language (Dateiformat)



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Hintergrund . . . . .	1
1.2 Problemstellung und Zielsetzung . . . . .	3
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>5</b>
2.1 Das Gittergasmodell . . . . .	6
2.2 Kinetische Monte Carlo Simulationen . . . . .	7
2.2.1 Die Mastergleichung . . . . .	7
2.2.2 Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	12
2.2.3 Methoden zur Lösung der Mastergleichung . . . . .	16
2.2.4 Zeitabhängige Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	19
2.2.5 Grundlegende Algorithmen . . . . .	20
2.2.6 Weitere kMC-Varianten und Anwendungsgebiete . . . . .	23
<b>3 Trägergestützte Nanopartikel</b>	<b>25</b>
3.1 Morphologie . . . . .	25
3.2 Besonderheiten . . . . .	27
3.3 Spillover und Reverse Spillover . . . . .	28
3.4 Übersicht über bisherige kMC-Simulationen . . . . .	30
<b>4 Erweiterung des Computerprogramms</b>	<b>35</b>
<b>5 Simulationen</b>	<b>37</b>
5.1 Nanopartikel mit Spillover-Effekt . . . . .	37
5.2 Nanopartikel mit Reverse Spillover-Effekt . . . . .	57
<b>6 Diskussion und Ausblick</b>	<b>69</b>
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>73</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XI</b>



# KAPITEL 1

---

## EINLEITUNG

---

### 1.1 Hintergrund

Heterogene Katalyse spielt heutzutage eine entscheidende Rolle in der chemischen Industrie. Viele Reaktionen würden ohne einen Katalysator nur so langsam ablaufen, dass Reaktionsfortschritte trotz thermodynamisch günstiger Reaktionsbedingungen nicht einmal messbar wären [1]. Heterogene Katalysatoren finden daher Anwendung in vielen technisch relevanten Prozessen, z. B. in Brennstoffzellen und bei der Erdölverarbeitung oder bei der Herstellung wichtiger Chemikalien wie Ammoniak und Schwefelsäure. Auch im Alltag vieler Menschen findet sich heterogene Katalyse wieder, wie Autoabgaskatalysatoren beweisen. Meist bestehen solche Katalysatoren aus nanoskaligen Partikeln, die auf einem Trägermaterial mit großer Oberfläche verteilt sind. Aus diesem Grund ist ein tiefergehendes Verständnis der Korrelation zwischen katalytischer Aktivität und Partikeleigenschaften von grundlegendem Interesse [2]. Fortschritte in den Charakterisierungsmethoden ermöglichen einen besseren Einblick in die Struktur von Nanopartikeln. Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie konnten z. B. Informationen über den Einfluss des Trägermaterials auf Struktur, Morphologie, Zusammensetzung und Menge der auf ihm befindlichen Nanopartikel erhalten werden [3]. TPD-Spektren geben Aufschluss über das Adsorptionsverhalten von verschiedenen Gasen auf den Partikeln [3] und Molekularstrahlexperimente erlauben die Untersuchung von Oberflächenreaktionen [4]. Auch in der theoretischen Beschreibung heterogener Reaktionen gab es in den letzten Jahren einen enormen Fortschritt, insbesondere in Bezug auf das Verständnis der Interaktion zwischen Oberfläche und Molekülen. Zu einem großen Teil lässt sich das auf die Verbesserungen in der Computertechnik zurückführen, aber auch effizientere Rechenmethoden haben ihren Anteil daran. Es ist daher mittlerweile möglich, Systeme, die aus mehr als 1000 Atomen bestehen, mit *ab-initio*-Verfahren auf DFT-Niveau zu untersuchen, wohingegen vor 15 Jahren noch einfache Reaktionen mit zweiatomigen Molekülen eine Hürde darstellten.

## 1 Einleitung

---

Dieser Fortschritt stellt so wie im Experiment auch in der Theorie den Versuch dar, die sogenannte Druck-Struktur-Lücke zu überwinden [5, 6].

Die experimentell erlangten Kenntnisse beschränken sich nämlich meist auf kinetisch anspruchslose Reaktionen, die unter Ultrahochvakuumbedingungen untersucht werden sowie auf wohldefinierte ebene Kristallflächen. Dahingegen wird bei technisch interessanten Prozessen meist mit erhöhten Drücken, sehr viel komplexer aufgebauten Katalysatoren und etlichen Reaktionsverzweigungen gearbeitet [7].

Um das Wissen, das theoretische Methoden wie die Dichtefunktionaltheorie liefern, im technisch relevanten Bereich nutzen zu können, werden Multiskalenmodelle verwendet. Der Name kommt daher, dass auf molekularer Ebene Größenordnungen von Nanometern und Zeitskalen von Femto- bis Picosekunden vorliegen, wohingegen technische Systeme Größenordnungen von Metern haben und über Minuten oder Stunden hinweg untersucht werden müssen. *Ab-initio*-Methoden liefern dabei auf molekularer Ebene Informationen über elektronische Strukturen und chemische Bindungen und folglich Potentialhyperflächen sowie Geschwindigkeitskonstanten. Diese können für Molekulardynamiksimulationen (z. Bsp. mit ReaxFF [8]) und kinetische Monte Carlo Simulationen verwendet werden, die auf mesoskopischer Ebene das Zusammenspiel aller elementaren Prozesse beschreiben. Ausgehend davon können mit Mean-Field-Methoden die Auswirkungen von Wärme- und Massentransport in einem kompletten Reaktor beschrieben werden [9, 10]. Eine aktuelle Übersicht über Multiskalenmodellierung metallkatalysierter Reaktionen gibt Saliccioli [11].

Kinetische Monte Carlo Methoden haben gegenüber Molekulardynamiksimulationen den Vorteil, dass sie größere Zeitskalen bis hin zu einigen Stunden erreichen können. Dies wird durch eine Diskretisierung der Molekülbewegung verwirklicht. Molekulardynamiksimulationen berücksichtigen explizit die Schwingungsbewegung eines Moleküls. Eine Schwingungsperiode hat eine Länge von einigen Picosekunden, ein Diffusionsprozess hingegen, der meist den schnellsten Oberflächenprozess eines Systems darstellt, findet schon sehr viel seltener, nur etwa einmal pro Mikrosekunde statt. Um einen Einblick in die Vorgänge innerhalb des Systems zu erhalten, muss die zeitliche Entwicklung zumindest solange verfolgt werden, dass einige Diffusionsprozesse stattfinden. Dies ist mit Molekulardynamiksimulationen sehr aufwändig, weswegen kinetische Monte Carlo Simulationen bei der Untersuchung solcher *rare-event*-Systeme eine geeignete Methode darstellen [10]. Gegenüber Mean-Field-Methoden haben sie weiterhin den Vorteil, dass sie laterale Wechselwirkungen und heterogene Oberflächen besser beschreiben [9, 12].

## 1.2 Problemstellung und Zielsetzung

In dieser Arbeit sollen Systeme mit sogenannten Spillover und Reverse Spillover Prozessen untersucht werden. Für ein System mit Spillover dient die Wasserstoffentwicklung an Pd-Partikeln, geträgert auf Au(111), als Grundlage. Ziel ist es, Zusammenhänge zwischen der Aktivität des Systems und Systemparametern wie Partikelgröße und Partikelabstand herzustellen und den Einfluss überlappender *Spillover-Bereiche* auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu klären. Des Weiteren soll herausgefunden werden, ob es mit dem verwendeten, einfachen Oberflächenmodell und ohne Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse möglich ist, den von Pandalov und Stimming [13] beschriebenen Effekt der steigenden H<sub>2</sub>-Entwicklungsrate mit sinkender Pd-Bedeckung der Goldoberfläche nachzuvollziehen.

Als System mit Reverse Spillover bietet sich die CO-Oxidation an Platinpartikeln, geträgert auf z. B. Aluminiumoxid an, da das gleiche Oberflächenmodell wie bei der Untersuchung der Wasserstoffentwicklung verwendet werden kann. Auch hier wird der Effekt einer Überlagerung zweier oder mehrerer sogenannter *Collection Zones* auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

Es wird im Anschluss zunächst die theoretische Grundlage für die Betrachtung kinetischer Monte Carlo Methoden gelegt und ein kurzer Überblick über Partikeleigenschaften und deren Einfluss auf Adsorptions- und Reaktionsverhalten gegeben. Anschließend erfolgt die Vorstellung der durchgeführten Simulationen, eine Diskussion der Ergebnisse und eine Zusammenfassung.



# KAPITEL 2

---

## STOCHASTISCHES MODELL FÜR DIE BESCHREIBUNG VON OBERFLÄCHENREAKTIONEN

---

Monte Carlo Methoden dienen der Berechnung unterschiedlichster Probleme unter Verwendung von Zufallszahlen. Einfache Beispiele sind die näherungsweise Berechnung der Zahl  $\pi$  oder die Simulation des temperaturabhängigen Verhaltens eines ferromagnetischen Stoffes. Kinetische Monte Carlo Verfahren werden in der heterogenen Katalyse zur Simulation einer zeitlich korrekten Abfolge von Oberflächenkonfigurationen verwendet [10].

Bereits 1946 wurde die Monte Carlo Methode von Ulam in dessen Korrespondenz mit von Neumann im Zusammenhang mit Neutronendiffusion vorgeschlagen [14]. Erstmals publiziert wurde die Beschreibung einer Monte Carlo Simulation 1953 von Metropolis [15], wobei es sich hierbei um eine Gleichgewichtssimulation handelt. Die erste Veröffentlichung einer *kinetischen*<sup>1</sup> Monte Carlo Simulationen geschah erst im Jahr 1961 durch Flinn und McManus [16]. Sie betrachteten die Übergangswahrscheinlichkeiten und Wanderungsgeschwindigkeiten von Fehlstellen in einem *bcc*<sup>2</sup>-Gitter, verwendeten allerdings noch keine explizite Zeitangabe, sondern Monte Carlo Schritte. Eine explizite Angabe der Zeit wurde zum ersten Mal 1966 durch Young und Elcock [17] verwendet, die wiederum die Wanderung von Fehlstellen betrachteten, allerdings in bimetallic Legierungen. Die erste vollständige Beschreibung des kMC-Algorithmus wurde 1975 von Bortz, Kalos und Lebowitz [18] veröffentlicht. Nach ihnen wird dieser Algorithmus meist *BKL*<sup>3</sup>-Algorithmus benannt, aber auch ihre eigene Namensgebung *n-fold-way* und die in dieser Arbeit benutzte Bezeichnung *VSSM*-Algorithmus finden Verwendung. Unabhängig davon entwickelten auch andere den gleichen Algorithmus, wie z. B. 1977 Gillespie [19]. Fichthorn und Weinberg vervollständigten 1991 die Beschreibung der Zeitanbindung [20] und im Jahr 1995 fügte Jansen der Beschreibung zeitabhängige Geschwindigkeitskonstanten hinzu [21]. Für eine Übersicht sei auf Amar [22] und Battaile [23] verwiesen.

---

<sup>1</sup>Gebräuchlich ist auch der Begriff dynamische Monte Carlo

<sup>2</sup>base-centered cubic - kubisch raumzentriert oder kubisch-innenzentriert

<sup>3</sup>Nach den Anfangsbuchstaben der Nachnamen Bortz, Kalos und Lebowitz

### 2.1 Das Gittergasmodell

In Molekulardynamiksimulationen wird explizit die thermische Bewegung der Moleküle berücksichtigt. Da die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion sehr viel höher ist als die einer thermischen Schwingung und Reaktionen daher auf einer sehr viel größeren Zeitskala ablaufen, werden in der heterogenen Katalyse häufig kinetische Monte Carlo Methoden zur Untersuchung der Oberflächenkinetik verwendet. Diese betrachten explizit nur langsame Oberflächenprozesse wie Adsorption, Desorption, Diffusion und Oberflächenreaktionen, weshalb Systeme über eine sehr viel längere Zeit simuliert werden können.

Die Positionen, die von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen eingenommen werden können, entsprechen Energieminima auf der Potentialhyperfläche und werden Adsorptionsplätze genannt. Die genaue Position und Orientierung jedes einzelnen Moleküls auf der Oberfläche ist irrelevant, wichtig ist nur die Zuordnung der Adsorbate zu Adsorptionsplätzen, welche *Oberflächenkonfiguration* genannt wird. Oberflächenprozesse werden dabei als Änderung der Besetzung von Adsorptionsplätzen modelliert.

Die Gesamtenergie im Rahmen dieses sogenannten Gittergasmodells<sup>4</sup> kann in eine Summe von Wechselwirkungsenergien zwischen den Plätzen zerlegt werden. Der zugehörige Hamiltonoperator wird im englischen *Lattice Gas Hamiltonian* (LGH) genannt und lautet für ein System mit einem Typ Adsorptionsplatz und einem Bestandteil

$$H = F \sum_i n_i + \sum_{m=1}^{paar} V_m^{paar} \sum_{(ij)_m} n_i n_j + \sum_{m=1}^{trio} V_m^{trio} \sum_{(ijk)_m} n_i n_j n_k + \dots, \quad (2.1)$$

wobei  $n_l = 0$  für einen besetzten und  $n_l = 1$  für einen unbesetzten Platz steht.  $F$  ist die freie Energie des isolierten Adsorbats an diesem Platz,  $V_m^{paar}$  die Energie für die Wechselwirkung zwischen zwei und  $V_m^{trio}$  die Wechselwirkungsenergie zwischen drei Teilchen. Die Summe läuft über die jeweiligen Wechselwirkungen  $m$ .

Man muss im Rahmen eines Zeitschritts einer kinetischen Monte Carlo-Simulation nicht den gesamten Hamiltonoperator (2.1) auswerten, es genügt, die Nachbarschaftswechselwirkungen mit auf der Oberfläche benachbarten Teilchen für die jeweils ablaufende Reaktion zu berechnen [9].

Analog zur Beschreibung des LGH existiert die sogenannte *Cluster expansion* [24]. Dabei wird die Besetzung einer Oberfläche mit  $n$  Plätzen für eine Spezies durch

---

<sup>4</sup>(engl.) Lattice Gas, siehe [21] für eine detailliertere Beschreibung

die Menge der Besetzungsvariablen  $\vec{\sigma} = \sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_n$  beschrieben. Das Produkt dieser Besetzungsvariablen bildet dabei eine vollständige, orthonormale Basis im Zustandsraum. Jede Größe, die von der Besetzung der Plätze abhängt - wie z. B. die Energie des Systems, kann bezüglich der Basis erweitert werden:

$$E(\vec{\sigma}) = V_0 + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \cdot \phi_{\alpha}(\vec{\sigma}) \quad (2.2)$$

Hierbei werden  $V_0$  und  $V_{\alpha}$  *Effective Cluster Interactions* (ECIs) genannt. Sie sind gleich den Wechselwirkungen  $V_m$  in Gl. (2.1).  $\phi(\vec{\sigma})$  ist das Produkt der Besetzungsvariablen und entspricht somit dem Produkt der  $n_i$  in Gl. (2.1).  $\alpha$  beschreibt die Größe der Cluster, also ob es sich um die Wechselwirkung zwischen zwei, drei oder mehr Teilchen handelt. Die ECIs können durch Fitten von Gl. (2.2) an *ab-initio*-Energien ermittelt werden [25].

## 2.2 Kinetische Monte Carlo Simulationen

### 2.2.1 Die Mastergleichung

Die sogenannte Mastergleichung (2.3) bildet die mathematische Grundlage jeder kinetischen Monte Carlo Simulation.

$$\frac{d\mathcal{P}_{\alpha}(t)}{dt} = \sum_{\beta \neq \alpha} W_{\alpha\beta} \mathcal{P}_{\beta} - \sum_{\beta \neq \alpha} W_{\beta\alpha} \mathcal{P}_{\alpha}. \quad (2.3)$$

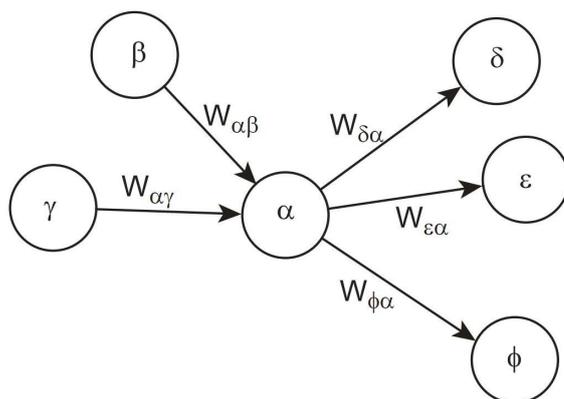
Darin ist  $t$  die Zeit,  $\alpha$  und  $\beta$  sind Oberflächenkonfigurationen und  $\mathcal{P}_{\alpha}$ ,  $\mathcal{P}_{\beta}$  deren Wahrscheinlichkeiten.  $W_{\alpha\beta}$  und  $W_{\beta\alpha}$  beschreiben die Übergangswahrscheinlichkeit - d.h. die Geschwindigkeit, mit der ein Prozess von  $\alpha$  zu  $\beta$  bzw. von  $\beta$  zu  $\alpha$  führt.

Die Mastergleichung ähnelt in ihrer Form einem Geschwindigkeitsgesetz: Die erste Summe auf der rechten Seite beschreibt alle Prozesse, die in den Zustand  $\alpha$  führen, die zweite Summe beschreibt alle Prozesse, die das System aus dem Zustand  $\alpha$  in andere Zustände überführen.

Die Mastergleichung kann mit Hilfe des Graphen in Abb. 2.1 veranschaulicht werden. Die Knoten bilden hierbei die einzelnen Oberflächenkonfigurationen, die Kanten beschreiben die Übergangswahrscheinlichkeiten. Bei der Betrachtung der Oberflächenkonfiguration  $\alpha$  gehören die Übergänge von Knoten  $\beta$  und  $\gamma$  zu  $\alpha$  zur linken Summe der Mastergleichung, die Übergänge von  $\alpha$  zu den übrigen Knoten zur rechten Summe.

## 2 Theoretischer Hintergrund

---



**Abbildung 2.1:** Veranschaulichung der Mastergleichung als Graph. Die Knoten repräsentieren die Oberflächenkonfigurationen  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ . Die Kanten beschreiben die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{\alpha\beta} \dots$  [9].

Im Folgenden wird nun eine Herleitung der Mastergleichung vorgestellt. Diese kann vollständig quantenmechanisch durchgeführt werden, allerdings ist es - ebenso wie bei den Herleitungen von Geschwindigkeitskonstanten für Gasphasenreaktionen - auch hier sinnvoll, eine semiklassische Herangehensweise zu wählen, da dadurch die Anschaulichkeit verbessert wird und keine wichtigen Details in der mathematischen Komplexität der Quantenmechanik untergehen [26].

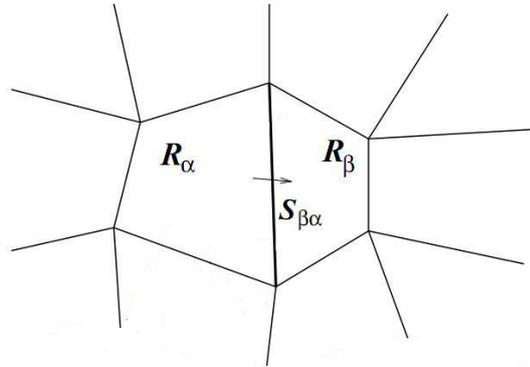
Für ein chemisches System werden durch einen Punkt im Phasenraum alle Orts- und Impulskoordinaten aller Atome genau festgelegt. Dies wird in Molekulardynamiksimulationen dazu verwendet, aus den Koordinaten zu einem bestimmten Zeitpunkt die Koordinaten zu einem späteren Zeitpunkt zu berechnen. Die so erhaltene Wertemenge ist eine Trajektorie im Phasenraum. Allerdings werden auf diese Weise nur Zeitintervalle in der Größenordnung von Pico- bis Nanosekunden erreicht, da auch Molekülschwingungen berücksichtigt werden. Chemische Reaktionen hingegen sind sehr viel langsamer, sodass eine Methode benötigt wird, die mit sehr viel größeren Zeitintervallen arbeitet.

Man verwendet hierzu ein Gitter und betrachtet ausschließlich die Verteilung der Adsorbate auf verschiedene Adsorptionsplätze, da die genaue Position jedes einzelnen Atoms nicht relevant ist. Eine solche Verteilung der Adsorbate über die Adsorptionsplätze nennt man Konfiguration und jede dieser Konfigurationen wird durch einen Punkt im Phasenraum beschrieben. Da allerdings verschiedene Punkte im Phasenraum zur gleichen Konfiguration gehören können - die sich nur in der Position einzelner Atome ein wenig unterscheiden - kann der Phasenraum in Gebiete aufgeteilt werden, die jeweils zu einer bestimmten Konfiguration gehören (Abb. 2.2). Da es aber unmöglich ist, eine Oberflächenkonfiguration experimentell exakt zu reproduzieren, ist nicht nur die genaue Position der einzelnen Atome, sondern sogar die einzelne

Oberflächenkonfiguration irrelevant. Nur das makroskopische Verhalten des Systems, welches durch Mittelung über alle möglichen Trajektorien zugänglich ist, ist relevant. Deshalb wird benötigt eine Phasenraumdichte  $\rho$  sowie die Wahrscheinlichkeit  $\mathcal{P}_\alpha$ , das System in der Konfiguration  $\alpha$  zu finden, benötigt.

$$\mathcal{P}_\alpha(t) = \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \quad (2.4)$$

Hierbei stehen  $\mathbf{q}$  für alle Orts-,  $\mathbf{p}$  für alle Impulskordinaten und  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum. Die Dimension des Phasenraumes ist  $D$  und  $R_\alpha$  das Gebiet im Phasenraum, das der Konfiguration  $\alpha$  zugeordnet ist. Ableiten dieser Gleichung nach



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Zerlegung des Phasenraumes.  $R_\alpha$  und  $R_\beta$  sind zwei Regionen des Phasenraumes, die den Konfigurationen  $\alpha$  und  $\beta$  zugeordnet sind.  $S_{\alpha\beta}$  bezeichnet die gemeinsame Grenze von  $R_\alpha$  und  $R_\beta$ . Eine Reaktion von  $\alpha$  nach  $\beta$  entspricht einem Fluss von  $R_\alpha$  nach  $R_\beta$ . Die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit ist gleich dem Fluss durch die Trennfläche  $S_{\alpha\beta}$ , geteilt durch die Wahrscheinlichkeit, das System in  $\alpha$  zu finden [26].

der Zeit liefert

$$\frac{d\mathcal{P}_\alpha}{dt} = \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \frac{\partial \rho}{\partial t}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t). \quad (2.5)$$

Mit Hilfe der Liouville-Gleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^D \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right] \quad (2.6)$$

kann dies in

$$\frac{d\mathcal{P}_\alpha}{dt} = \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D \left[ \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right] \quad (2.7)$$

## 2 Theoretischer Hintergrund

---

umgeformt werden.

Hierbei ist  $\mathcal{H}$  die klassische Hamiltonfunktion, die unter Annahme von kartesischen Koordinaten in der Form

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^D \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q}) \quad (2.8)$$

geschrieben wird. Weiterhin wird angenommen, dass die Impulskordinaten unbeschränkt und ihre Integrationsgrenzen  $\pm\infty$  sind; der Raum  $R_\alpha$  hängt daher nur von den Ortskoordinaten ab. Mit Hilfe dieser Annahmen kann nun vom Phasenraum in den Konfigurationsraum übergegangen werden. Der erste Summand der Gl. (2.7) wird dann

$$\begin{aligned} \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} &= \sum_{i=1}^D \int_{R_\alpha} d\mathbf{q} \frac{\partial V}{\partial q_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \\ &= \sum_{i=1}^D \int_{R_\alpha} d\mathbf{q} \frac{\partial V}{\partial q_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_D}{h^D} \\ &\quad \times [\rho(p_i = +\infty) - \rho(p_i = -\infty)] = 0, \end{aligned} \quad (2.9)$$

weil die Phasenraumdichte  $\rho$  für jede ihrer Variablen, die gegen  $\pm\infty$  geht, Null werden muss, um integrierbar zu bleiben. Der zweite Term wird zu

$$- \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = - \int_{R_\alpha} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{p_i}{m_i} \rho \right). \quad (2.10)$$

Nach Umformung des Volumenintegrals in ein Oberflächenintegral, ergibt sich schließlich folgende Gleichung

$$\frac{d\mathcal{P}_\alpha}{dt} = - \int_{S_\alpha} dS \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \rho. \quad (2.11)$$

Der erste Teil ist ein Oberflächenintegral über die Oberfläche  $S_\alpha$  des Phasenraumgebietes  $R_\alpha$ ;  $n_i$  sind die Komponenten des Vektors normal zur Oberfläche. Da  $\frac{p_i}{m_i} = \dot{q}_i$ , ist ersichtlich, dass die Summe in Gl. (2.11) den Fluss aus der Oberfläche entlang des Normalenvektors darstellt.

Als letztes muss dieser Fluss zerlegt werden. Dafür wird zunächst die Oberfläche in Teile  $S_{\alpha\beta}$  aufgeteilt, die jeweils die Gebiete  $R_\alpha$  und  $R_\beta$  voneinander trennen. Als nächstes wird zwischen in- und auswärts gerichtetem Fluss unterschieden.

Damit kann Gl. (2.11) nach

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{P}_\alpha}{dt} = & \sum_\beta \int_{S_{\alpha\beta}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \rho \\ & - \sum_\beta \int_{S_{\beta\alpha}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \rho \end{aligned} \quad (2.12)$$

umgeformt werden, wobei die  $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$  als Teil der Oberfläche  $R_\beta$  und  $n_i$  als die Komponenten des auswärts gerichteten Normalenvektors von  $R_\beta$  betrachtet werden.  $\Theta$  ist die Heavisidesche Stufenfunktion.

Die Mastergleichung

$$\frac{d\mathcal{P}_\alpha}{dt} = \sum_{\beta \neq \alpha} [W_{\alpha\beta} \mathcal{P}_\beta - W_{\beta\alpha} \mathcal{P}_\alpha] \quad (2.13)$$

ergibt sich, indem die Übergangswahrscheinlichkeiten als

$$W_{\alpha\beta} = \frac{\int_{S_{\alpha\beta}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^D n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \rho}{\int_{R_\alpha} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \rho} \quad (2.14)$$

definiert werden.

Mit wenigen weiteren Annahmen können die Übergangswahrscheinlichkeiten in einer vertrauteren Form geschrieben werden. Die Phasenraumdichte  $\rho$  soll lokal durch eine Boltzmann-Verteilung

$$\rho = N \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right] \quad (2.15)$$

beschrieben werden, wobei  $T$  die Temperatur,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $N$  ein Normalisierungsfaktor sind. Weiterhin soll  $S_{\alpha\beta}$  so gewählt werden können, dass  $n_i = 0$ , mit Ausnahme einer Reaktionskoordinate  $j$ , für die  $n_j = 1$  gelten soll. Nach Integration über die zu  $j$  gehörenden Impulskordinaten ergibt sich

$$W_{\alpha\beta} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \quad (2.16)$$

## 2 Theoretischer Hintergrund

---

mit

$$Q^{\ddagger} = \int_{S_{\alpha\beta}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_D}{h^{D-1}} \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right] \quad (2.17)$$

$$Q = \int_{R_{\alpha}} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right]. \quad (2.18)$$

Gl. (2.16) entspricht formal der Definition der Geschwindigkeitskonstanten aus der Transition State Theory, es fehlt allerdings der Faktor  $\exp(-\frac{E}{k_B T})$ . Des Weiteren ist hier kein Übergangszustand definiert und die Integrationsgrenzen der Integrale in den Zustandssummen sind andere.

Die Unterschiede können allerdings meist vernachlässigt werden [26], weshalb oftmals die Theorie des Übergangszustandes zur Beschreibung bzw. zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten herangezogen wird.

### 2.2.2 Geschwindigkeitskonstanten der elementaren Oberflächenprozesse

Zur Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten wird man ein Gitter mit  $st$  verschiedenen Adsorptionsplätzen pro Einheitszelle der Fläche  $A_{ez}$  verwendet. Befindet sich ein Gas über der Oberfläche, kann dies im Rahmen von kinetischen Monte Carlo Methoden meist als ideal beschrieben werden und zu seiner Charakterisierung genügen Temperatur  $T$  und Partialdrücke  $p_i$ . Die gasförmige oder auch flüssige Phase setzt sich dabei aus  $i$  verschiedenen Spezies der Masse  $m_i$  zusammen. In der heterogenen Katalyse sind in einem solchen System Adsorption und Desorption zwischen Gas bzw. Flüssigkeit und Oberfläche, Oberflächenreaktionen sowie Diffusion zwischen den verschiedenen Adsorptionsstellen von Bedeutung [27]. Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Prozesse und deren Geschwindigkeitskonstanten vorgestellt, wobei abschließend auch auf den Einfluss lateraler Wechselwirkungen eingegangen wird.

#### Adsorption

Die Geschwindigkeitskonstante einer Adsorption eines Teilchens  $i$  mit Partialdruck  $p_i$  auf einen freien Adsorptionsplatz  $st$  hängt von dessen Auftreffrate auf die Fläche  $A_{ez}$  der gesamten Einheitszelle und vom lokalen Haftkoeffizienten  $S_{st,i}(T)$  ab.

$$k_{st,i}^{ad}(T, p_i) = S_{st,i}(T) \frac{p_i A_{ez}}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \quad (2.19)$$

Da die Auftreffpunkte und die internen Freiheitsgrade der Partikel zufällig verteilt sind und die Geschwindigkeiten einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgen, repräsentiert der lokale Haftkoeffizient eine statistische Mittelung über diese Freiheitsgrade und gibt somit an, welcher Teil der auftreffenden Partikel tatsächlich auf dem freien Platz adsorbiert.

Da außerdem nur Partikel berücksichtigt werden, die in einem Bereich  $A_{st,i}$  um die Adsorptionsstelle  $st$  - die sogenannte aktive Fläche - auf die Oberfläche auftreffen, kann der lokale Haftkoeffizient durch

$$S_{st,i}(T) = f_{st,i}^{ad}(T) \left( \frac{A_{st,i}}{A_{ez}} \right) \exp \left( \frac{\Delta E_{st,i}^{ad}}{k_B T} \right) \quad (2.20)$$

beschrieben werden.

Der Faktor  $f_{st,i}^{ad}(T) < 1$  berücksichtigt dabei zusätzlich noch die Abnahme des Haftkoeffizienten durch Partikel, die sich nicht entlang des Pfades minimaler Energie auf der Potentialhyperfläche bewegen und deshalb möglicherweise an einer höheren Energiebarriere als der Energiebarriere im Minimum  $\Delta E_{st,i}^{ad}$  reflektiert werden. Die Berechnung von  $f_{st,i}^{ad}(T)$  ist sehr aufwändig, da über eine ausreichende Anzahl von Trajektorien auftreffender Partikel gemittelt nötig ist, wofür große Teile der Potentialhyperfläche bekannt sein müssen. Allerdings kann der Aufwand im Falle aktivierter Adsorption verringert werden, indem der Faktor mit Hilfe der TST aus den Zustandssummen des Partikels in der Gasphase und denen des Übergangszustandes berechnet wird [27].

### Desorption

Da die Desorption den umgekehrten Prozess zur Adsorption darstellt, müssen Adsorption und Desorption dem Prinzip mikroskopischer Reversibilität genügen. Die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich demnach aus

$$\begin{aligned} \frac{k_{st,i}^{ad}(T, p_i)}{k_{st,i}^{des}(T)} &= \exp \left( \frac{\Delta G_{st,i}(T, p_i)}{k_B T} \right) \\ &\approx \exp \left( \frac{\mu_{gas,i}(T, p_i) - F_{st,i}(T)}{k_B T} \right). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Hierbei ist  $\Delta G_{st,i}(T, p_i)$  die Änderung der Gibbsschen freien Energie zwischen dem gasförmigen und dem an der Stelle  $st$  adsorbierten Partikel.

Der exponentiellen Faktor in Gl. (2.21) kann mit Hilfe der TST berechnet werden und

## 2 Theoretischer Hintergrund

---

für die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante resultiert

$$k_{st,i}^{des} = f_{st,i}^{des}(T) \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( - \frac{\Delta E_{st,i}^{des}}{k_B T} \right). \quad (2.22)$$

Dabei hängt  $f_{st,i}^{des}(T)$  über Gl. (2.21) mit  $f_{st,i}^{ad.}(T)$  zusammen [27].

### Diffusion

Auch Diffusionsprozesse können im Rahmen der TST beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstante für eine Diffusion von der Stelle  $st$  zur Stelle  $st'$  ist dann gegeben durch

$$k_{st,st',i}^{diff} = f_{st,st',i}^{diff}(T) \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( - \frac{\Delta E_{st,st',i}^{diff}}{k_B T} \right). \quad (2.23)$$

Hier wird für die genaue Beschreibung des Faktors  $f_{st,st',i}^{diff}(T)$  ebenso auf die Literatur verwiesen [27]. Für alle hier vorgestellten Geschwindigkeitskonstanten sind im Rahmen der TST immer Energien aus *ab-initio*-Rechnungen nötig.

Oftmals kann für Diffusions- und Desorptionsreaktionen näherungsweise ein Arrheniusansatz der Form

$$k = \nu_0 \exp \left( - \frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (2.24)$$

gewählt werden, um das Modell an experimentelle Ergebnisse anzupassen [9].

### Oberflächenreaktionen

Für die Modellierung von Oberflächenreaktionen stehen grundsätzlich zwei verschiedene Mechanismen zur Verfügung, der Langmuir-Hinshelwood- und der Eley-Rideal-Mechanismus. Ersterer beschreibt eine reaktive Desorption, bei der zwei benachbarte Adsorbate miteinander reagieren und im Laufe der Reaktion desorbieren, letzterer hingegen beschreibt die Reaktion eines Adsorbats mit einem Molekül aus der Gasphase, wobei das Produkt zunächst auf der Oberfläche adsorbiert bleibt. Falls der Platz hierfür nicht eindeutig sein sollte, muss die Reaktion durch mehrere verschiedene Prozesse dargestellt werden, bei denen sich das Produkt auf jeweils einem anderen Platz befindet. Da das Produkt bei einer nach dem Eley-Rideal-Mechanismus ablaufenden Reaktion dennoch meist nur sehr kurz auf der Oberfläche verweilt, ist es im Regelfall ausreichend, die Reaktion als reaktive Desorption zu modellieren [9].

Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse können durch Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander - sogenannte Nachbarschafts- oder laterale Wechselwirkungen - beeinflusst werden. Direkte Coulomb-Wechselwirkungen, van der Waals-Kräfte, kovalente bzw. metallische Bindungen und indirekte trägervermittelte Wechselwirkungen [9] können die Bindungsenergien der Adsorbate stärken oder schwächen. Bei der Modellierung ist der Ursprung der Wechselwirkung meist nicht von Bedeutung, man betrachtet sie lediglich als Störung der Aktivierungsenergie des jeweiligen Prozesses. Dies wird meist mit Hilfe von Näherungen, wie z. B. der Brønsted-Polanyi Beziehung [28] oder einem Lennard-Jones-Potential [29] beschrieben. Die Abschätzung des Einflusses der lateralen Wechselwirkungen auf die Aktivierungsenergie soll am Beispiel der Brønsted-Polanyi Beziehung kurz vorgestellt werden [28].

Die Störung der Aktivierungsenergie ist durch

$$E'_A = E_A^0 + \alpha \delta E \quad (2.25)$$

gegeben. Dabei steht  $E'_A$  für die Aktivierungsenergie mit lateralen Wechselwirkungen,  $E_A^0$  für diejenige ohne und  $\delta E$  für die Änderung der Aktivierungsenergie aufgrund lateraler Wechselwirkungen.  $\alpha$  wird Brønsted-Polanyi Koeffizient genannt ( $\alpha \in [0, 1]$ ), er beschreibt die Art des Übergangszustandes und somit die Stärke des Einflusses lateraler Wechselwirkungen.

$$\begin{aligned} \delta E &= (E'_{Produkt} - E'_{Edukt}) - (E^0_{Produkt} - E^0_{Edukt}) \\ &= (E'_{Produkt} - E^0_{Produkt}) - (E'_{Edukt} - E^0_{Edukt}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Hier sind  $E'_{Produkt}$  und  $E'_{Edukt}$  die Energien unter Berücksichtigung lateraler Wechselwirkungen,  $E^0_{Produkt}$  und  $E^0_{Edukt}$  die Energien ohne Wechselwirkungen. Unter Annahme einer paarweisen Addition der Wechselwirkungen kann

$$E'_{Edukt} - E^0_{Edukt} = \sum_i \phi_{Edukt}(i) \quad (2.27)$$

$$E'_{Produkt} - E^0_{Produkt} = \sum_i \phi_{Produkt}(i) \quad (2.28)$$

geschrieben werden. Die Summe läuft über alle Paarwechselwirkungen, wobei  $\phi(i)$  die jeweilige Paarwechselwirkung ist.

### 2.2.3 Methoden zur Lösung der Mastergleichung

Da die Mastergleichung (2.3) nur für einfache Fälle analytisch gelöst werden kann [30], ist fast immer die Anwendung numerischer Lösungsverfahren notwendig.

Kinetische Monte Carlo Verfahren werden grundsätzlich in zeitabhängige und zeitunabhängige unterteilt, wobei letztere nur auf Systeme mit zeitunabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{\alpha\beta}$  angewendet werden können. Im Folgenden sollen nun die zeitabhängige Herleitung und im Rahmen derer drei Lösungsverfahren vorgestellt werden [21].

Das einfachste bedient sich konstanter Zeitschritte und wird deshalb *fixed step size method* (FSSM) genannt. Es wird angenommen, dass sich das System zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Zustand  $\alpha$  befindet, d.h.  $\mathcal{P}_\alpha = 1$ . Für die Wahrscheinlichkeiten zu einem späteren Zeitpunkt  $t + \Delta t$  ergibt sich

$$\mathcal{P}_\alpha(t + \Delta t) = 1 - \left[ \sum_{\beta} W_{\beta\alpha} \right] \Delta t \quad (2.29)$$

und

$$\mathcal{P}_\beta(t + \Delta t) = W_{\beta\alpha} \Delta t, \quad \text{für } \beta \neq \alpha, \quad (2.30)$$

wobei Gl. (2.29) die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass das System im Zustand  $\alpha$  bleibt und Gl. (2.30) die Wahrscheinlichkeit, dass das System in Zustand  $\beta$  übergeht. Der große Nachteil dieses Verfahrens ist, dass sehr kleine Zeitschritte  $\Delta t$  gewählt werden müssen, damit die Gl. (2.29) und (2.30) gute Näherungen für die Wahrscheinlichkeiten sind, weshalb der Rechenaufwand für das Erreichen größerer Systemzeiten rapide ansteigt.

Anstatt mit konstanten Schritten in der Zeit fortzuschreiten, gibt es noch die Möglichkeit in jedem Schritt zum nächsten Zeitpunkt zu springen, zu dem sich der Zustand bzw. die Konfiguration des Systems ändert. Dem zugrunde liegt folgende Hypothese von Gillespie [19]:

„Wenn eine Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in einem Zustand  $\alpha$  möglich ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass diese Reaktion in einem infinitesimalen Zeitraum  $\delta t$  auftreten wird, gleich  $k\delta t$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als eine Reaktion in einem Intervall der Länge  $\delta t$  stattfindet, ist vernachlässigbar.“ [9]

Hierzu wird

$$S_\alpha \equiv \sum_{\beta} W_{\alpha\beta} \quad (2.31)$$

definiert und angenommen, dass sich das System zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Zustand  $\alpha$  befindet. Die Wahrscheinlichkeit, dass das System zu einer späteren Zeit immer noch im selben Zustand ist, ist durch

$$-\frac{dP_\alpha}{dt} = S_\alpha P_\alpha \quad (2.32)$$

gegeben, wobei  $P_\alpha(0) = 1$ . Die Differentialgleichung (2.32) hat die Lösung

$$P_\alpha(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' S_\alpha(t')\right). \quad (2.33)$$

Wichtig ist, dass sich  $P_\alpha$  von  $\mathcal{P}_\alpha$  aus Gl. (2.3) dadurch unterscheidet, dass erstere die Wahrscheinlichkeit darstellt, dass zum Zeitpunkt  $t$  noch gar keine Reaktion aufgetreten ist, wobei in letzterer auch Reaktionsketten der Form  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  berücksichtigt werden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich die erste Reaktion, die das System in einen anderen Zustand überführt, zum Zeitpunkt  $t$  ereignet, ist gegeben durch

$$R_\alpha(t) \equiv -\frac{dP_\alpha}{dt}. \quad (2.34)$$

Der Reaktionszeitpunkt wird daher entsprechend der Verteilung  $R_\alpha$  gewählt, indem eine uniforme Zufallszahl aus dem Intervall  $(0, 1]$  generiert und diese mit der Wahrscheinlichkeit gleichgesetzt wird, dass noch keine Reaktion stattgefunden hat:

$$r = P_\alpha(t) \quad (2.35)$$

Für zeitunabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten kann Gl. (2.35) gelöst werden und es ergibt sich

$$t = -\frac{1}{S_\alpha} \ln(r). \quad (2.36)$$

Nachdem der Reaktionszeitpunkt bestimmt wurde, muss noch die Reaktion ausgewählt werden. Es wird für zeitunabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten die Reaktion mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu  $W_{\alpha\beta}$  ausgewählt. Für zeitabhängige wird  $P_{\beta\alpha}(t)$  als die Wahrscheinlichkeit definiert, dass zum Zeitpunkt  $t$  die Reaktion vom Zustand  $\alpha$  nach Zustand  $\beta$  noch nicht stattgefunden hat und ähnlich zu Gl. (2.33)

## 2 Theoretischer Hintergrund

---

resultiert Folgendes

$$P_{\beta\alpha}(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' W_{\beta\alpha}(t')\right). \quad (2.37)$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass diese Reaktion zum Zeitpunkt  $t$  stattfindet, ergibt sich

$$R_{\beta\alpha}(t) \equiv \frac{dP_{\beta\alpha}}{dt} = W_{\beta\alpha}P_{\beta\alpha}. \quad (2.38)$$

Die Wahrscheinlichkeit wiederum, dass die Reaktion von  $\alpha$  nach  $\beta$  zum Zeitpunkt  $t$  die erste ist, die stattfindet, ist durch

$$R_{\beta\alpha}(t) \prod_{\gamma \neq \alpha, \beta} P_{\gamma\alpha}(t) = \frac{R_{\beta\alpha}(t)}{P_{\beta\alpha}(t)} \prod_{\gamma \neq \alpha} P_{\gamma\alpha}(t) \quad (2.39)$$

gegeben.

Aus Gl. (2.38) ist ersichtlich, dass die Reaktion mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu  $R_{\beta\alpha}(t)/P_{\beta\alpha}(t)$  gewählt werden muss, welche nach Gl. (2.39)  $W_{\beta\alpha}(t)$  entspricht, wobei  $t$  der Zeitpunkt ist, zu dem die erste Reaktion stattfindet. Dieses Verfahren der Reaktionswahl wird *variable step size method* (VSSM) genannt. Die Schwierigkeit dabei ist die Lösung von Gl. (2.35).

Eine weitere Methode ist die sogenannte *first-reaction method* (FRM). Dabei wird für jede zum Zeitpunkt  $t$  im Zustand  $\alpha$  mögliche Reaktion eine Zufallszahl  $r_{\beta\alpha}$  aus dem Intervall  $(0, 1]$  gewählt. Danach wird für jede Reaktion ein Reaktionszeitpunkt  $t_{\beta\alpha}$  durch

$$r_{\beta\alpha} = P_{\beta\alpha}(t_{\beta\alpha}) \quad (2.40)$$

definiert. Die tatsächlich ablaufende Reaktion ist die mit dem kleinsten  $t_{\beta\alpha}$ . Die Lösung von Gl. (2.40) ist bei zeitunabhängigen Systemen analytisch möglich (vgl. Gl. (2.35)) und ergibt

$$t_{\beta\alpha} = -\frac{1}{W_{\beta\alpha}} \ln r_{\beta\alpha}. \quad (2.41)$$

Die Verfahren VSSM und FRM liefern äquivalente Ergebnisse, sind allerdings für verschiedene Systeme unterschiedlich effizient. Für Reaktionen auf Oberflächen mit zeitabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten ist das FRM-Verfahren effizienter [21].

Das liegt daran, dass in verschiedenen Konfigurationen oftmals die gleichen Reaktionen möglich sind und Gl. (2.40) nur für die neu hinzukommenden Reaktionen erneut gelöst werden muss bzw. neue Zeiten generiert werden müssen. Für alle anderen Reaktionen können die schon vorhandenen Zeiten weiterverwendet werden. In [21] wird dies im Detail beschrieben.

Bei der Berücksichtigung von lateralen Wechselwirkungen ergibt sich beim VSSM-Algorithmus das Problem, dass eigentlich für jede solche Wechselwirkung ein Eduktmuster erstellt werden müsste. Dies würde die Anzahl der möglichen Prozesse um ein Vielfaches erhöhen. Daher wird meist die maximale Nachbarschaftswechselwirkung für den jeweiligen Prozess implementiert und die tatsächlich vorhandene neu berechnet, sobald der Prozess ausgewählt wird. Dadurch ist die Geschwindigkeit in den meisten Fällen zu hoch, weshalb der Prozess nur mit einer Wahrscheinlichkeit, die dem Verhältnis der vorhandenen zur maximalen Nachbarschaftswechselwirkung entspricht, durchgeführt wird. Dieses Vorgehen wird *Oversampling* genannt. Wenn viele laterale Wechselwirkungen vorhanden sind und die Oberfläche sich schnell ändert, sammeln sich in der Reaktionsliste viele Prozesse an, die entweder gar nicht mehr möglich oder zumindest sehr unwahrscheinlich geworden sind. Dadurch wird die Effizienz des VSSM-Verfahrens stark herabgesetzt. Dahingegen werden beim FRM-Algorithmus die Geschwindigkeitskonstanten aller Prozesse in jedem Schritt neu berechnet, wodurch ein Oversampling unnötig wird und auch in diesen Fällen der FRM-Algorithmus die leistungsfähigere Methode ist.

### 2.2.4 Zeitabhängige Geschwindigkeitskonstanten

Bei der Betrachtung von Systemen mit zeitabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten ist die Lösung von Gl. (2.40) von der Form der Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{\beta\alpha}$  abhängig. Für die Simulation einer Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) werden meist Übergangswahrscheinlichkeiten der Form

$$W_{\beta\alpha} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.42)$$

verwendet. Dabei ist  $\nu_0$  der präexponentielle Faktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.  $E_A$  und  $\nu_0$  werden als konstant angenommen. Allein die Temperatur ist über

$$T = T_0 + Bt_{\beta\alpha} \quad (2.43)$$

## 2 Theoretischer Hintergrund

---

zeitabhängig, wobei  $B$  eine konstante Heizrate und  $T_0$  die Anfangstemperatur darstellen. Zur Lösung ist die Berechnung des Integrals  $\int_0^t W_{\beta\alpha}(t') dt'$  aus Gl. (2.37) nötig. Mit den Gl. (2.42) und (2.43) ergibt sich

$$\int_0^{t_{\beta\alpha}} W_{\beta\alpha}(t') dt' = \Omega(t_{\beta\alpha}) - \Omega(0), \quad (2.44)$$

wobei

$$\Omega(t_{\beta\alpha}) = \frac{\nu_0}{B} (T_0 + Bt_{\beta\alpha}) E_2 \left( \frac{E_A}{k_B(T_0 + Bt_{\beta\alpha})} \right) \quad (2.45)$$

und

$$E_2(x) = \int_1^{\infty} \frac{\exp(-xu)}{u^2} du \quad [9]. \quad (2.46)$$

Die Bestimmung des Zeitinkrements  $t_{\beta\alpha}$  kann demnach nur auf numerischem Wege geschehen, wodurch der Rechenaufwand enorm vergrößert wird.

### 2.2.5 Grundlegende Algorithmen

In diesem Kapitel sollen die beiden Algorithmen FRM und VSSM, die sich aus Kapitel 2.2.3 ergeben, sowie der daneben existierende RSM Algorithmus (*random selection method*) zusammenfassend vorgestellt werden. Eine Übersicht findet sich in [31].

In allen drei Fällen muss vom Benutzer eine Abbruchbedingung vorgegeben werden, beispielsweise ein Maximum der Simulationszeit oder der -schritte.

#### VSSM-Algorithmus

Der VSSM Algorithmus verwendet eine Liste  $E(\alpha)$ , in der alle Reaktionen aufgeführt sind, die zum Zeitpunkt  $t$  ablaufen können. Zusätzlich wird die Summe aller Geschwindigkeitskonstanten  $k_e$  aller Reaktionen  $e$  aus  $E(\alpha)$  benötigt.

$$k(E(\alpha)) = \sum_{e \in E(\alpha)} k_e \quad (2.47)$$

Der Algorithmus lautet wie folgt:

1. Initialisierung
  - Setze Zeit  $t := t_0$
  - Setze Anfangszustand  $\alpha := \alpha_0$
  - Bestimme  $E(\alpha)$
2. Vorwärtsschreiten in der Zeit
  - Generiere Zeitinkrement  $\omega$  aus normalverteilter Zufallszahl  $r$   
 $\omega := -\frac{\ln r}{k(E(\alpha))}$ , mit  $r \in (0, 1]$
  - Setze  $t = t + \omega$
3. Durchführung
  - Wähle Reaktion aus  $E(\alpha)$  so, dass jede Reaktion  $e \in E$  mit einer Wahrscheinlichkeit von  $\frac{k_e}{k(E(\alpha))}$  gewählt werden kann
  - Führe die Reaktion durch,  $\alpha := \text{Reaktion}(\alpha, e)$
  - Aktualisiere  $E(\alpha)$
4. Wenn Abbruchbedingung nicht erfüllt und  $E(\alpha) \neq \emptyset$ , gehe zu 2.

### FRM-Algorithmus

Der FRM Algorithmus führt ebenfalls eine Reaktionsliste  $E(\alpha)$ , die allerdings zusätzlich nach dem Zeitinkrement  $\omega$  der einzelnen Reaktionen sortiert ist.

Der Algorithmus lautet wie folgt:

1. Initialisierung
  - Setze Zeit  $t := t_0$
  - Setze Anfangszustand  $\alpha := \alpha_0$
  - $E(\alpha) := \emptyset$
  - Für alle möglichen Reaktionen  $e$ :
    - Generiere Zeitinkrement  $\omega$  aus normalverteilter Zufallszahl  $r$   
 $\omega := -\frac{\ln r}{k_e}$ , mit  $r \in (0, 1]$
    - Füge  $(e, \omega)$  zu  $E(\alpha)$  hinzu
2. Wähle das Element  $(e, \omega)$  aus  $E(\alpha)$  mit minimalem  $\omega$ 
  - Führe  $e$  durch
  - Setze  $t = t + \omega$
  - Entferne alle unmöglich gewordenen Reaktionen  $e$  aus  $E(\alpha)$
  - Generiere ein  $\omega$  für alle neuen Reaktionen
  - Füge  $(e, \omega)$  zu  $E$  hinzu
4. Wenn Abbruchbedingung nicht erfüllt und  $E(\alpha) \neq \emptyset$ , gehe zu 2.

## 2 Theoretischer Hintergrund

---

### RSM-Algorithmus

Am einfachsten zu implementieren ist der RSM-Algorithmus, da im Gegensatz zu den anderen hier vorgestellten Algorithmen keine Reaktionsliste geführt werden muss, wodurch der Speicherbedarf geringer ist. Reaktion, Reaktionszeit und Reaktionsort werden mit Hilfe von Zufallszahlen bestimmt und die Reaktion dann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (siehe unten) ausgeführt, wenn sie am gewählten Ort möglich ist. Diese Bedingung erhöht die Anzahl der Schritte, die durchgeführt werden müssen, um die gleiche Anzahl durchgeführter Reaktionen zu erhalten wie bei VSSM oder FRM. Dadurch verringert sich die Effizienz des Verfahrens. Darüber hinaus wird der Parameter  $S$  benötigt, der - unter der Annahme, dass alle Reaktionen an jedem Platz möglich sind - gleich der Anzahl möglicher Reaktionen an einem Platz ist. Der Algorithmus lautet wie folgt:

#### 1. Initialisierung

- Setze Zeit  $t := t_0$
- Setze Anfangszustand  $\alpha := \alpha_0$
- Definiere  $k := S \cdot \max_{e \in E}(k_e)$

#### 2. Vorwärtsschreiten in der Zeit

- Generiere Zeitinkrement  $\omega$  aus normalverteilter Zufallszahl  $r$   
 $\omega := -\frac{\ln r}{k}$ , mit  $r \in (0, 1]$
- Setze  $t = t + \omega$

#### 3. Wähle zufällig eine Reaktion $e$

#### 4. Wähle zufällig eine Gitterstelle (2D-Gitter: zufälliges $x$ und $y$ )

#### 5. Durchführung

- Wenn Reaktion  $e$  an der gewählten Stelle möglich ist, dann führe  $e$  mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{k_e}{\max_{e \in E}(k_e)}$  durch

#### 6. Wenn die Abbruchbedingung nicht erfüllt ist, gehe zurück zu 2.

Werden zeitabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten verwendet, so muss der jeweilige zeitunabhängige Algorithmus angepasst werden. Alle Terme, in denen zeitabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten auftreten, müssen in jedem Zeitschritt neu berechnet werden. Darüber hinaus kann das Zeitinkrement oftmals nur numerisch bestimmt werden, was sich als sehr aufwendig erweist (siehe Kapitel 2.2.4).

### 2.2.6 Weitere kMC-Varianten und Anwendungsgebiete

Es gibt neben dem in dieser Arbeit verfolgten Anwendungsgebiet noch viele weitere, von denen hier einige ausgewählte vorgestellt werden sollen.

Die „self-learning kinetic Monte Carlo method“ kommt ohne eine vorgegebene Liste möglicher Reaktionen und deren Energetik aus und bestimmt diese direkt während der Simulation entweder aus einer Datenbank oder mit Hilfe eines Sattelpunktverfahrens. Die Betrachtung beschränkt sich auf Diffusionen, allerdings sowohl auf einem Gitter als auch „off-lattice“ [32, 33]. Letzteres bedeutet, dass kein Gitter verwendet wird. Eine weitere Anwendung dieser Art ist die Simulation von Reaktionen in Lösung [34].

Die Verwendung zweier ineinandergreifender Gitter bei der Simulation des Phasenübergangs eines *fcc*-Gitters in ein *bcc*-Gitter stellt einen Übergang zwischen „on-lattice“- und „off-lattice“-Anwendungen dar [35].

Die Anbindung an die Gasphase gelang Kissel-Osterrieder [12] und wurde von Matera und Reuter erweitert [36, 37], während Lam und Vlachos mit der Simulation des Wachstums dünner Schichten eine Verknüpfung mit der flüssigen Phase entwickelten [38].

Darüber hinaus werden temperaturprogrammierte Desorptionen [39], temperaturprogrammierte Reaktionen [40], Chemical Vapor Deposition (CVD) [41], Oberflächenreaktionen in der heterogenen Katalyse [42], die Lithiumionendiffusion in den Anodenmaterialien von Lithiumionenbatterien [25] und Cyclovoltamogramme [43] mit Hilfe von kMC-Methoden simuliert.



# KAPITEL 3

---

## TRÄGERGESTÜTZTE NANOPARTIKEL

---

In diesem Kapitel werden zunächst geträgerte Nanopartikel und einige ihrer für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften wie z. B. die Morphologie besprochen. Anschließend werden das zu modellierende System und die durchgeführten Simulationen vorgestellt und eine kurze Übersicht über andere kinetische Monte Carlo-Simulationen geträgerter Nanopartikel gegeben.

### 3.1 Morphologie geträgerter Nanopartikel

Metallnanopartikel unterscheiden sich aufgrund ihrer geringen Größe - und dem daraus resultierenden großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen - oftmals stark in den chemischen und physikalischen Eigenschaften vom Festkörper. Allerdings spielen dabei Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial und Partikelgröße eine wichtige Rolle. Die Charakterisierung kann z. B. mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rastertunnelmikroskopie (STM)<sup>5</sup> oder Rasterkraftmikroskopie (AFM)<sup>6</sup> erfolgen [3].

Nanopartikel bestehen oftmals aus verschiedenen Facetten, die im Fall von ebenen und wohlgeordneten Strukturen mit Hilfe der Millerschen Indizes bezeichnet werden. Häufig sind bei Metallpartikeln (100)-, (110)- und (111)-Flächen anzutreffen. Abb. 3.1 zeigt schematisch zwei Palladiumpartikel, die auf einer Graphitoberfläche gezüchtet wurden.

In Abb. 3.2 ist das STM-Bild eines geordneten Palladiumnanopartikels zu sehen. Die Gleichgewichtsstruktur eines Partikels kann theoretisch durch Minimierung der freien Energie der Oberfläche des Partikels berechnet und mit Hilfe einer Wulff-Kaichew Konstruktion abgebildet werden [3]. Bei geträgerten Nanopartikeln müssen zusätzlich die freien Energien des Trägermaterials und der Grenzfläche berücksichtigt werden. Außerhalb des Gleichgewichts können aufgrund unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Facetten andere Strukturen entstehen [44].

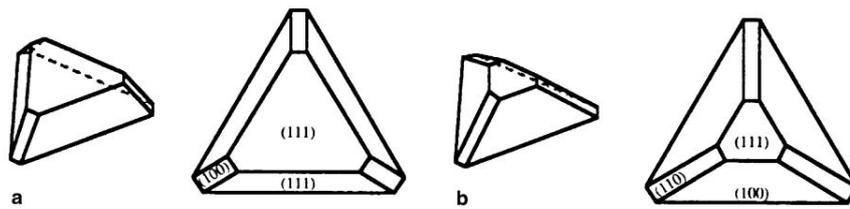
---

<sup>5</sup>(engl.) Scanning tunnelling microscopy

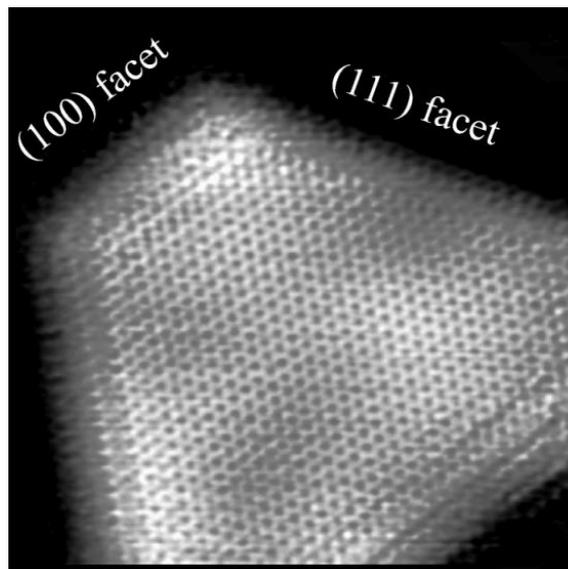
<sup>6</sup>(engl.) Atomic force microscopy

### 3 Träggestützte Nanopartikel

---



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung häufiger Strukturen von epitaktisch auf Graphit gezüchteten Palladiumnanopartikeln [44]



**Abbildung 3.2:** STM-Bild eines kristallinen Pd-Nanopartikels in atomarer Auflösung ( $95 \times 95 \text{ \AA}^2$ ) [45]

Die Ausbildung der Gleichgewichtsstruktur ist oftmals kinetisch gehemmt und erfolgt dann erst bei höheren Temperaturen. Meist sind die Partikel wohlgeordnet; ungeordnete Strukturen treten hingegen nur bei tiefen Temperaturen auf [3].

Die Struktur von Nanopartikeln hängt weiterhin von der Größe des Partikels, von der Struktur und Art des Trägermaterials und von der Temperatur ab - bei erhöhter Temperatur können kleinere Partikel zu größeren zusammensintern, die Morphologie kann sich ändern oder Atome des Partikels können z. B. in das Trägermaterial diffundieren [3, 44, 45]. Daher ist es zumindest fragwürdig, ob die unveränderliche Struktur eines Partikels während einer Simulation korrekt ist.

Bei den hier modellierten Nanopartikeln handelt es sich um monolagige Inseln, deren Morphologie hauptsächlich durch das Trägermaterial Gold bestimmt wird. Dessen Oberfläche besteht aus einer (111)-Facette, weshalb auch die Pd-Inseln eine (111)-Struktur aufweisen.

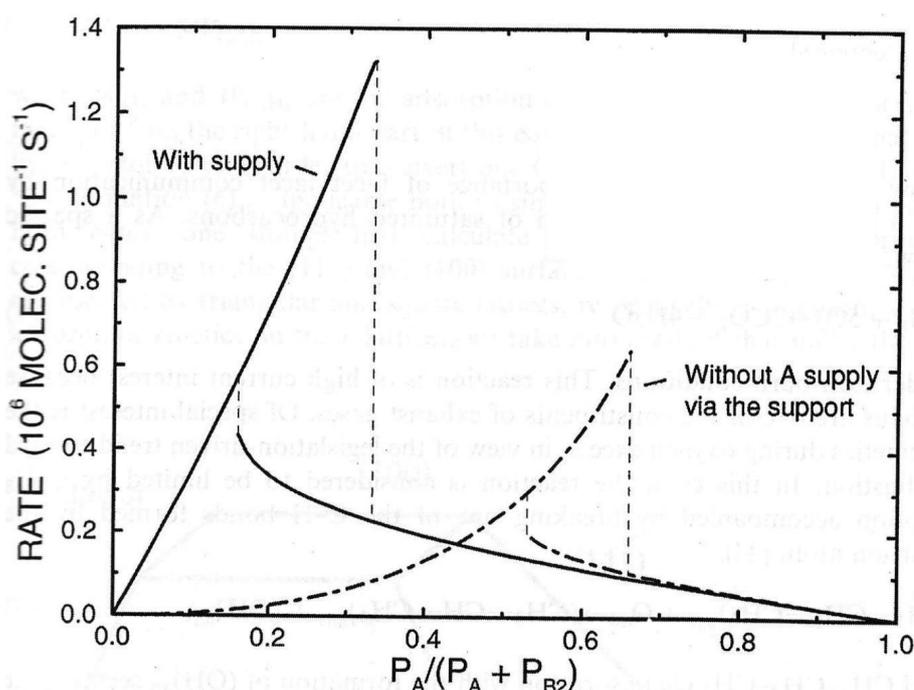
## 3.2 Besonderheiten im Adsorptions- und Reaktionsverhalten auf geträgerten Nanopartikeln

Auch in Bezug auf das Adsorptions- und Reaktionsverhalten von Molekülen unterscheiden sich Nanopartikel oft stark vom Festkörper. Dabei können elektronische und geometrische Effekte auftreten. Zu ersteren gehört die Tatsache, dass das Adsorptionsverhalten stark von der elektronischen Struktur des Nanopartikels abhängen kann. Dabei kommt es auf die Wechselwirkung zwischen d-Band des Metalls und Molekülorbitalen der Adsorbate an. Diese darf nicht zu schwach sein, damit eine Adsorption stattfindet und nicht zu stark, damit eine Reaktion nicht verhindert wird [46, 47]. Zur zweiten Gruppe gehört z. B. die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von Partikelgröße oder -struktur, so wie es bei der Methan- und Methanolsynthese der Fall ist [48]. Auch die elektronische Struktur hängt von der Größe ab - bei Durchmessern unterhalb von 2 nm wird das d-Band schmaler und es treten diskrete Energieniveaus auf. Ebenso ändert sich die Gitterkonstante eines Partikels mit dessen Größe, was zu Änderungen von Adsorptionsenergien und Dissoziationsbarrieren führen kann. Mit steigender Größe eines Partikels wird das Verhältnis von Kantenatomen zu Facettenatomen kleiner; zwischen ersteren und dem Trägermaterial kann es zu Elektronentransfer kommen, wodurch es ebenfalls zu einer Änderung des Metall-d-Bandes kommen kann [46]. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass sich das Verhalten auf den einzelnen Facetten eines Nanopartikels stark unterscheidet [49].

Reaktionsverhalten geträgerter Nanopartikel kann mit Molekularstrahlexperimenten untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass Bedeckungsfluktuationen auf den Partikeln das makroskopische katalytische Verhalten drastisch verändern können. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass dies ein allgemeines Phänomen ist [50].

### 3.3 Spillover und Reverse Spillover bei geträgerten Nanopartikeln

Spillover spielt in der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle und wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Festgestellt wurde Spillover zum ersten Mal bereits in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts von Kuriacose. Spillover kann als die Mobilität adsorbierter Spezies von einer Phase mit kleiner Adsorptionsbarriere zu einer Phase mit großer Adsorptionsbarriere beschrieben werden. Erstere Phase wird Donor genannt, letztere Akzeptor [51]. Dabei wird von *Spillover* gesprochen, wenn die Adsorption auf Nanopartikeln stattfindet und deren Träger als Akzeptor fungiert, wohingegen man den Vorgang bei vertauschten Funktionen *Reverse Spillover* oder *Backspillover* nennt. Da auf die Diffusion meist eine Oberflächenreaktion folgt, wird letzterer auch *reactant supply via the support* genannt [52].



**Abbildung 3.3:** Reaktionsgeschwindigkeit für eine schnelle Reaktion der Form  $2A + B_2 \rightarrow 2AB$  unter Gleichgewichtsbedingungen mit  $A = \text{CO}$ . Die durchgezogenen Linien beschreiben die Kinetik mit, die Punkt-Strich-Linien die Kinetik ohne Lieferung der Spezies CO durch den Träger. In beiden Fällen gibt es zwei Bereiche: Den CO-armen, hochreaktiven Bereich, in dem die Oberfläche hauptsächlich mit B bedeckt ist und den CO-reichen, weniger reaktiven Bereich, in dem CO die Oberfläche dominiert. Durch Spillover ist das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in den CO-armen Bereich verschoben und es liegt eine veränderte Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom relativen Partialdruck vor. Allerdings hängt die Reaktionsgeschwindigkeit unter CO-reichen Bedingungen fast nicht mehr von der CO-Versorgung durch den Träger ab [52].

Durch diese Prozesse kann ein scheinbar inaktives Material katalytisch aktiv werden. Oftmals reicht schon eine mechanische Durchmischung von Donor und Akzeptor für das Auftreten von Spillover und einer Beeinflussung der katalytischen Kinetik aus. Spillover kann aber nicht nur zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität und Selektivität, sondern auch zu einer erhöhten Lebensdauer und einer verbesserten Regenerierbarkeit des Katalysators führen [51].

Spillover wurde bei vielen Spezies beobachtet, darunter H [13], O [52], CO [53, 54], N [55] und NO [56]. Ein bekanntes und gut untersuchtes Beispiel für Reverse Spillover ist die CO-Oxidation an Pd-Nanopartikeln, geträgert auf z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [53, 54]. Dabei ist CO der Reaktand, der via Träger geliefert wird. Dies hat praktisch gesehen sogar einen negativen Effekt, da dadurch die Vergiftung der Oberfläche mit CO schneller vonstatten gehen kann - auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit unter CO-armen Bedingungen prinzipiell verstärkt wird (s. Abb. 3.3). Besser ist, wenn Sauerstoff über den Träger zugeführt wird, wie es mit Cer als Trägermaterial der Fall ist. Dabei dient Ceroxid als Sauerstoffspeicher/-versorger für die Reaktionen auf Rhodiumpartikeln [52]. Auch bei der CO-Oxidation auf SnO<sub>2</sub> führt das Hinzufügen von Pd zu einer deutlich größeren Reaktionsgeschwindigkeit. Der Grund hierfür ist, dass auf reinem SnO<sub>2</sub> die CO-Oxidation durch SnO<sub>2</sub> der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, während Pd Spillover von O und CO ermöglicht und im System mit Pd die Reoxidation von SnO<sub>2</sub> zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird [51].

In dieser Arbeit wird der Begriff „Spillover-Bereich“ für den Bereich um einen Partikel verwendet, in dem Wasserstoffatome desorbieren, die ihren Ursprung<sup>7</sup> auf ebendiesem Partikel haben. Spillover-Bereiche werden folgendermaßen bestimmt: Die Simulation wird in Vorwärtsrichtung analysiert. Dabei wird jedem Partikel eine Nummer zugeordnet, die den auf ihm adsorbierten Molekülen auf ihrem Weg mitgegeben wird. Zusätzlich wird an jedem Gitterplatz ein Zähler für jeden Partikel initialisiert, der die an diesem Platz stattfindenden Desorptionen zählt. Desorbiert nun an einem Platz auf dem Gitter ein Wasserstoffatom, das auf Partikel Eins adsorbierte, wird der Zähler für Partikel Eins an diesem Platz um eins erhöht.

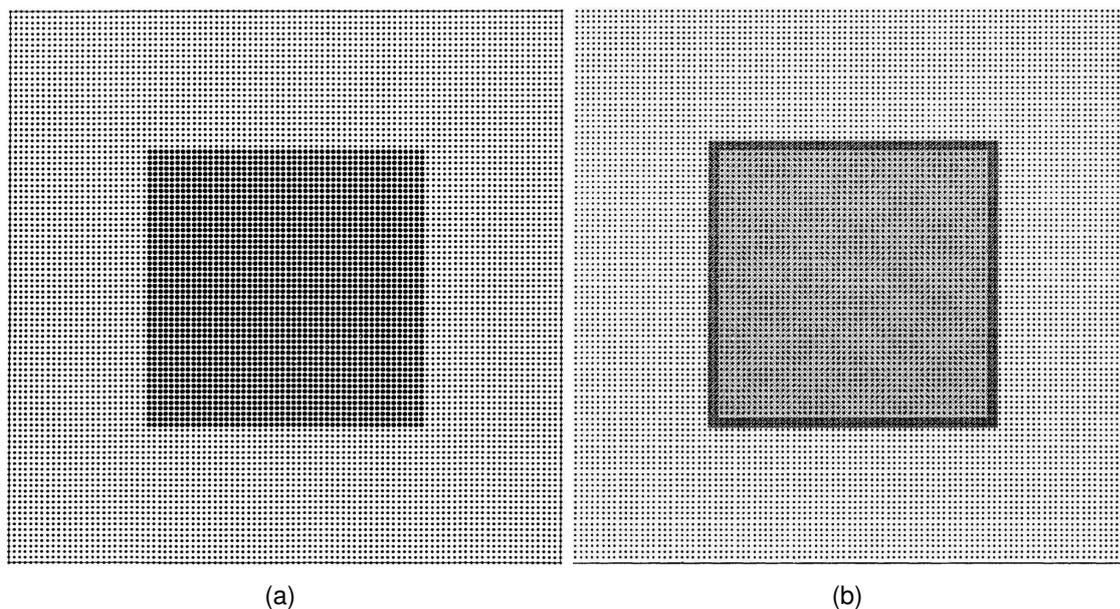
Sogenannte „Collection-Zones“ stellen bei Reverse Spillover den Bereich dar, aus dem Moleküle vom Gitter auf den Partikel diffundieren. Diese können analog zu den Spillover-Bereichen ermittelt werden, allerdings wird die Simulation dafür in der Rückwärtsrichtung analysiert. Es wird wiederum jedem Molekül, das auf einem Partikel adsorbiert (in Vorwärtsrichtung desorbiert), eine Partikelnummer mitgegeben und bei der Desorption (in Vorwärtsrichtung Adsorption) der entsprechende Zähler auf dem Desorptionsplatz (in Vorwärtsrichtung Adsorptionsplatz) erhöht.

---

<sup>7</sup>Mit Ursprung ist gemeint, dass das Wasserstoffatom/Proton auf diesem Partikel adsorbierte.

## 3.4 Übersicht über bisherige kMC-Simulationen geträgerter Nanopartikel

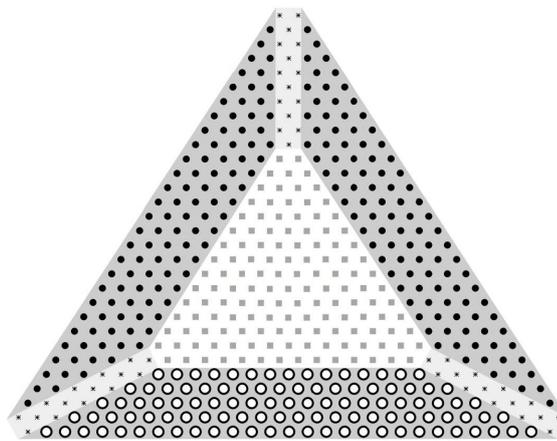
Eine Hürde bei der Simulation von Systemen mit Nanopartikeln stellt die Modellierung der Oberfläche dar. Diese besteht bei Nanopartikeln meist aus verschiedenen Facetten mit unterschiedlichen Elementarzellen. Adsorbate können über Kanten zwischen den verschiedenen Facetten hin und her diffundieren. Die Betrachtung von lateralen Wechselwirkungen über die Kanten hinweg wird jedoch meist vernachlässigt, da sie von den lateralen Wechselwirkungen auf einer Facette unterschieden werden muss, wodurch die Komplexität erhöht wird. Im Folgenden sollen verschiedene Modelle für die Oberfläche eines Partikels vorgestellt werden, wie sie in der Vergangenheit verwendet wurden.



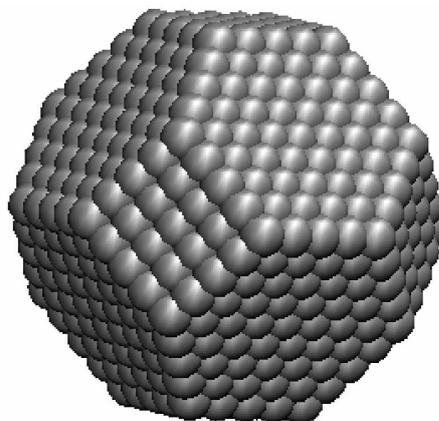
**Abbildung 3.4:** Darstellung des Gitters ( $100 \times 100$ ), das von Kasemo und Zhdanov zur Simulation eines zweidimensionalen Partikels verwendet wurde. (a) Der dunklere Bereich stellt eine (100)-, der hellere eine (111) "Facette dar. Diffusion über die Kanten hinweg wird berücksichtigt, allerdings werden die Eckenatome nicht von den restlichen unterschieden [57]. (b) Es wird explizit zwischen Facettenatomen und Eckenatomen, die die (100) "Facette von den (111)-Facetten trennen, differenziert. Letztere sind schwarz hinterlegt [49].

Die einfachsten Modelle verwenden dabei ein Gitter, das zwischen den einzelnen Facetten nur durch Markierung der Adsorptionsplätze unterscheidet. So untersuchten z. B. Kasemo und Zhdanov mit Hilfe des in Abb. 3.4 abgebildeten Partikels die CO-Oxidation und andere  $A + B_2$ -Reaktionen auf Nanopartikeln unter Variation der Ge-

schwindigkeitskonstanten [57–63]. Ein ähnliches Gitter wird von Hoffmann bei der Untersuchung der CO- und der Methanol-Oxidation verwendet (s. Abb. 3.5) [64]. Sowohl Hoffmann als auch Kissel-Osterrieder [12] führen zum Vergleich noch Simulationen mit Mean-Field-Modellen durch. Von Andreas und Eikerling wird ebenfalls ein einfaches Oberflächenmodell zur Untersuchung von Partikelgrößeneffekten in Brennstoffzellen verwendet [65]. Hermse und Jansen vernachlässigen ebenfalls laterale Wechselwirkungen und Diffusionen über Stufen zwischen zwei Facetten hinweg, berücksichtigen aber laterale Wechselwirkungen bis zum fünften Nachbarn [28].



**Abbildung 3.5:** Darstellung des von Hoffmann verwendeten hexagonalen Partikel-Modells. Die Deck-, sowie die großen Seitenfacetten sind (111)-Facetten, die kleinen (100)-Seitenfacetten werden als nicht zur Oberfläche gehörend betrachtet [64].

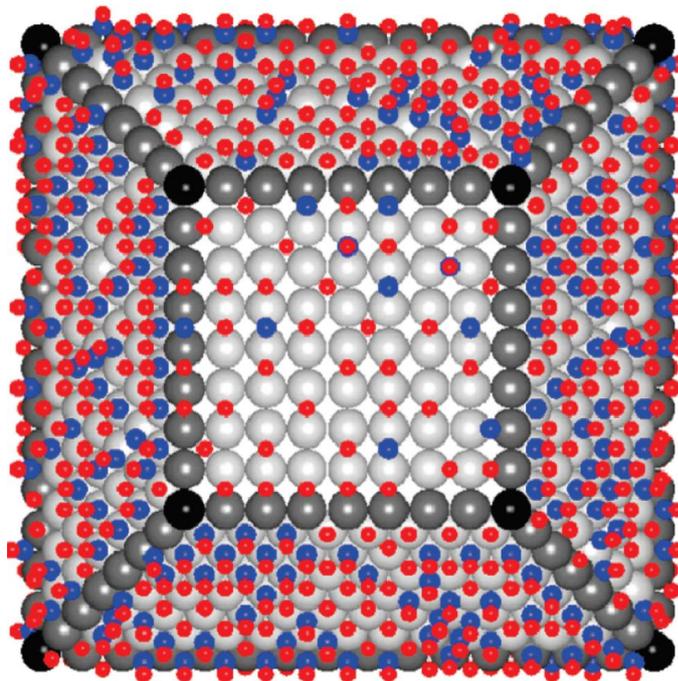


**Abbildung 3.6:** Modell des von Pitsch et al. verwendeten Partikels [66].

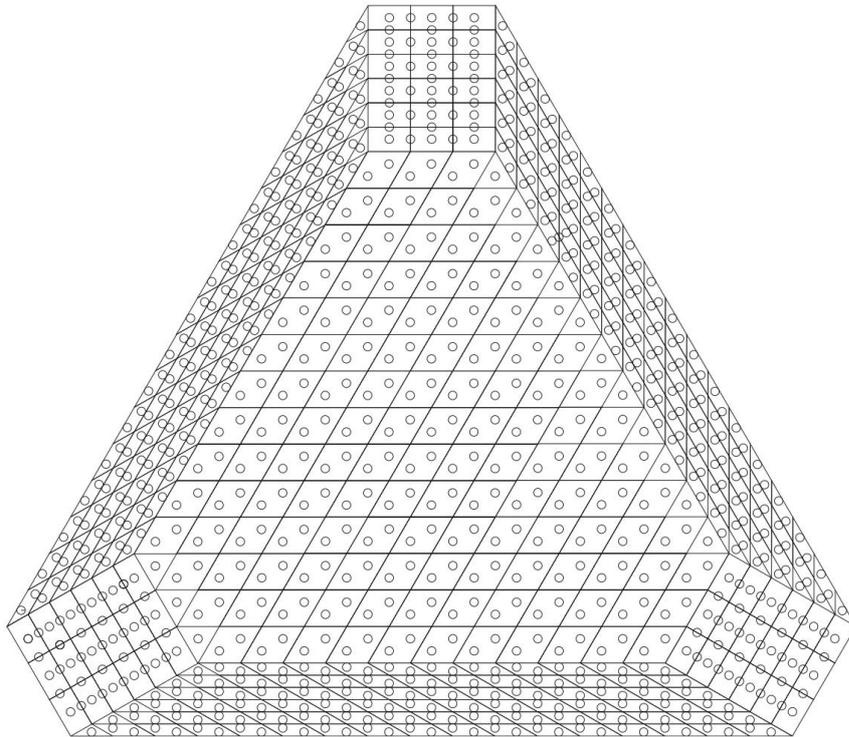
### 3 Träggestützte Nanopartikel

---

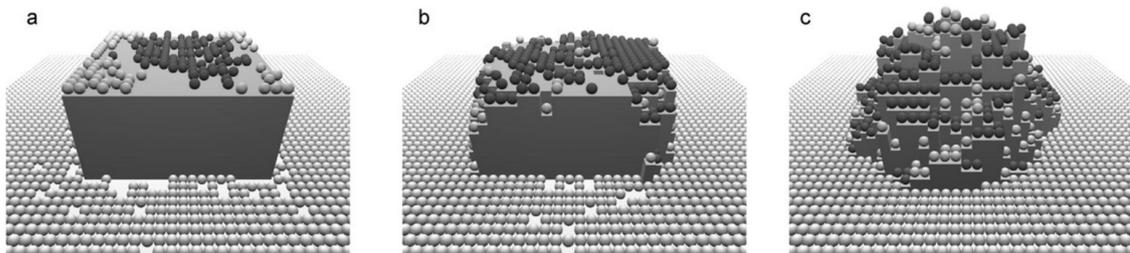
Es gibt auch eine Reihe von komplexeren Oberflächenmodellen. Zum Beispiel modelliert Henry die einzelnen Facetten der Partikel mit unterschiedlichen Elementarzellen, allerdings wird Diffusion in diesem Modell komplett vernachlässigt [67]. Pitsch et al. verwenden ein erweitertes Oberflächenmodell ohne Berücksichtigung von Diffusion und lateralen Wechselwirkungen (s. Abb. 3.6) [66]. Dahingegen wird von Neurock ein auf *ab-initio*-Rechnungen basierendes Modell verwendet, bei dem sowohl Diffusion auf den Facetten als auch über die Kanten hinweg berücksichtigt wird [68]. In Abb. 3.7 ist die Aufsicht auf einen der verwendeten Partikel während der NO-Reduktion zu sehen. Von Kunz wurde ebenfalls ein erweitertes Oberflächenmodell (s. Abb. 3.8) entwickelt, das die Berücksichtigung von Diffusionen über Kanten hinweg, Spillover-Prozesse und laterale Wechselwirkungen ermöglicht [9]. Es können in beiden Fällen unterschiedliche Größen simuliert werden, die Veränderung der Struktur während der Simulation wird allerdings nicht berücksichtigt. Dies wird z. B. von Myshlyavtsev untersucht, wie in Abb. 3.9 zu sehen ist [69].



**Abbildung 3.7:** Aufsicht auf einen der von Neurock verwendeten kuboktaedrischen Partikel während der Reduktion von NO. Facettenatome sind hellgrau dargestellt. Dabei werden die (100)-Facette oben und unten (nicht sichtbar) und die acht (111)-Seitenfacetten (nur vier sichtbar) durch die dunkelgrauen Kantenatome und die schwarzen Eckatome getrennt. Sauerstoffatome sind rot, Stickstoffatome blau dargestellt [68].



**Abbildung 3.8:** Aufsicht auf einen der von Kunz verwendeten Partikel, der aus (111)- und (100)-Facetten aufgebaut ist. Die unterschiedlichen Facetten besitzen unterschiedliche Elementarzellen [9].



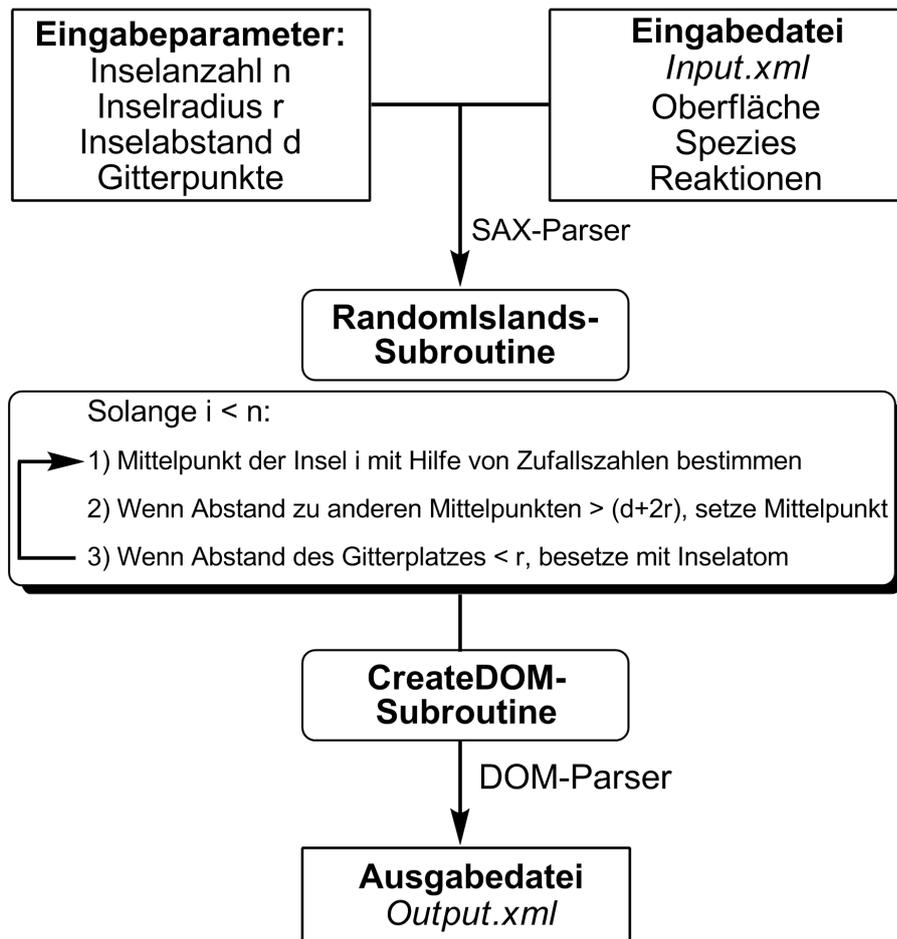
**Abbildung 3.9:** Gleichgewichtsbedeckungen des Trägermaterials und Gleichgewichtsstrukturen der Partikel bei unterschiedlichen Temperaturen.  $A_{ads}$  wird als helle,  $B_{ads}$  als dunkle Kugeln dargestellt. (a) Ausgangsstruktur, (b) Struktur bei 500 K, (c) Struktur bei 900 K. [69].



# KAPITEL 4

## ERWEITERUNG DES COMPUTERPROGRAMMS

Das verwendete kinetische Monte Carlo Programm MockKa wurde um mehrere Subroutinen erweitert, sodass die Möglichkeit besteht, eine XML-Datei einzulesen, ein neues Gitter beliebiger Größe zu erstellen, auf diesem eine bestimmte Anzahl Nanopartikel mit vorgegebenem Radius und Abstand mit Hilfe von Zufallszahlen zu verteilen und das Ergebnis wiederum in einer XML-Datei abzuspeichern (s. Abb. 4.1).



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Funktionsweise des Programms bei der Erstellung eines Gitters mit einer zufälligen Bedeckung von Partikeln.



# KAPITEL 5

---

## SIMULATIONEN

---

Kinetische Monte Carlo Simulationen können prinzipiell in drei Gruppen unterteilt werden: Bei der ersten werden die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten an experimentelle Ergebnisse angepasst, die zweite nutzt *ab-initio*-Rechnungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen und die letzte, zu der die hier durchgeführten Simulationen gehören, untersucht Systeme unter Variation der Geschwindigkeitskonstanten.

### 5.1 Nanopartikel mit Spillover-Effekt

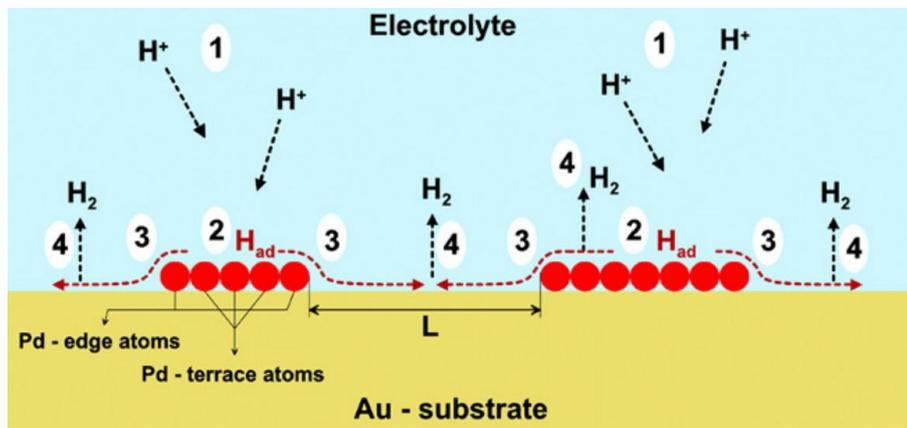
Bei dem hier vorgestellten System handelt es sich um elektrochemische Wasserstoffentwicklung in Lösung, wodurch die Berechnung und somit das Auffinden von Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Prozesse erschwert wird. Deshalb wurden Geschwindigkeitskonstanten der Form  $1.0 \text{ s}^{-1}$  verwendet und variiert, um deren Einfluss auf die Eigenschaften des Systems zu untersuchen.

Das System besteht aus einem Gold(111)-Trägermaterial, auf dem eine definierte Anzahl an Pd-Nanopartikeln adsorbiert ist. Experimentelle Untersuchungen erfolgten durch Pandelov und Stimming, die die Aktivität des Systems in Abhängigkeit der Pd-Bedeckung des Trägers untersuchten. Es wurde festgestellt, dass die Aktivität des Systems mit sinkender Pd-Bedeckung stark zunimmt [13].

Im Folgenden werden zunächst die Modellierung der monolagigen Inseln und anschließend Ergebnisse kinetischer Monte Carlo Simulationen für mehrere Modellsysteme vorgestellt. Der Vergleich mit dem Experiment wird durch Unkenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse erschwert. Es wird ein Satz von Geschwindigkeitskonstanten angegeben, der den Mechanismus und die Tendenzen qualitativ wiedergibt. Ein qualitativer Zusammenhang zwischen Aktivität des Systems und freier Goldoberfläche sowie Partikelgröße wird hergestellt und abschließend der Effekt von überlappenden Spillover-Bereichen auf die Reaktionsgeschwindigkeit dargestellt.

### Modellierung

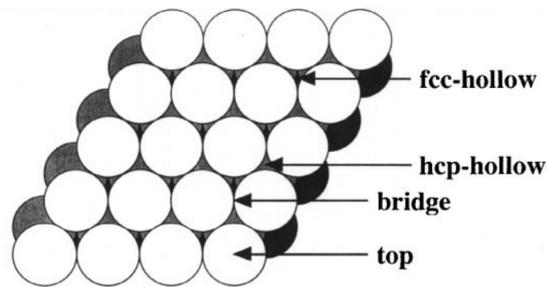
Der Mechanismus der Wasserstoffentwicklung kann wie folgt beschrieben werden: Ein Proton adsorbiert auf einem Pd-Partikel, diffundiert zur Kante des Partikels und von dort auf das Trägermaterial (sogenannter Spillover). Die Diffusionsfront breitet sich schnell auf der gesamten Goldoberfläche aus, woraufhin molekularer Wasserstoff zu desorbieren beginnt. Dabei können die beiden Wasserstoffatome von demselben oder von verschiedenen Pd-Partikeln stammen. Eine schematische Darstellung des Mechanismus findet sich in Abb. 5.1. Bei der Modellierung wird davon ausgegangen, dass Wasserstoffatome, die einmal von einem Pd-Partikel herunterdiffundiert sind, bis zu ihrer Desorption auf der Goldoberfläche verbleiben.



**Abbildung 5.1:** Darstellung an der Wasserstoffentwicklung beteiligter Oberflächenprozesse: (1) Bulkdiffusion der Protonen, (2) Protonenreduktion und Adsorption von Wasserstoff, (3) Spillover vom Partikel auf das Trägermaterial und Oberflächendiffusion von adsorbiertem Wasserstoff, (4) Rekombination und Desorption von Wasserstoffmolekülen [13].

Die Wasserstoffadsorption auf der Goldoberfläche kann vernachlässigt werden, da die berechnete Geschwindigkeitskonstante für diesen Prozess auf einem Pd-Nanopartikel um ungefähr drei Größenordnungen größer ist als auf der Goldoberfläche [13]. Schritt (4) (Abb. 5.1) kann zwar auch auf den Pd-Nanopartikeln eintreten, allerdings wurde dieser Prozess bei der Modellierung vernachlässigt: Würde er zu den dominierenden Prozessen gehören, wäre ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigerer Pd-Bedeckung nicht zu erwarten.

Palladiumatome adsorbieren auf einer (111)-Goldoberfläche bevorzugt auf dem *fcc*- oder dem *hcp-hollow* (s. Abb. 5.2) und bilden so selbst eine (111)-Fläche aus, da zwei Pd-Atome zu groß sind, um auf zwei direkt zueinander benachbarten hollows zu adsorbieren. Es wird davon ausgegangen, dass die Nanopartikel immer nur aus einer Sorte Pd-Atome bestehen - entweder aus solchen, die nur auf *fcc-hollows* (hier PdA genannt) oder solchen, die nur auf *hcp-hollows* (hier PdB genannt) adsorbiert sind.

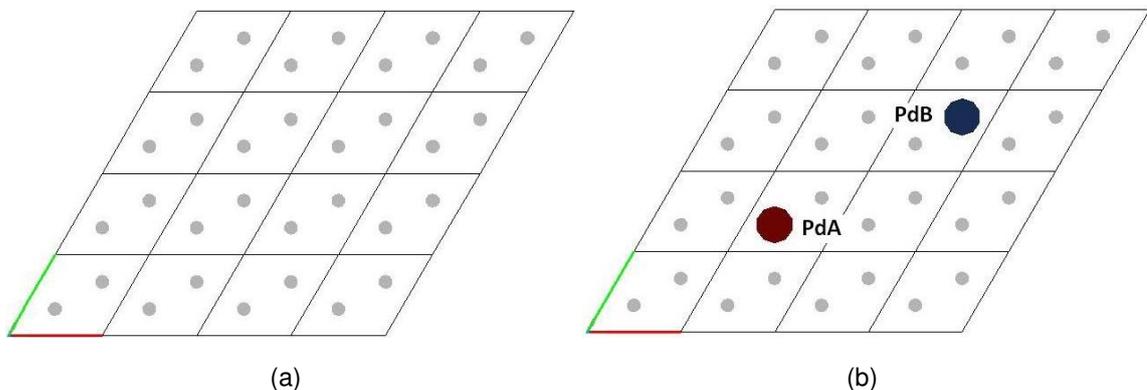


**Abbildung 5.2:** Darstellung der verschiedenen Adsorptionsplätze auf einer (111)-Metalloberfläche [70].

Wasserstoff adsorbiert auf Palladium ebenfalls bevorzugt auf diesen Adsorptionsplätzen, die Adsorptionsenergien für Adsorptionen auf einen *bridge*- bzw. einen *top*-Platz sind um ca. 0.1 eV bzw. 0.6 eV geringer [71]. Daher wurden Adsorptionen auf diesen Plätzen bei der Modellierung vernachlässigt.

Das Modell wird demnach folgendermaßen aufgebaut:

Ein Ausschnitt einer Goldoberfläche ist in Abb. 5.3(a) zu sehen. Auf den Adsorptionsplätzen können nun entweder PdA- oder PdB-Atome adsorbieren (s. Abb. 5.3(b)). Diese bilden wiederum eine (111)-Fläche mit *fcc*- und *hcp*-Plätzen aus, auf denen Wasserstoff adsorbieren kann (s. Abb. 5.4(a) und 5.4(b)).

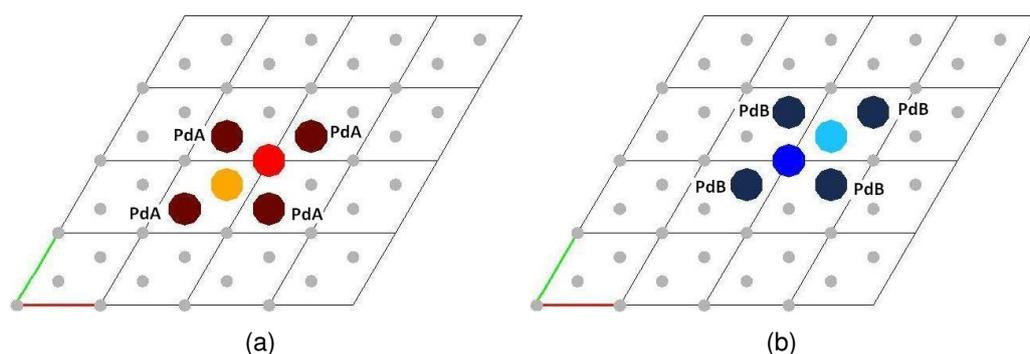


**Abbildung 5.3:** (a) Ausschnitt aus einer (111)-Oberfläche mit *fcc*- und *hcp*-Plätzen, die Ecken der Einheitszellen stellen die Goldatome dar. (b) Darstellung der verschiedenen Adsorptionsmöglichkeiten für Palladiumatome auf einer Au(111)-Oberfläche.

Es ergeben sich 49 verschiedene Prozesse für Adsorptionen, Desorptionen und Diffusionen, die in Abb. 5.5, 5.6, 5.7 und 5.8 dargestellt sind. Sie werden in sechs Gruppen eingeteilt: Adsorptionen auf einem Pd-Partikel, Diffusionen auf einem Pd-Partikel, Diffusionen von einem Pd-Partikel auf einen sogenannten Randplatz<sup>8</sup>,

<sup>8</sup>Das sind Plätze, die auf der Ecke einer Einheitszelle des Gitters liegen, aber nicht vollständig von

## 5 Simulationen



**Abbildung 5.4:** Darstellung der verschiedenen Adsorptionsmöglichkeiten für Wasserstoff auf einer Pd(111)-Oberfläche. (a) PdA: gelb - *fcc-hollow*, rot - *hcp-hollow*. (b) PdB: dunkelblau - *fcc-hollow*, hellblau - *hcp-hollow*.

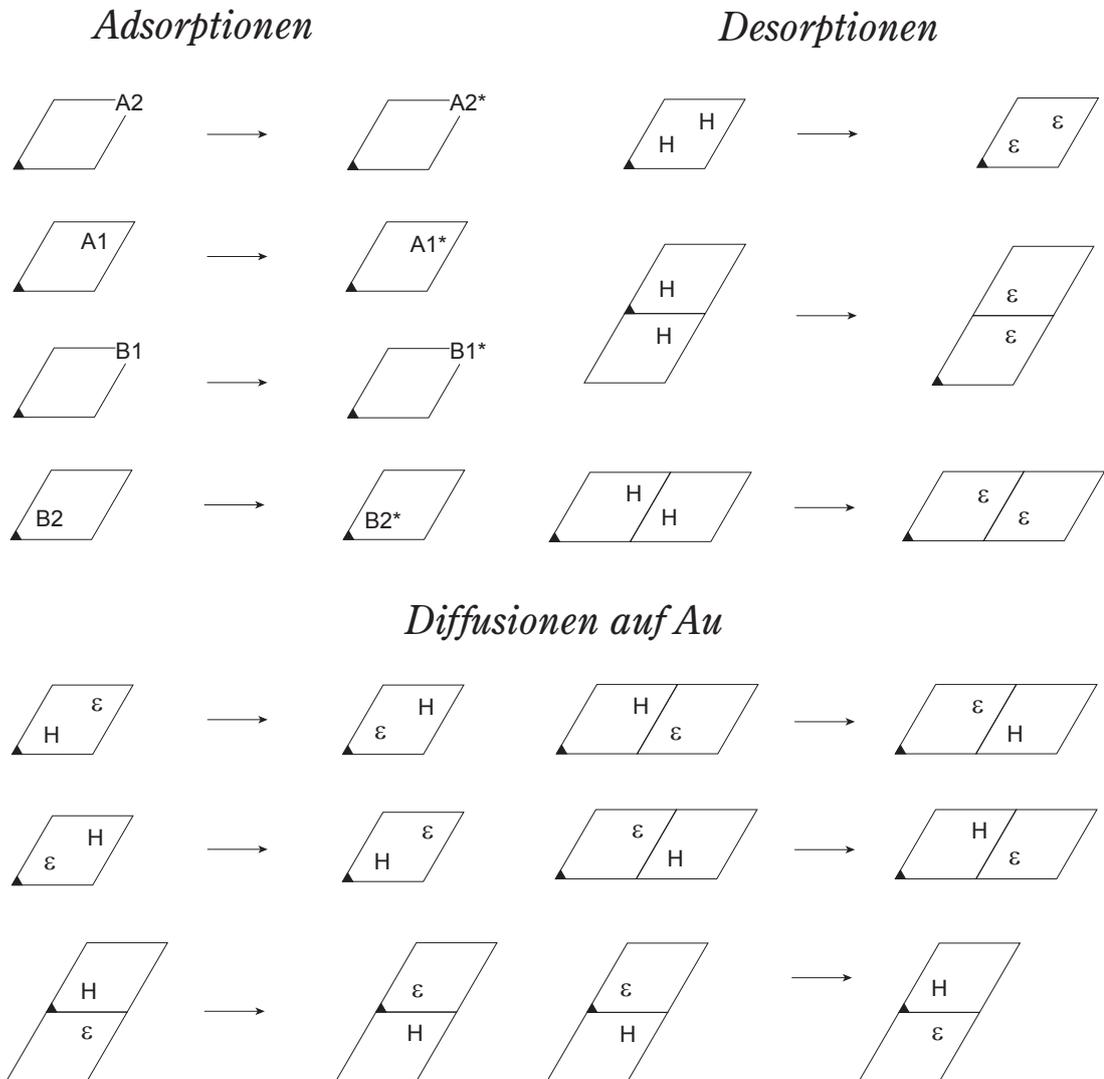
Diffusion von einem Randplatz auf einen *fcc*- oder *hcp*-Platz auf dem Gold, Diffusionen auf der Goldoberfläche und Desorptionen von der Goldoberfläche. Es wird jeweils eine Konstante der Form  $1.0 \text{ s}^{-1}$  für jede dieser Gruppen verwendet. Aufgrund der Struktur der verwendeten Partikel musste die Besetzung von *top*-Plätzen der Goldoberfläche in direkter Nachbarschaft zu einem Partikel in den Edukt- und Produktmustern einiger Diffusionen zugelassen werden (s. Abb. 5.7 und 5.8).

Abb. 5.9 zeigt vier Systeme, die von Pandelov und Stimming untersucht wurden. Es wurde für jedes ein Modellsystem entwickelt, das die Bedeckung des jeweiligen realen Systems widerspiegelt. Dazu wurde eine Oberfläche von  $275 \times 275$  Punkten - dies entspricht etwa einem Viertel der Größe der STM-Bilder aus Abb. 5.9 - zufällig mit Pd-Nanopartikeln konstanten Durchmessers so besetzt, dass die entsprechende Gesamtbedeckung mit der des realen Systems einigermaßen übereinstimmt (vgl. Tab. 5.1). Dabei ist zu beachten, dass die Anzahl der Atome pro Insel, die von der Subroutine *RandomIslands* (vgl. Kap. 4) erzeugt werden - und somit die Anzahl der möglichen Adsorptionsplätze für Wasserstoff - zwischen PdA- und PdB-Partikeln je nach Radius leicht variieren. Es wurden periodische Randbedingungen verwendet.

System	Gitterpunkte	Inselparameter			Bedeckung Modell / Exp.
		Anzahl	Größe	Abstand	
STM-1	$275 \times 275$	81	3.00	20.5	0.0349 / 0.035
STM-2	$275 \times 275$	186	3.18	11.1	0.0910 / 0.091
STM-3	$275 \times 275$	79	6.92	13.0	0.1812 / 0.18
STM-4	$275 \times 275$	218	4.68	6.5	0.2293 / 0.23

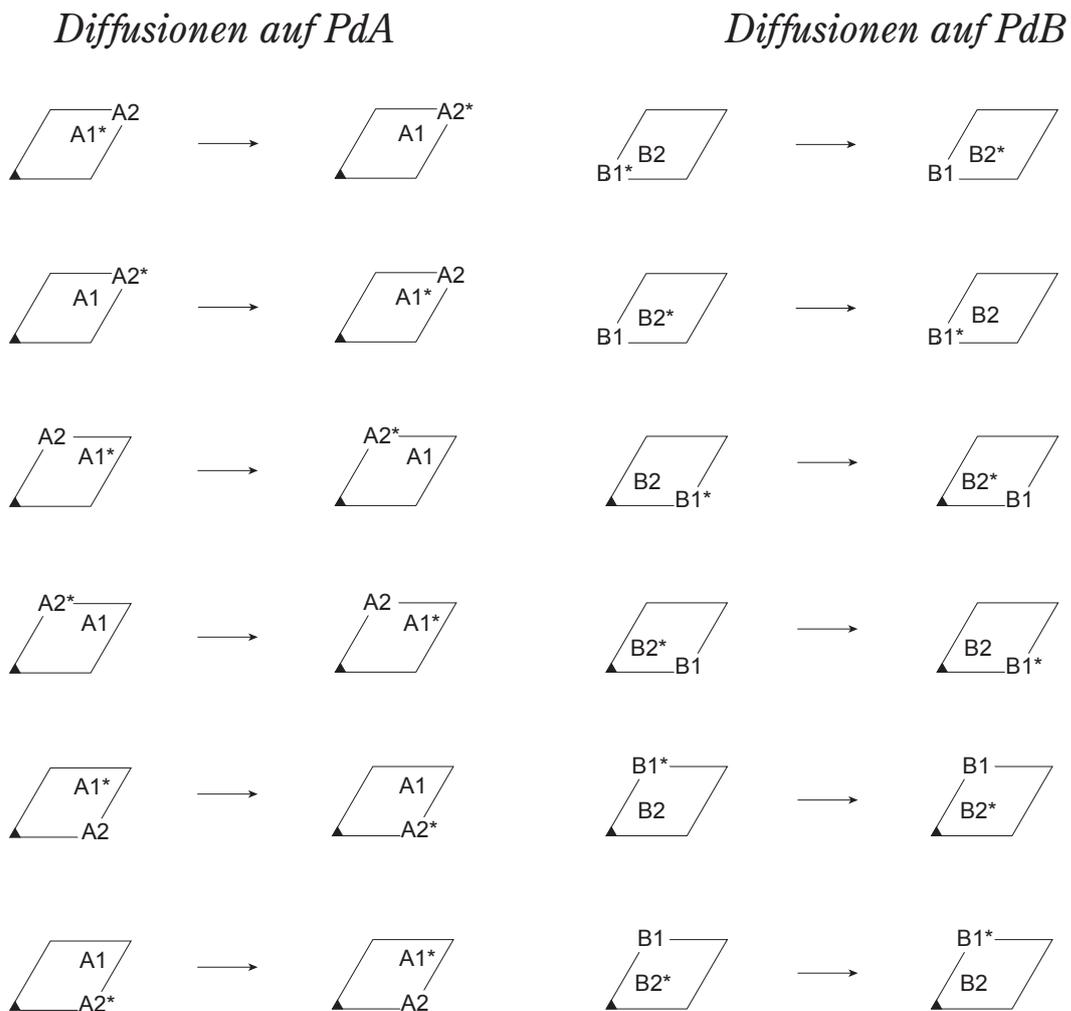
**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der Modellsystemparameter. Inselabstand und -größe haben die Einheit Zellen, die Bedeckung ist in Monolagen angegeben.

Pd-Atomen umgeben sind.



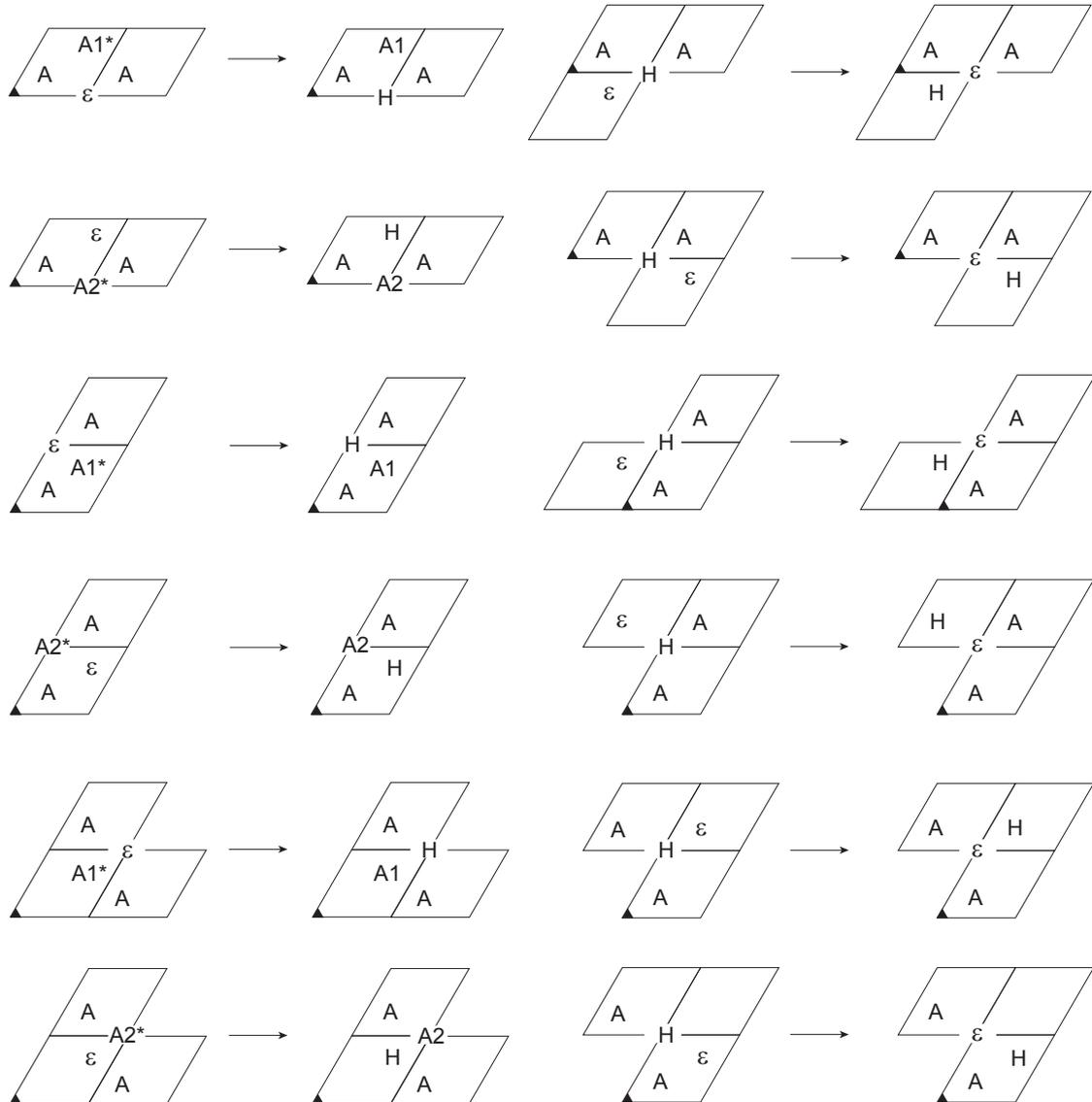
**Abbildung 5.5:** Edukt- und Produktmuster der Adsorptions- und Desorptionsprozesse sowie Diffusionsprozesse auf der Goldoberfläche. Dabei steht  $\epsilon$  für einen leeren Gitterplatz auf der Goldoberfläche, H für ein auf der Goldoberfläche adsorbiertes Wasserstoffatom, A1 bzw. A2 für das *fcc*- bzw. *hcp-hollow* auf PdA-Partikeln und B1 bzw. B2 für das *fcc*- bzw. *hcp-hollow* auf PdB-Partikeln. Ein \* kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes Wasserstoffatom.

## 5 Simulationen



**Abbildung 5.6:** Edukt- und Produktmuster der Diffusionsprozesse auf den Palladiumpartikeln. Dabei steht A1 bzw. A2 für das *fcc*- bzw. *hcp-hollow* auf PdA-Partikeln und B1 bzw. B2 für das *fcc*- bzw. *hcp-hollow* auf PdB-Partikeln. Ein \* kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes Wasserstoffatom.

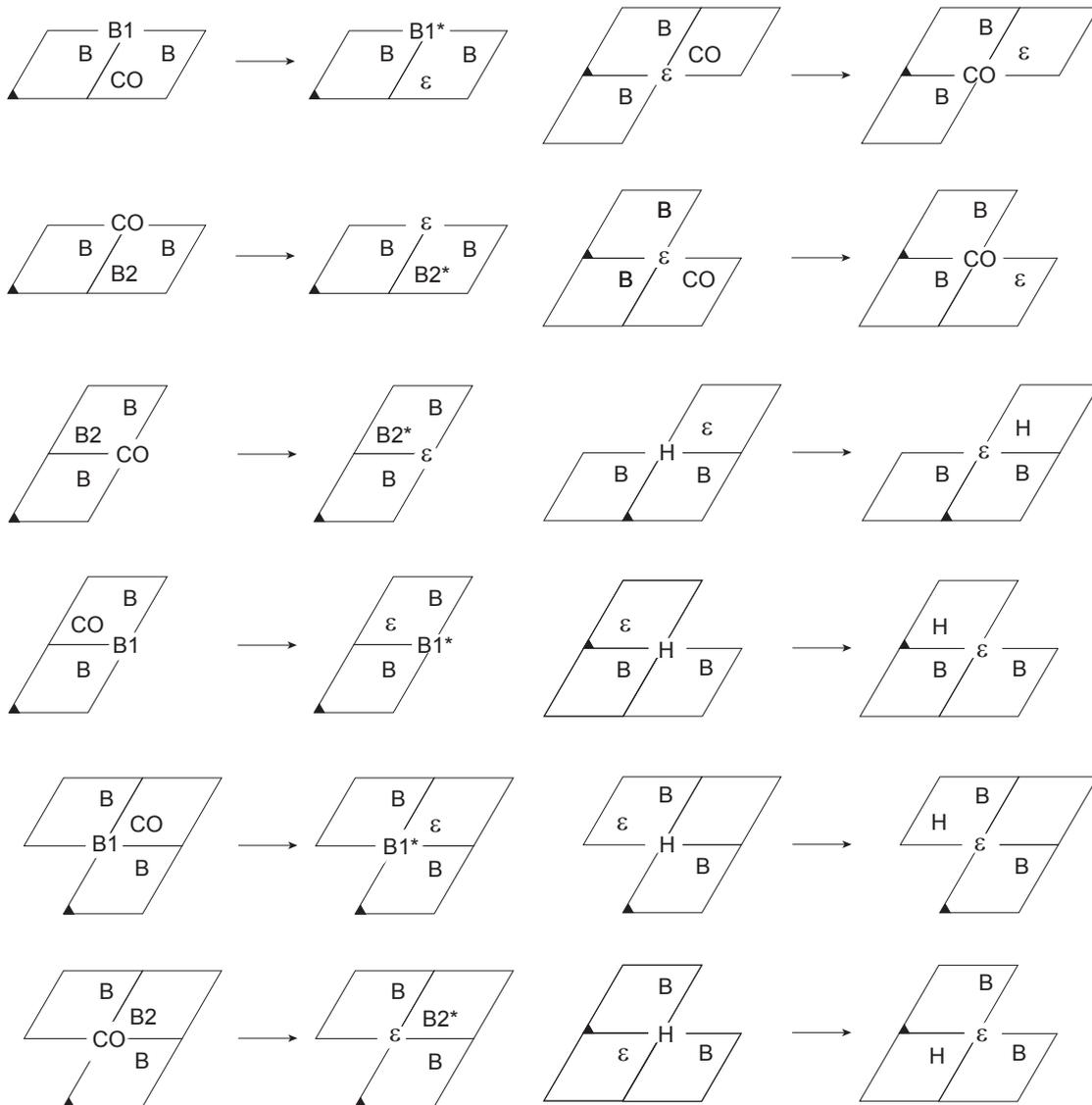
*Diffusionen von PdA über Randplätze auf die Goldoberfläche*



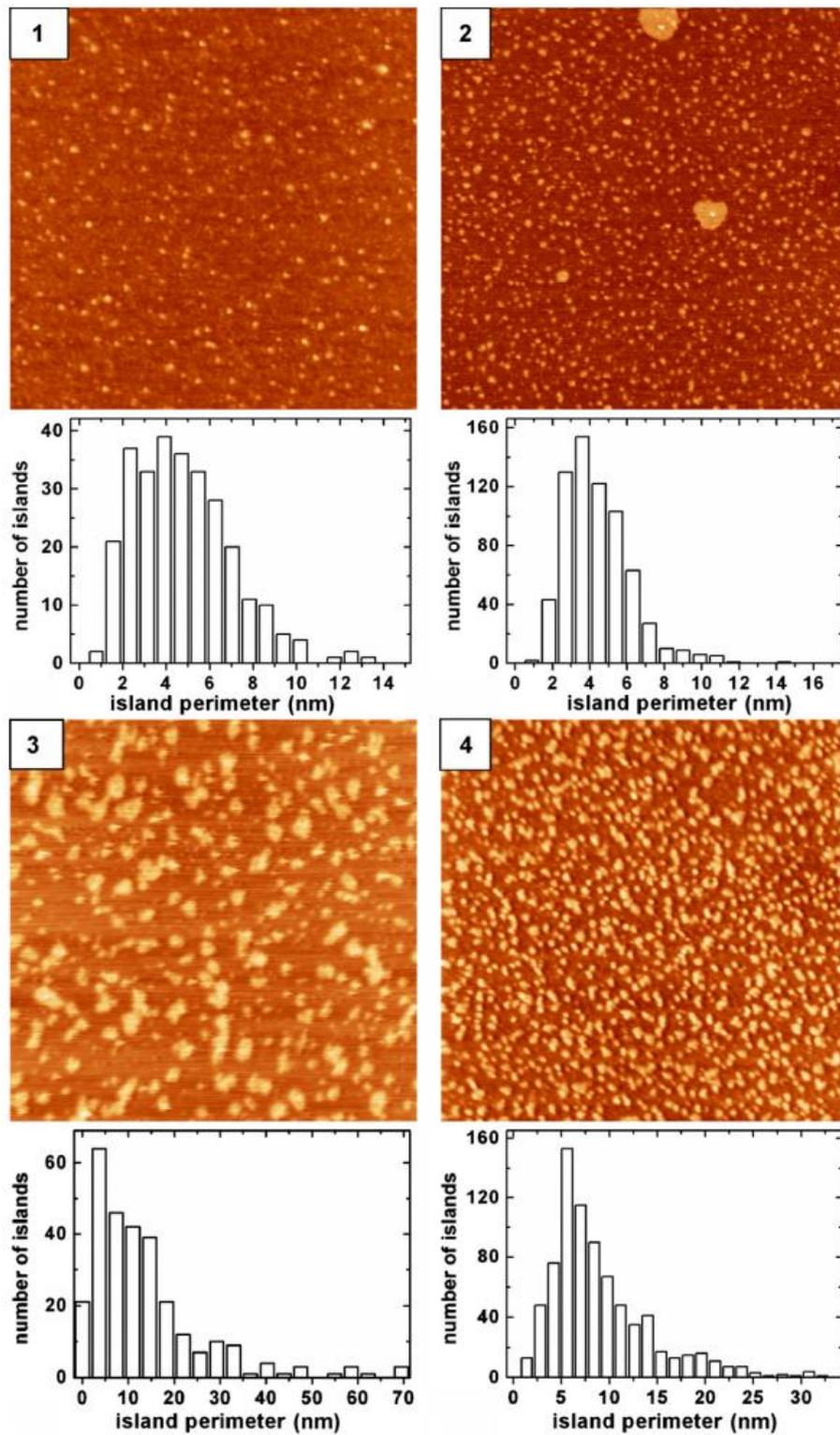
**Abbildung 5.7:** Edukt- und Produktmuster der Diffusionsprozesse von PdA-Partikeln auf Randplätze und von diesen auf die Goldoberfläche. Dabei steht  $\epsilon$  für einen leeren Gitterplatz auf der Goldoberfläche, H für ein auf der Goldoberfläche adsorbiertes Wasserstoffatom, A1 bzw. A2 für das *fcc*- bzw. *hcp*-hollow auf PdA-Partikeln und A für PdA-Atome. Ein \* kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes Wasserstoffatom.

## 5 Simulationen

### *Diffusionen über Randplätze auf die PdB-Oberfläche*



**Abbildung 5.8:** Edukt- und Produktmuster der Diffusionsprozesse von PdB-Partikeln auf Randplätze und von diesen auf die Goldoberfläche. Dabei steht  $\epsilon$  für einen leeren Gitterplatz auf der Goldoberfläche, H für ein auf der Goldoberfläche adsorbiertes Wasserstoffatom, B1 bzw. B2 für das *fcc*- bzw. *hcp*-hollow auf PdB-Partikeln und B für PdB-Atome. Ein \* kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes Wasserstoffatom.



**Abbildung 5.9:** STM-Bilder der untersuchten Systeme. Alle Bilder entsprechen einer Größe von  $150 \times 150$  nm. Unter jedem Bild ist die Inselumfangverteilung abgebildet. Die Bedeckung entspricht: (1) 0.035 ML, (2) 0.091 ML, (3) 0.18 ML, (4) 0.23 ML [13]

### Ergebnisse

In Tab. 5.2 ist zusammengestellt, welche Geschwindigkeitskonstanten für das betrachtete System verwendet wurden.

Prozessgruppe	Satz 1 [in s <sup>-1</sup> ]	Satz 2 [in s <sup>-1</sup> ]	Satz 3 [in s <sup>-1</sup> ]
Adsorption auf Pd	10000.0	1000.0	0.1
Diffusion auf Pd	1.0	1.0	10.0
Diffusion von Pd auf Randplatz	50.0	50.0	10.0
Diffusion von Randplatz auf Au	100.0	100.0	10.0
Diffusion auf Au	100.0	100.0	1.0
Desorption von Au	0.00001	0.5	10.0

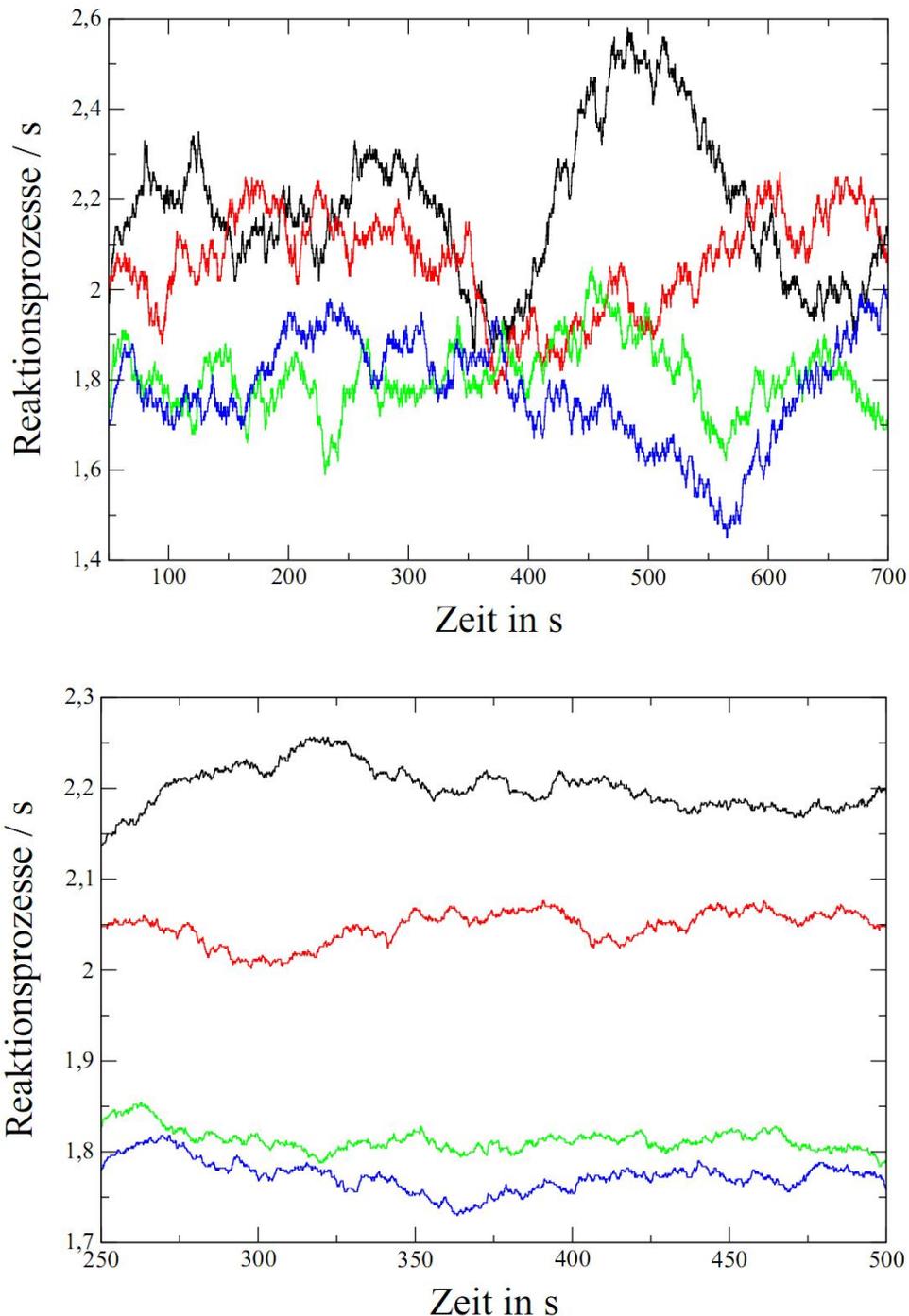
**Tabelle 5.2:** Übersicht über die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten.

Für Satz 1 wird ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Bedeckung festgestellt. Es wurden dafür Simulationen ausgehend von einer leeren Oberfläche über eine Systemzeit von 750 s durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Mittelung über die jeweils letzten und nächsten  $n$  Punkte erhalten. Abb. 5.10 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeiten der vier Modellsysteme für  $n = 10000$  bzw.  $n = 50000$ . Abb. 5.11 zeigt die jeweiligen Geschwindigkeiten normiert auf die Pd-Bedeckung der Goldoberfläche, auch für  $n = 10000$  bzw.  $n = 50000$ . In Abb. 5.12 ist die Wasserstoffbedeckung der Goldoberfläche sowie der Pd-Partikel während der Simulation zu sehen. Alle Systeme verhalten sich wie von Pandelov und Stimming beschrieben: Die Pd-Oberfläche füllt sich zunächst mit Wasserstoff. Es wird genügend Wasserstoff nachgeliefert, sodass die Pd-Partikel während der gesamten Zeit eine nahezu vollständige Bedeckung haben. Anschließend breitet sich die Diffusionsfront langsam über die gesamte Goldoberfläche aus, bis diese annähernd vollständig bedeckt ist.

Zur Analyse einer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Systemparametern wurden Simulationen einer Oberfläche von  $100 \times 100$  Punkten jeweils über eine Systemzeit von 1000 s simuliert. Dabei wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Bedeckung bei konstantem Inselradius und die Abhängigkeit vom Inselradius bei konstanter Bedeckung untersucht. Bei ersterem wurde der Inselradius auf 3.0 Zellen festgesetzt, die Bedeckung im Bereich zwischen 0.02 und 0.4 Monolagen variiert. Die zweite Analyse erfolgte bei einer konstanten Bedeckung von 0.15 Monolagen und einem Inselradius zwischen 2.0 und 6.5 Zellen. Es wurde eine leichte lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Bedeckung festgestellt, vom Inselradius ist die Geschwindigkeit annähernd unabhängig.

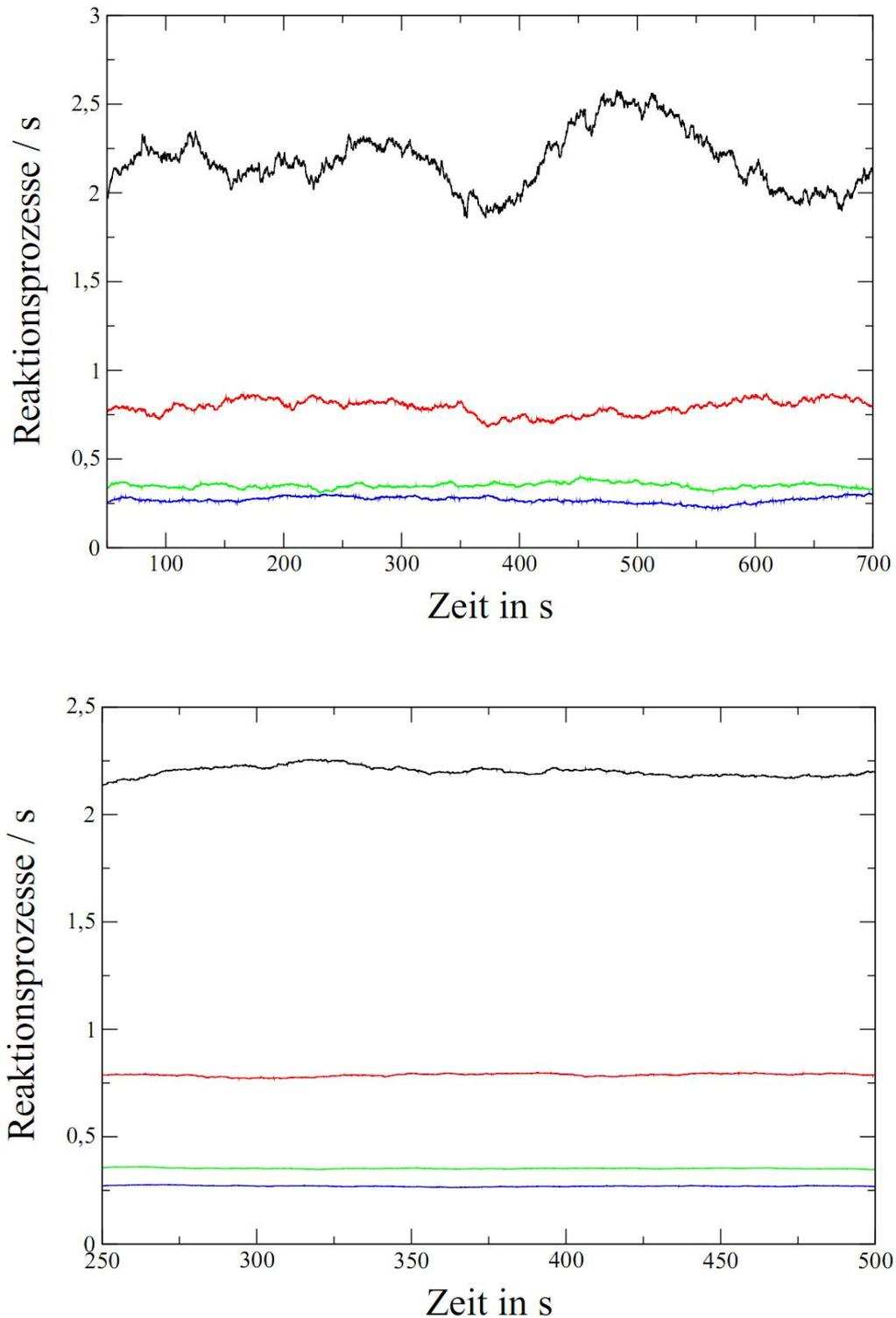
In Abb. 5.14 sind die Spillover-Bereiche (vgl. Kap. 3.3) von fünf Partikeln mit einem

Radius von 3.0 Zellen auf einer  $40 \times 40$  Punkte großen Oberfläche zu sehen. Interessant ist, dass zwar auf der gesamten Oberfläche Wasserstoff desorbiert, aber die Bereiche der einzelnen Inseln kaum überlappen, sondern schneisenförmig nebeneinander liegen.



**Abbildung 5.10:** Durch Mittelung über die nächsten und letzten  $n$  Punkte erhaltene Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Modellsysteme für Satz 1: STM-1 - schwarz, STM-2 - rot, STM-3 - grün, STM-4 - blau. *Oben:*  $n = 10000$ . *Unten:*  $n = 50000$ .

## 5 Simulationen



**Abbildung 5.11:** Durch Mittelung über die nächsten und letzten  $n$  Punkte und auf die Pd-Fläche normierte erhaltene Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Modellsysteme für Satz 1: STM-1 - schwarz, STM-2 - rot, STM-3 - grün, STM-4 - blau. *Oben:*  $n = 10000$ . *Unten:*  $n = 50000$ .

Um den Einfluss überlappender Spillover-Bereiche auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden für Satz 2 Simulationen über eine Zeit von 100 s für zwei Partikel auf einer  $100 \times 100$  Punkte großen Oberfläche durchgeführt: Einmal mit überlappenden und einmal mit nicht überlappenden Spillover-Bereichen. Das Ergebnis ist in Abb. 5.16 zu sehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt beträchtlich bei großer Überlappung der zwei im Vergleich zu Abb. 5.14 recht kleinen Spillover-Bereiche. Zusätzlich wurden auch hier Simulationen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Bedeckung und dem Inselradius durchgeführt - analog zu denen für Satz 1 (s. oben). In beiden Fällen zeigt sich eine quadratische Abhängigkeit.

### Diskussion

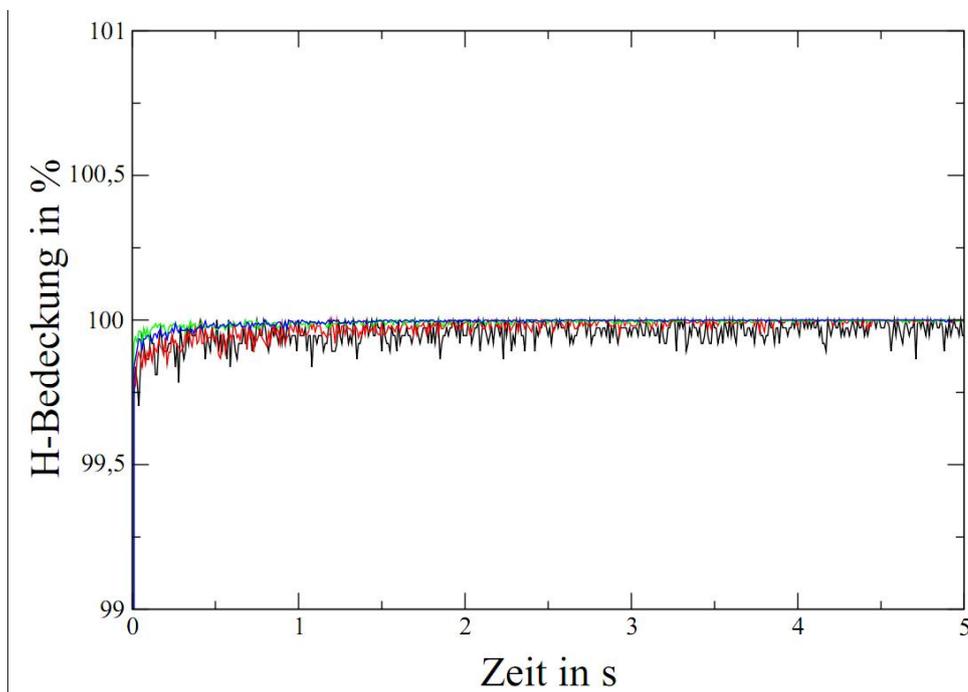
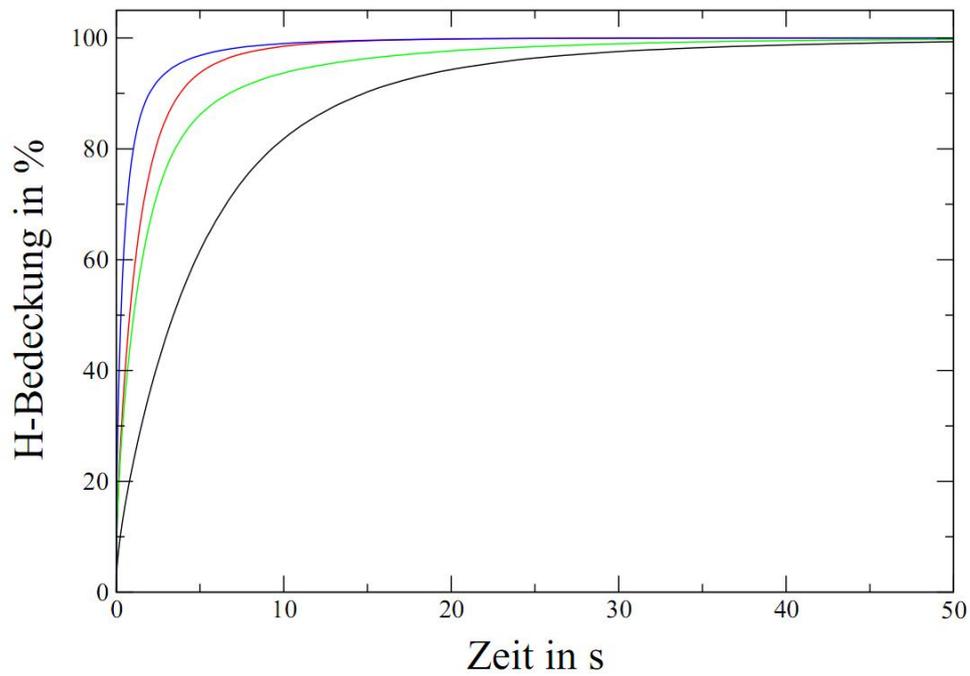
Satz 1 (vgl. Tab. 5.2) führt zwar dazu, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems mit sinkender Bedeckung zunimmt, allerdings stimmen die hier erhaltenen Ergebnisse weder in der Größenordnung noch im Verhältnis mit den experimentellen Ergebnissen überein: Stimming und Pandelov [13] stellten eine Verstärkung der Reaktionsgeschwindigkeit (zwischen 0.035 und 0.23 Monolagen) um bis zu eine Größenordnung fest, hier wurde lediglich eine Erhöhung um 20% ermittelt. Die Berechnung der Geschwindigkeit auf die Pd-Fläche verstärkt zwar den Effekt auf eine Größenordnung, aber auch hier findet sich keine Übereinstimmung mit dem Experiment (zwei Größenordnungen). Das wird vor allem daran liegen, dass die Geschwindigkeitskonstanten bis zum äußersten variiert wurden, um den gewünschten Trend zu erhalten, sie physikalisch aber nur noch in geringem Maße sinnvoll sind. Dies hat sich allerdings ohne Anhaltspunkt für die Geschwindigkeitskonstanten auch als äußerst schwierig herausgestellt. Bei solch niedrigen Desorptionsgeschwindigkeiten, wie sie für diese Simulationen verwendet wurden, ist auch der Fehler groß, da der ganze Mechanismus auf Zufallszahlen beruht und schon eine Desorption pro s mehr oder weniger einen Fehler von 40 - 200% ausmachen kann, wenn insgesamt nur zwischen 0.5 und 2.5 Desorptionen pro s ablaufen.

Es folgt nun eine ausführliche Diskussion der Abhängigkeit der Systemeigenschaften von den Systemparametern. Den Einfluss einzelner Systemparameter dabei herauszustellen ist allerdings schwierig, da die Systemeigenschaften aus dem Zusammenspiel aller Parameter entstehen.

Wichtig für die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine hohe Geschwindigkeit der einzelnen Desorptionsprozesse. Allerdings ist ebenso relevant, dass genügend Wasserstoff nachgeliefert und schnell genug verteilt wird, weshalb die Adsorptions- und Diffusionsgeschwindigkeiten nicht unverhältnismäßig klein sein dürfen.

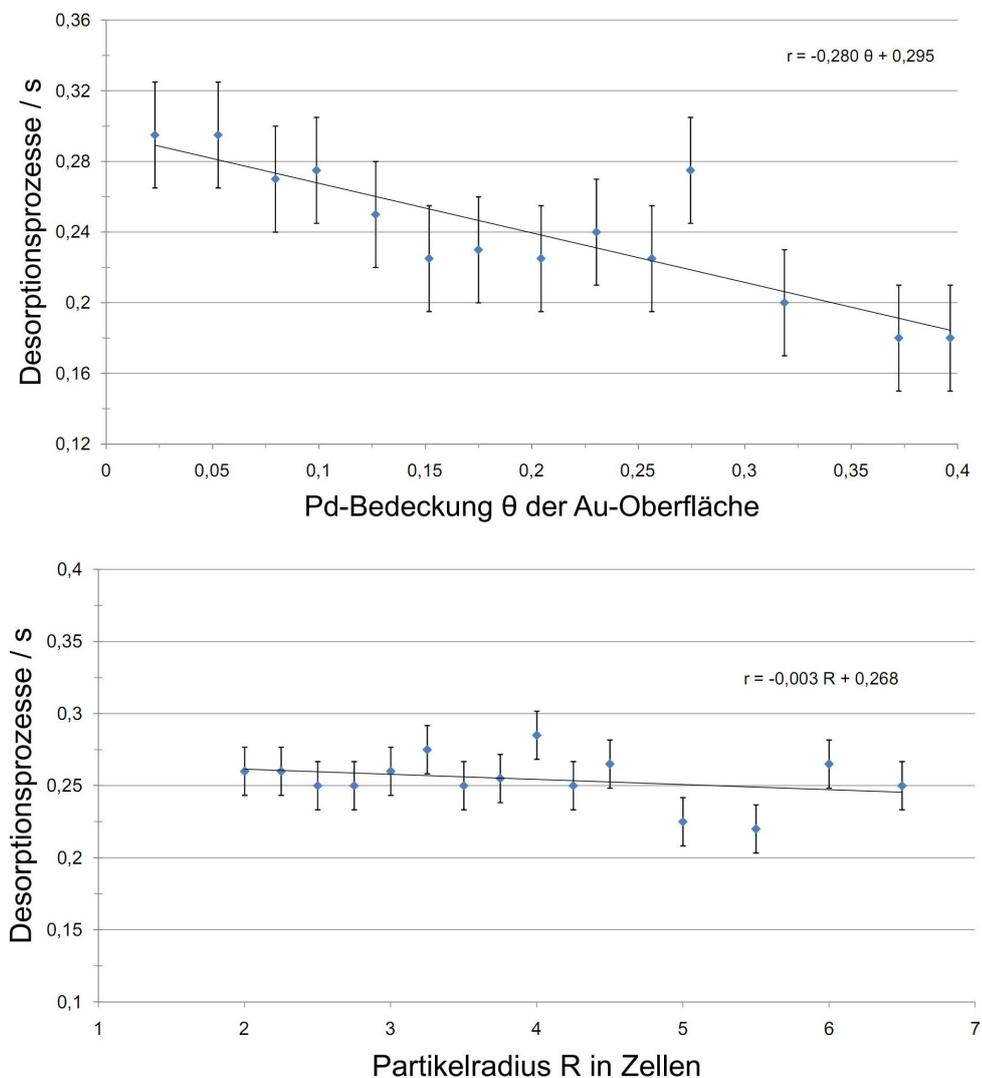
## 5 Simulationen

---



**Abbildung 5.12:** Wasserstoffbedeckung der verschiedenen Modellsysteme während der Simulation: STM-1 - schwarz, STM-2 - rot, STM-3 - grün, STM-4 - blau. *Ober:* Auf der Goldoberfläche. *Unten:* Auf den Pd-Partikeln

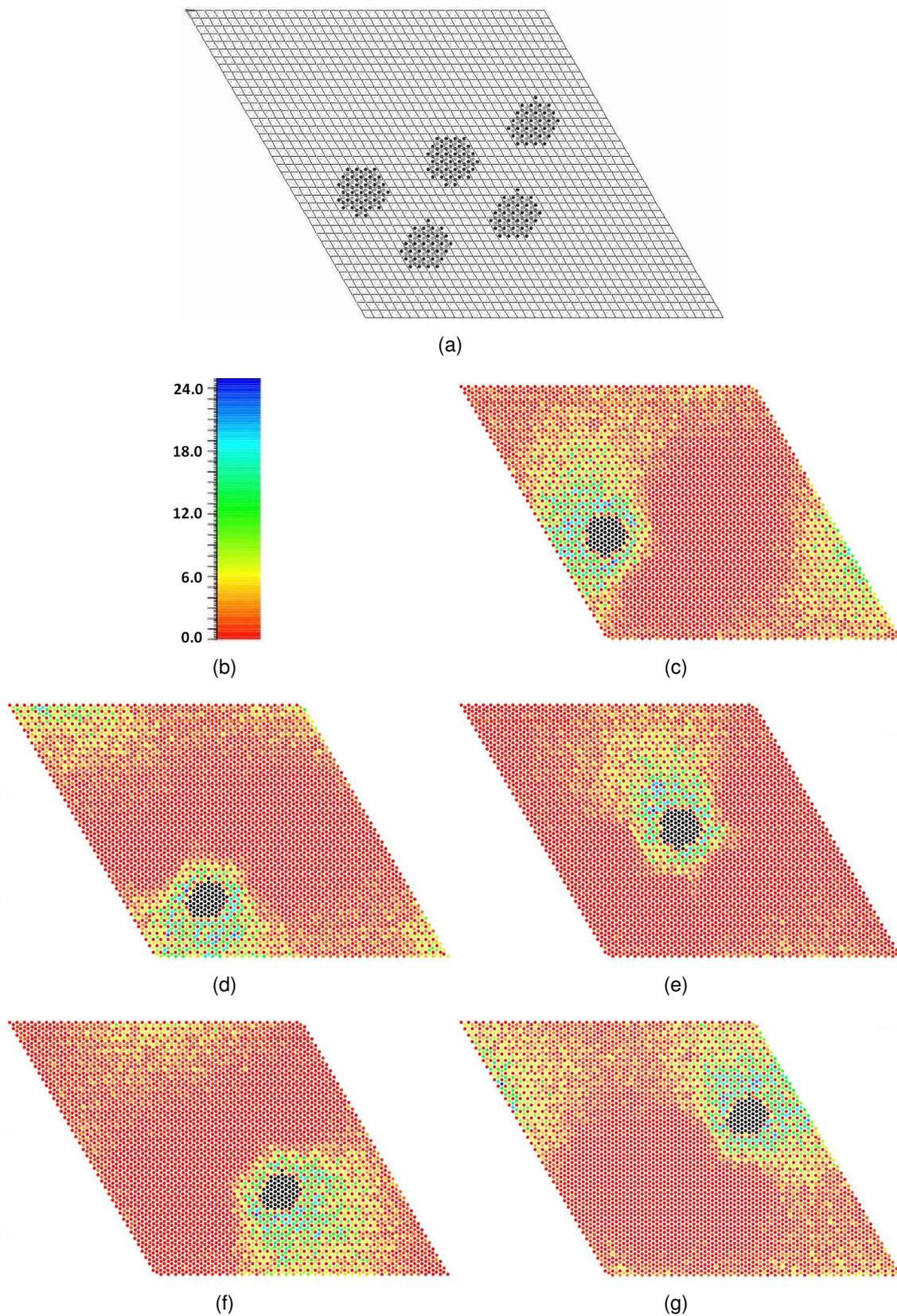
Sind die Desorptionsgeschwindigkeiten hoch und die der Adsorption bei schneller Diffusion niedrig, so wird die Adsorptionsgeschwindigkeit der begrenzende Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit sein, da trotz schneller Verteilung und schneller Desorption die Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche zu gering ist, um eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Ist die Adsorption schnell, die Diffusion auf dem Partikel und über die Partikelkanten hinweg jedoch sehr langsam, erreicht nicht genügend Wasserstoff die Goldoberfläche und die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Diffusion begrenzt. Lässt man allerdings, wie es im realen System der Fall ist, Wasserstoffdesorption auf dem Partikel zu, sollte der Effekt einer Diffusionsbegrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit kleiner sein. Sind Adsorption und Diffusion beide schnell, so sind allein die Desorptionsgeschwindigkeiten ausschlaggebend: Sind sie hoch, ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit groß und umgekehrt.



**Abbildung 5.13:** Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Modellsystemparametern (Satz 1). *Oben:* Bedeckungsabhängigkeit. *Unten:* Inselradiusabhängigkeit.

## 5 Simulationen

---



**Abbildung 5.14:** (a) Beispielsystem für die Spillover-Bereiche einzelner Inseln (Satz 1). (b) Skala (Anzahl der Desorptionsprozesse während der Simulation am jeweiligen Gitterplatz). (c)-(g) Spillover-Bereiche für die fünf Inseln aus (a). Es sei hier noch einmal auf die Verwendung periodischer Randbedingungen hingewiesen.

Die Wasserstoffbedeckung des Systems hängt ebenso vom Zusammenspiel aller Prozesse ab. Bei hoher Adsorptionsgeschwindigkeit und langsamer Diffusion weisen die Pd-Partikel eine hohe Bedeckung<sup>9</sup> auf, die Goldoberfläche hingegen eine niedrige. Je schneller die Diffusionen über die Partikelkanten hinweg und auf der Goldoberfläche im Vergleich zur Desorption sind, desto höher ist die Gleichgewichtsbedeckung der Goldoberfläche. Je höher die Adsorptionsgeschwindigkeiten sind, desto schneller kann eine vollständige Bedeckung eintreten; bei niedrigen Adsorptionsgeschwindigkeiten wird nur bei ebenfalls niedrigen Desorptionsgeschwindigkeiten auf lange Sicht eine vollständige Bedeckung erreicht. Die Zeit bis sich die Gleichgewichtsbedeckung eingestellt hat, hängt dabei zum einen von der Pd-Bedeckung des Systems ab - bei höherer Pd-Bedeckung kann mehr Wasserstoff adsorbieren und dadurch wird dieser schneller verteilt. Allerdings wird dies zum anderen noch von der Anzahl an Pd-Partikeln überkompensiert, da bei einer größeren Anzahl mehr „Zulieferer“ vorhanden sind (vgl. Abb. 5.12 oben, die Pd-Bedeckung steigt von STM-1 hin zu STM-4, allerdings ist die Anzahl der Inseln bei STM-2 und STM-4 jeweils sehr viel höher, für Parameter siehe auch Tab. 5.1). Die Bedeckung ist aber für die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Aktivität des Systems nur bedingt von Bedeutung. Im Fall von Satz 1, bei dem sehr hohe Adsorptionsgeschwindigkeiten, schnelle Diffusion und sehr langsame Desorption aufeinandertreffen, entsteht sehr schnell eine vollständige Bedeckung der gesamten Oberfläche (sowohl Au als auch Pd) durch Wasserstoff. Je höher die Bedeckung ist, desto weniger Diffusions- und Adsorptionsprozesse sind möglich und umso wahrscheinlicher wird im Vergleich dazu eine Desorption. Deshalb wurde für dieses System eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Pd-Bedeckung der Goldoberfläche festgestellt (Abb. 5.13 oben). Bei der eben eingeführten Situation - einer vollständig mit Wasserstoff bedeckten Goldoberfläche - ist rein stochastisch eine Desorption wahrscheinlicher, wenn eben jene (bedeckte) Fläche größer ist, da so mehr Möglichkeiten für eine Wasserstoffdesorption zur Verfügung stehen. Dies ist bei einer geringeren Pd-Bedeckung der Goldoberfläche der Fall. Daher ist nachvollziehbar, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, wie in Abb. 5.10 und 5.11 zu sehen, mit sinkender Pd-Bedeckung zunimmt. Der Inselradius ist dabei vollkommen irrelevant, da sich die Goldoberfläche auf jeden Fall vollständig füllt und dann nur die Pd-freie Fläche relevant ist und nicht die Größe der Pd-Partikel (Abb. 5.13 unten). Dies lässt sich durch die Bestimmung von Spillover-Bereichen untermauern. In Abb. 5.14 ist zu sehen, dass - selbst bei spärlicher Pd-Bedeckung - auf der gesamten Goldoberfläche

---

<sup>9</sup>Bedeckung wird synonym für Wasserstoffbedeckung verwendet, Pd-Bedeckung wird immer als solche spezifiziert.

## 5 Simulationen

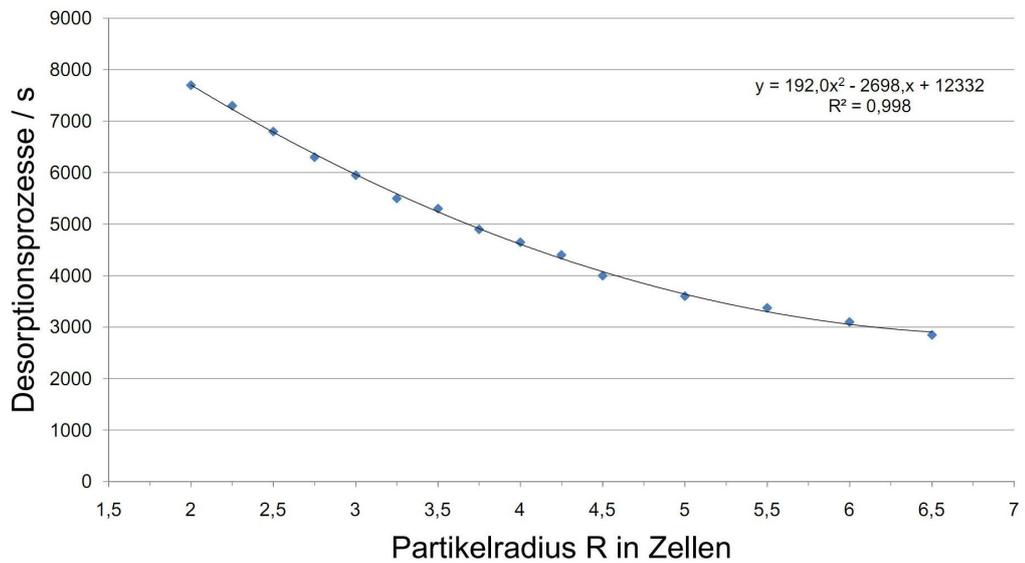
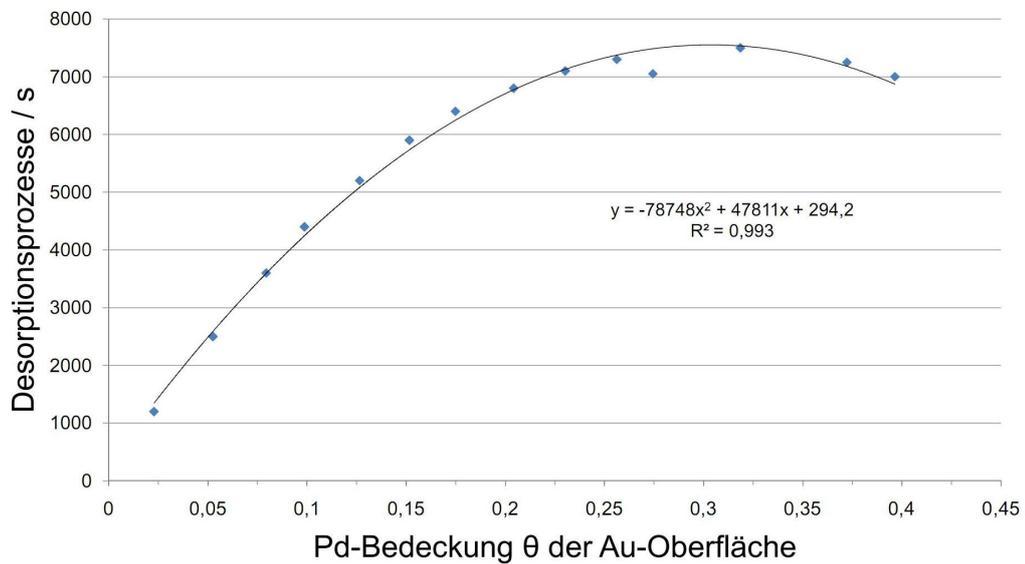
---

Wasserstoffdesorptionen stattfinden und nicht nur im unmittelbaren Umfeld der Partikel, wo sie allerdings gehäuft auftreten. Letzteres kann daran liegen, dass Leerstellen nicht schnell genug zur Neubesetzung zurück zu den Partikeln wandern können und dadurch Desorptionen in weiterer Entfernung der Partikel erschwert werden. Interessant dabei ist, dass nicht von jedem Partikel Wasserstoffatome überall auf der Goldoberfläche desorbieren, sondern die Partikel mehr oder weniger getrennte Bereiche derselben versorgen. Diese Bereiche liegen meist vom Mittelpunkt der fünf Partikel weggerichtet, da die Diffusion von einem Partikel ausgehend bevorzugt in die Richtung geht, die noch frei vom Wasserstoff der anderen Partikel ist.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Pd-Bedeckung und Inselradius für Satz 2 (vgl. Tab. 5.2), ist in beiden Fällen eine quadratische Abhängigkeit feststellbar. Bei konstantem Inselradius steigt die Geschwindigkeit zunächst mit steigender Pd-Bedeckung bis zu einem gewissen Punkt und sinkt dann wieder (Abb. 5.15 oben). Der Grund hierfür ist, dass zunächst mehr Inseln vorhanden sind, die Wasserstoff liefern und somit mehr Desorption vonstatten gehen kann. Ab einem gewissen Bedeckungsgrad liegt jedoch wieder eine Konkurrenz zwischen den verschiedenen Inseln vor, welche zu einem Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Bei konstanter Pd-Bedeckung sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Inselradius, d.h. mit sinkender Inselanzahl (Abb. 5.15 unten). Das ist in der sinkenden Anzahl von Wasserstoff-„Nachlieferern“ begründet.

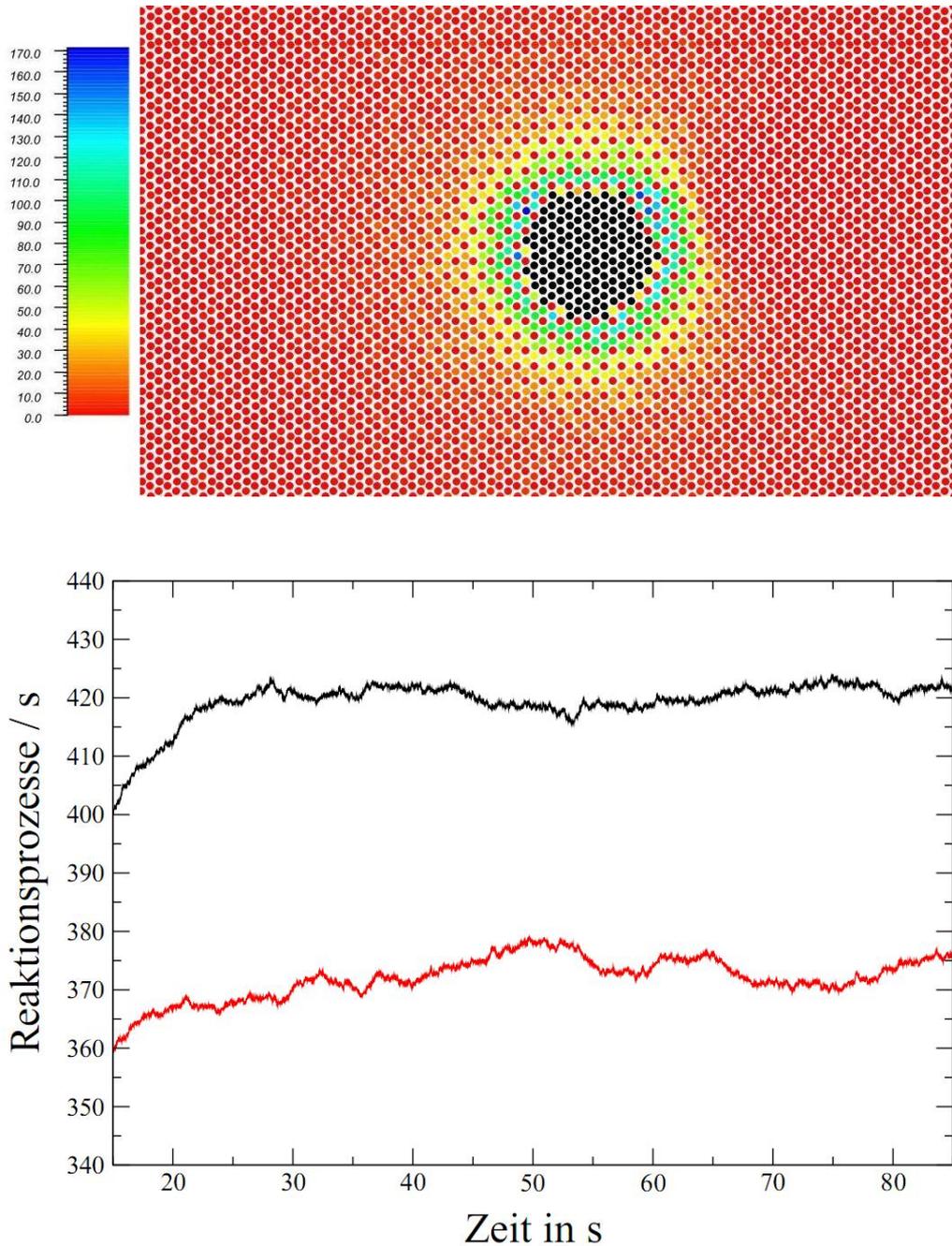
Dies steht im Einklang mit Abb. 5.16. Im oberen Teil ist dort ein Pd-Partikel mit seinem Spillover-Bereich zu sehen. Es wurden zwei Simulationen durchgeführt. Bei der ersten befinden sich zwei solcher Partikel weit entfernt auf einem Gitter (schwarze Kurve). Bei der zweiten sind sie so nah nebeneinander, dass die Wasserstoffatome, die von jedem Partikel herunter diffundieren, in der Mitte der beiden Partikel um die freien Plätze konkurrieren. Dies führt dazu, dass insgesamt weniger Wasserstoff von den beiden Partikel herunterdiffundiert und somit weniger Desorptionen möglich sind (rote Kurve).

Wenn sich insgesamt wenig Wasserstoff auf der Oberfläche befindet und somit die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Wasserstoffatome rekombinativ desorbieren, niedriger ist, kann es bei überlappenden Spillover-Bereichen sogar zu einem gegensätzlichen Effekt zu Beginn einer Simulation kommen. Die Wahrscheinlichkeit einer Desorption wird, bevor sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und genug Wasserstoff zur Verfügung steht, dadurch verstärkt, dass von zwei Partikeln in den gleichen Bereich Wasserstoff diffundiert. Dies führt zu einer anfänglichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei überlappenden Spillover-Bereichen (Satz 3, Abb. 5.17).

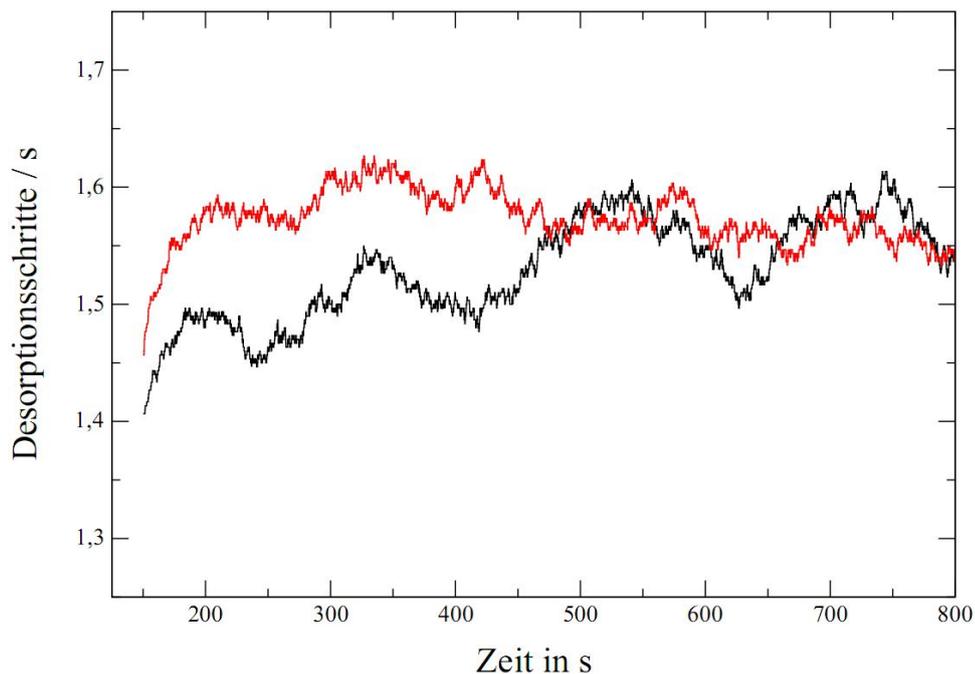


**Abbildung 5.15:** Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Modellsystemparametern (Satz 2). *Oben:* Bedeckungsabhängigkeit. *Unten:* Inselradiusabhängigkeit.

## 5 Simulationen



**Abbildung 5.16:** *Oben:* Spilloverzone eines Partikels für Satz 2. *Unten:* Reaktionsgeschwindigkeiten für ein System zweier solcher Partikel: einmal mit nicht überlappenden (schwarz), einmal mit überlappenden (rot) Spillover-Bereichen.



**Abbildung 5.17:** Reaktionsgeschwindigkeiten für zwei Nanopartikel mit nicht überlappenden (schwarz) und überlappenden (rot) Spillover-Bereichen für Satz 3.

## 5.2 Nanopartikel mit Reverse Spillover-Effekt

### Modellierung

Der Aufbau des Gitters und der Nanopartikel ist identisch mit dem in Kap. 5.1 vorgestellten. Dem Modell liegt folgender Mechanismus zugrunde:

CO-Moleküle können auf der Oberfläche des Trägermaterials adsorbieren und wieder von ihr desorbieren. Die Diffusion auf den Partikel erfolgt teilweise über *top*-Plätze (vgl. Kap. 5.1). Sauerstoff adsorbiert direkt auf den Partikeln und reagiert mit CO zu CO<sub>2</sub>. Durch die CO-Desorption von der Pd-Oberfläche steht CO ein weiterer „Ausweg“ aus dem System zur Verfügung, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Vergiftung verringert wird. Auch hier findet wieder eine Gruppierung der Prozesse statt: Adsorption von O<sub>2</sub> auf Pd, Adsorption von CO auf dem Träger, Desorption von CO vom Träger, Diffusion von CO auf dem Träger, Diffusion von CO auf Randplätze und von diesen auf die Partikeloberfläche, Diffusion von CO und O auf den Partikeln, reaktive Desorption von CO<sub>2</sub> und Desorption von CO vom Partikel. Für jede Gruppe wurde eine Konstante der Form 1.0 s<sup>-1</sup> gewählt. Es ergeben sich 80 Prozesse, die in Abb. 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 und 5.22 vorgestellt werden. Auch hier wird davon ausgegangen, dass die Diffusion vom Trägermaterial auf den Partikel irreversibel verläuft.

## 5 Simulationen

Es wurde ein System mit zwei Partikeln mit einem Radius von 5.0 Zellen auf einer Oberfläche von  $50 \times 50$  Punkten verwendet. Als Abstand zum Rand wurden 5.0 Zellen vorgegeben, der Abstand zwischen den Partikeln betrug 25.0 Zellen bei großem und 1.0 Zellen bei kleinem Abstand.

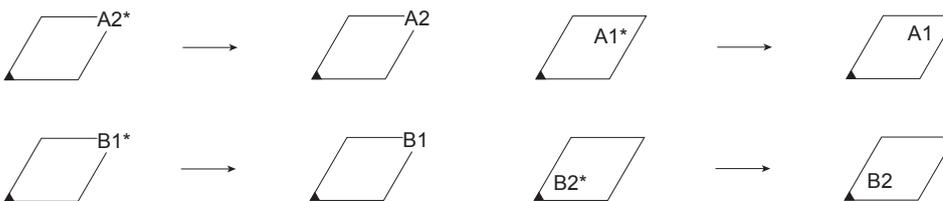
### *Adsorptionen von CO auf dem Trägermaterial*



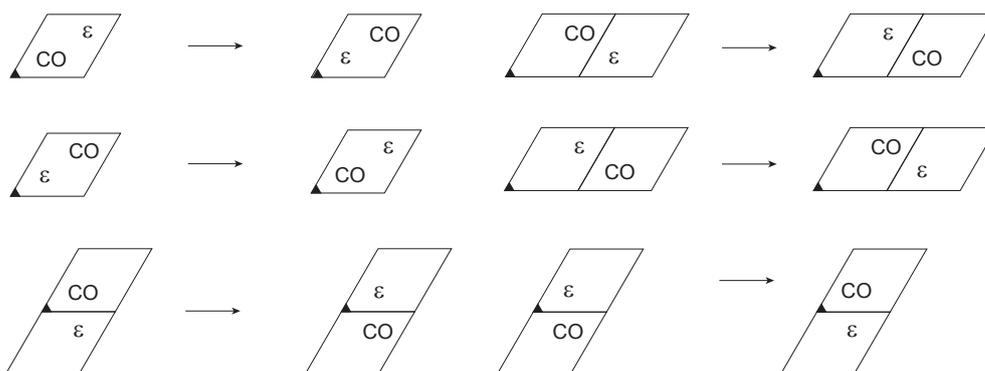
### *Desorptionen von CO vom Trägermaterial*



### *Desorptionen von CO von der Pd-Oberfläche*

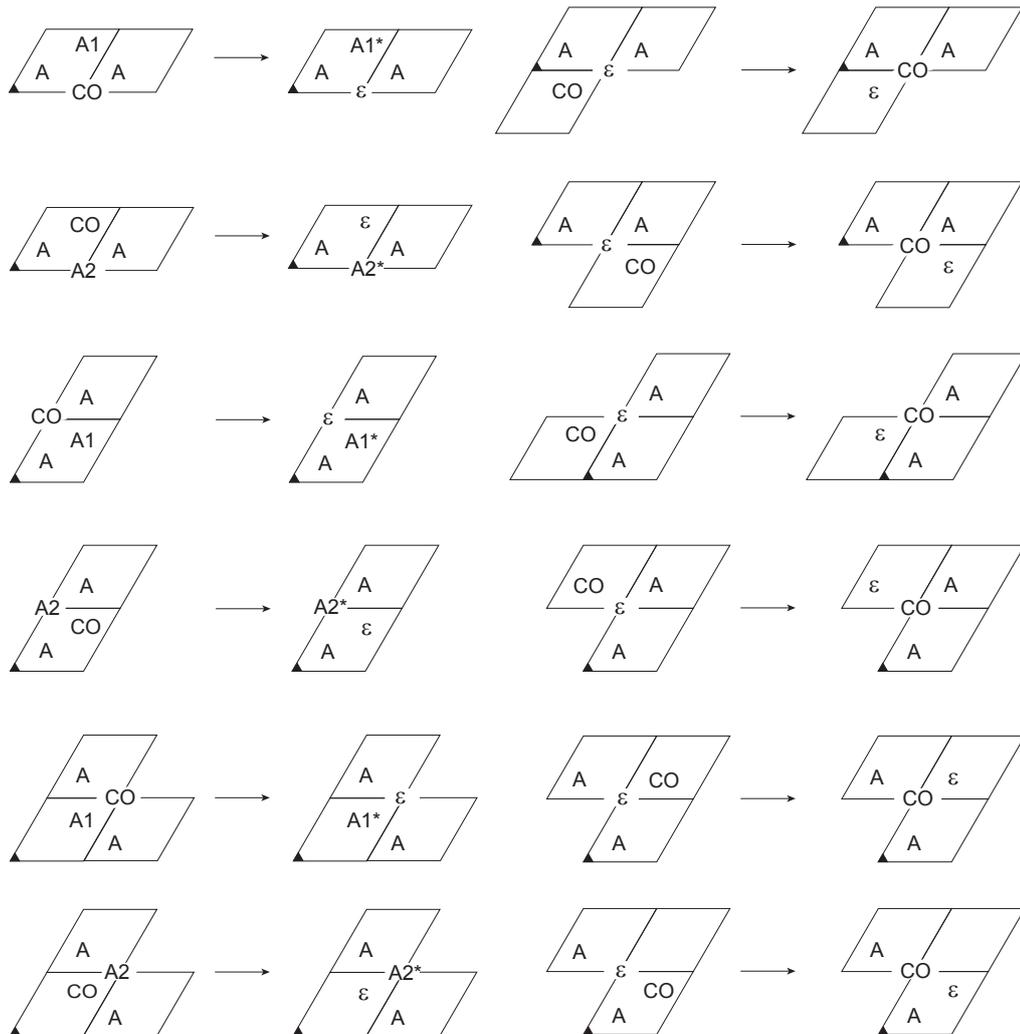


### *Diffusionen auf Au*



**Abbildung 5.18:** Edukt- und Produktmuster für die Adsorptionsprozesse von CO auf dem Trägermaterial, die Desorptionsprozesse von CO von der Trägeroberfläche und von der Pd-Oberfläche und die Diffusionsprozesse von CO auf der Trägeroberfläche. Dabei steht  $\epsilon$  für einen leeren Gitterplatz auf der Trägeroberfläche, CO für ein auf der Trägeroberfläche adsorbiertes CO-Molekül und A1(B1) bzw. A2(B2) für das *fcc*- bzw. *hcp-hollow* auf PdA(PdB)-Partikeln. Ein \* kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes CO-Molekül.

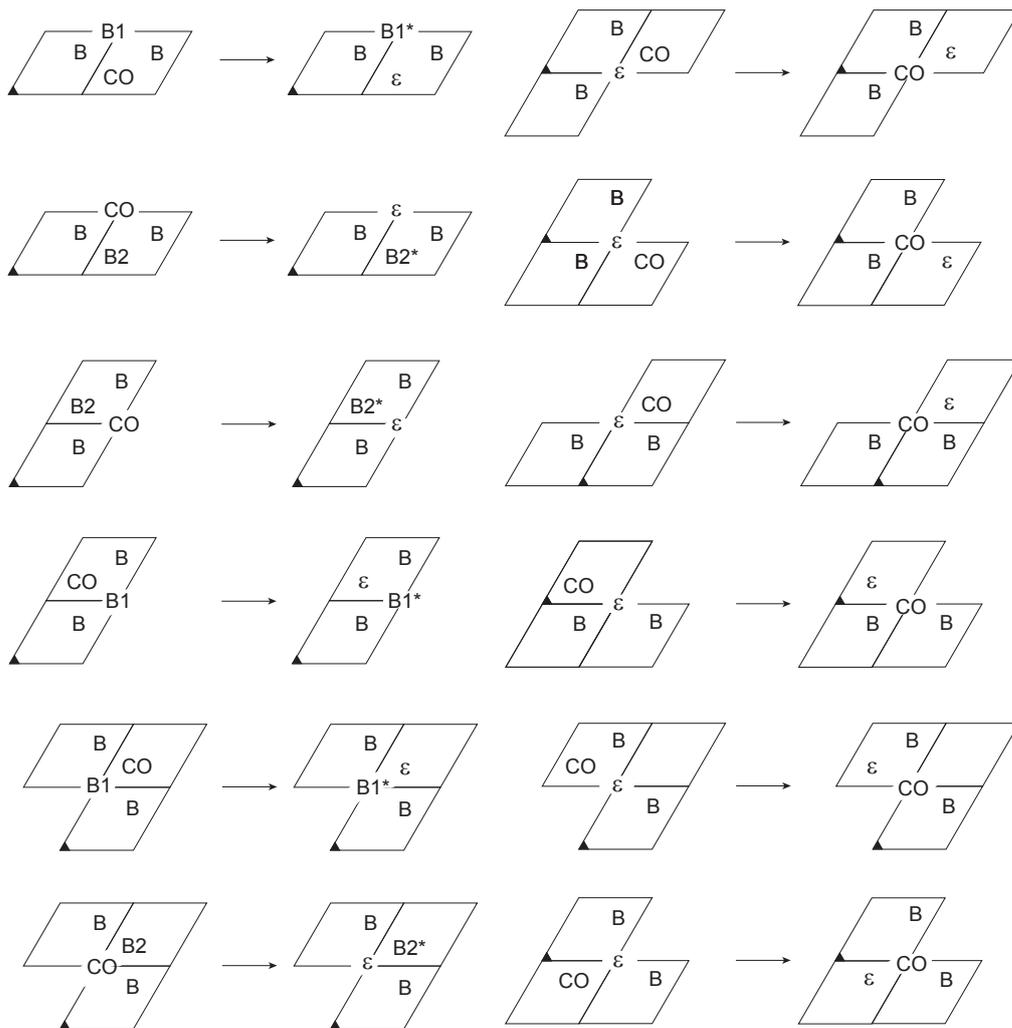
*Diffusionen von PdA über Randplätze auf die Goldoberfläche*



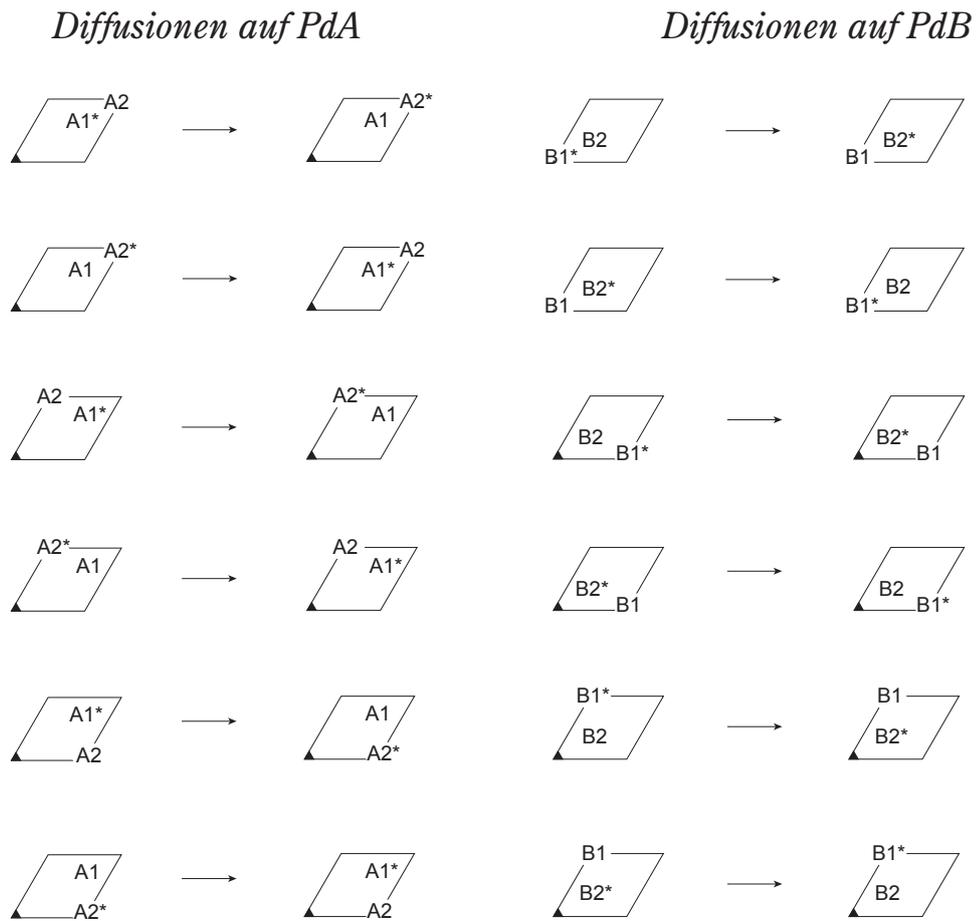
**Abbildung 5.19:** Edukt- und Produktmuster der Diffusionsprozesse vom Trägermaterial auf Randplätze und von diesen auf die Pd-Partikel. Dabei steht  $\epsilon$  für einen leeren Gitterplatz auf der Trägeroberfläche, CO für ein auf der Trägeroberfläche adsorbiertes CO-Molekül, A1 bzw. A2 für das *fcc*- bzw. *hcp*-hollow auf PdA-Partikeln und A für PdA-Atome. Ein \* kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes CO-Molekül.

## 5 Simulationen

### *Diffusionen über Randplätze auf die PdB-Oberfläche*

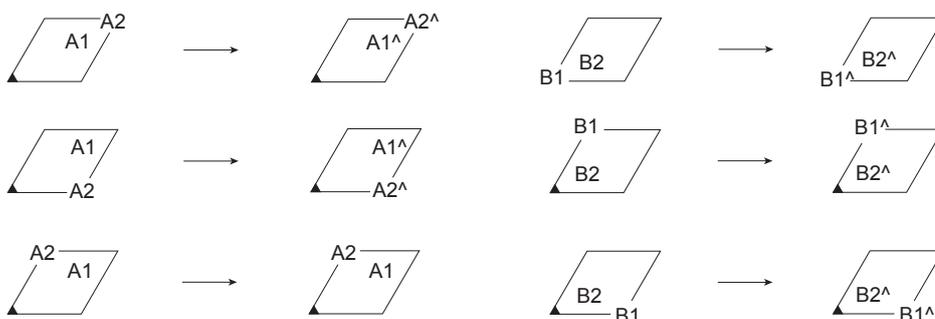


**Abbildung 5.20:** Edukt- und Produktmuster der Diffusionsprozesse vom Trägermaterial auf Randplätze und von diesen auf die Pd-Partikel. Dabei steht  $\epsilon$  für einen leeren Gitterplatz auf der Trägeroberfläche, CO für ein auf der Trägeroberfläche adsorbiertes CO-Molekül, B1 bzw. B2 für das *fcc*- bzw. *hcp*-hollow auf PdB-Partikeln und B für PdB-Atome. Ein \* kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes CO-Molekül.

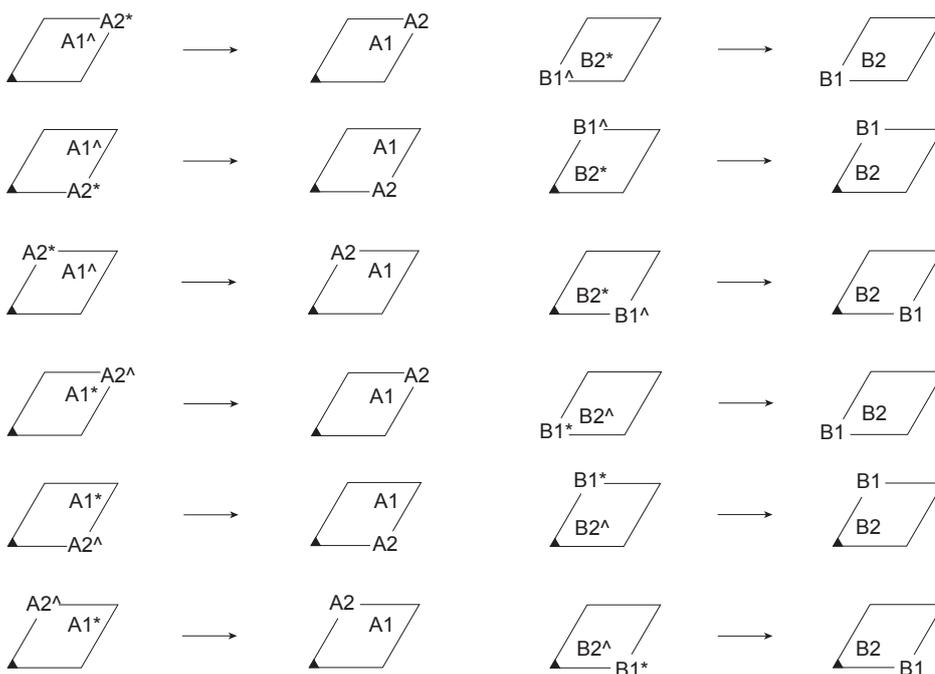


**Abbildung 5.21:** Edukt- und Produktmuster für die Diffusionsprozesse von CO und O auf der Pd-Oberfläche. Dabei steht A1(B1) bzw. A2(B2) für das *fcc*- bzw. *hcp-hollow* auf PdA(PdB)-Partikeln. Ein \* kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes CO-Molekül bzw. O-Atom, da die Prozesse für die beiden Adsorbate identisch sind.

*Adsorptionen von O<sub>2</sub> auf der Pd-Oberfläche*



*Reaktionen zu CO<sub>2</sub>*



**Abbildung 5.22:** Edukt- und Produktmuster für die Adsorptionsprozesse von O auf der Pd-Oberfläche und die Reaktionen zu CO<sub>2</sub>. Dabei steht A1(B1) bzw. A2(B2) für das *fcc*- bzw. *hcp-hollow* auf PdA(PdB)-Partikeln. Ein \* bzw. ein ^ kennzeichnet ein auf einem *hollow* adsorbiertes CO-Molekül bzw. O-Atom.

## Ergebnisse

Zur Untersuchung des Systems wurden zwei verschiedene Simulationen durchgeführt. Eine Übersicht über die Systemparameter findet sich in Tab. 5.3.

Parameter	Satz 1	Satz 2
Adsorption auf dem Träger (CO)	0.1	0.1
Desorption vom Träger (CO)	-	0.01
Diffusion auf dem Träger (CO)	100.0	100.0
Diffusion vom Träger auf den Partikel (CO)	10000.0	10000.0
Desorption vom Partikel (CO)	1.0 E-10	10.0
Adsorption auf dem Partikel (O)	1.0	1.0
Diffusion auf dem Partikel (CO & O)	1000.0	1000.0
Reaktive Desorption vom Partikel (CO & O)	10.0	10.0
Simulationsschritte	50.0 E+06	500.0 E+06
Mittelung über $n$ Schritte	100	4000

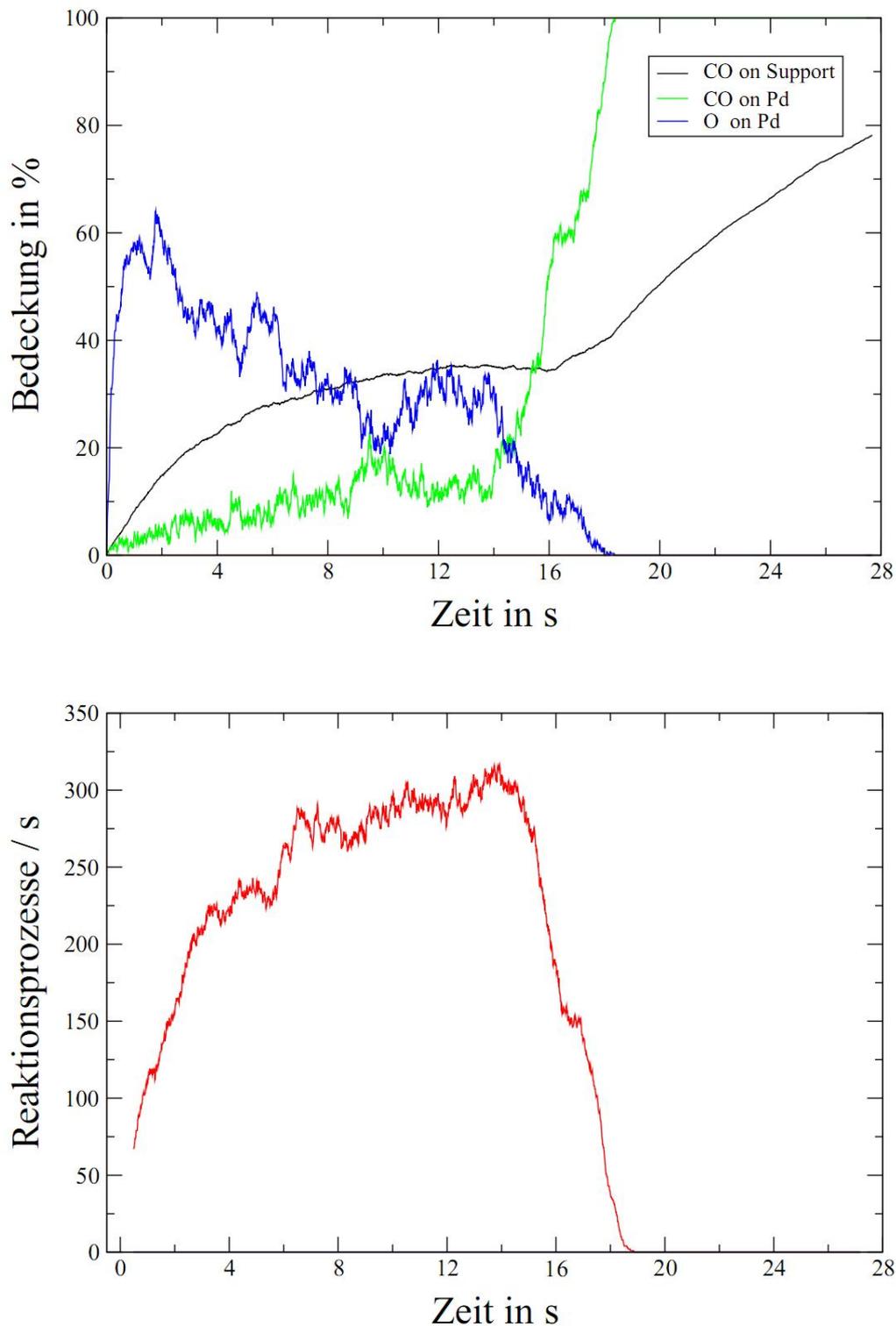
**Tabelle 5.3:** Übersicht über die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten (in  $s^{-1}$ ), die Anzahl der Schritte und die Art der Mittelung.

In Abb. 5.23 sind für Satz 1 der zeitliche Verlauf der Bedeckung der Oberfläche mit CO und O sowie die durch Mittelung erhaltene Reaktionsgeschwindigkeit zu sehen. Nach weniger als 20 s findet bereits eine Vergiftung des Katalysators statt, die Pd-Oberfläche ist vollständig mit CO bedeckt und es kann kein  $O_2$  mehr adsorbieren. Bei Satz 2 stellt sich eine Gleichgewichtsbedeckung der Oberfläche ein und die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht nach 40 s ein im Mittel konstantes Level. Man kann deutlich erkennen, dass die Geschwindigkeit bei niedrigerem Partikelabstand sinkt (vgl. Abb. 5.24 oben). Im unteren Teil von Abb. 5.24 ist die *Collection-Zone* eines der beiden Partikel aus der Simulation für großen Partikelabstand zu sehen.

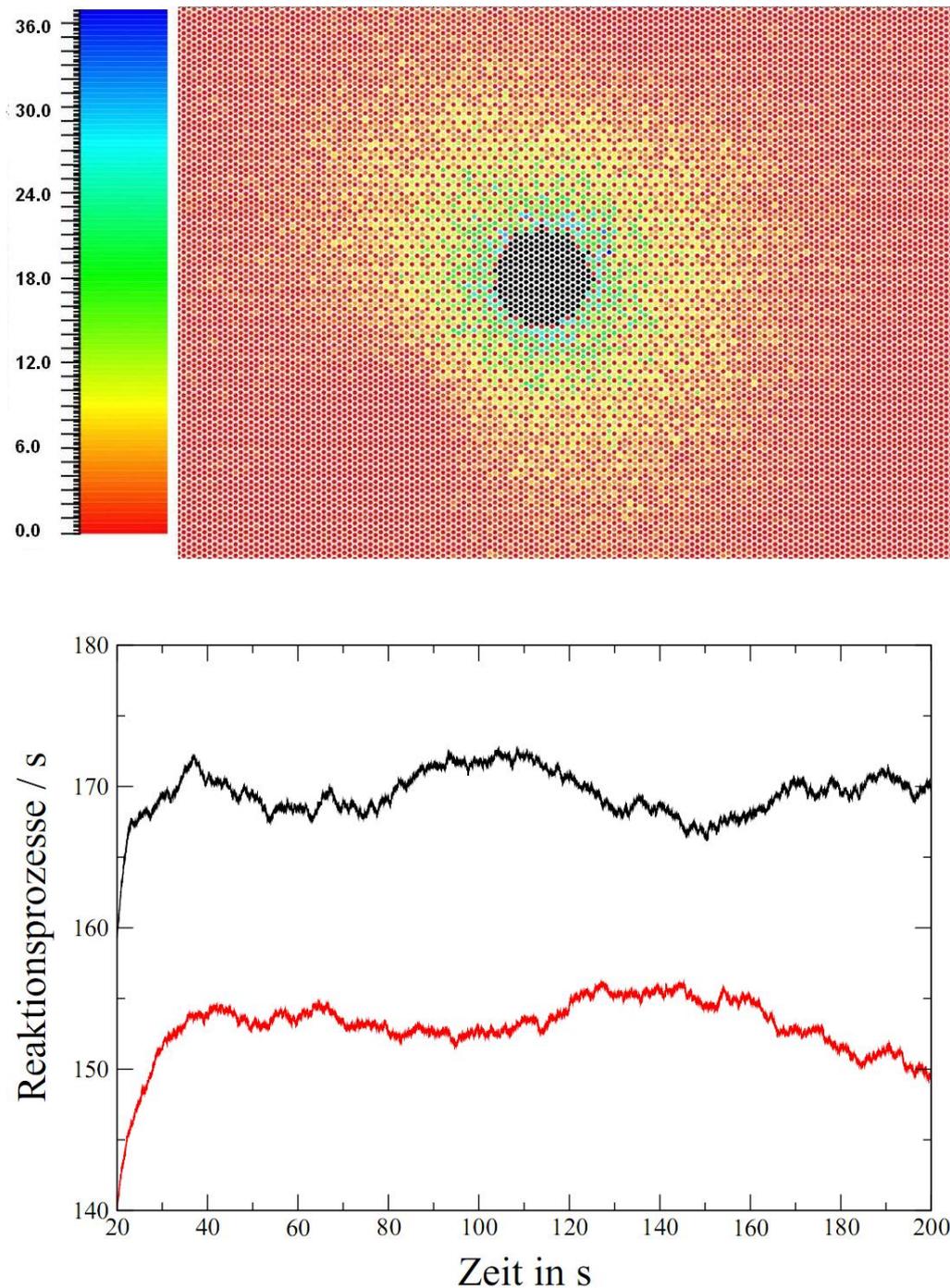
## Diskussion

Wie in Abb. 5.23 zu sehen, tritt sehr schnell eine Vergiftung der Katalysatoroberfläche ein. Der Grund hierfür ist, dass Sauerstoff molekular adsorbiert, also zwei nebeneinander liegende freie Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen müssen, was bei höherer Oberflächenbedeckung immer unwahrscheinlicher wird. Die Geschwindigkeiten müssen daher so abgestimmt werden, dass auf den Partikeln ein Gleichgewicht zwischen adsorbiertem CO und O entsteht. Beeinflusst wird dies durch ein Zusammenspiel aller Prozesse. Je stärker die Oberfläche mit CO bedeckt ist, desto mehr kann auch auf die Partikel diffundieren. Ausschlaggebend hierfür sind Diffusionsgeschwindigkeiten auf der Trägeroberfläche und diejenigen für die Prozesse, die die Diffusion der CO-Moleküle vom Trägermaterial auf die Partikel darstellen.

## 5 Simulationen



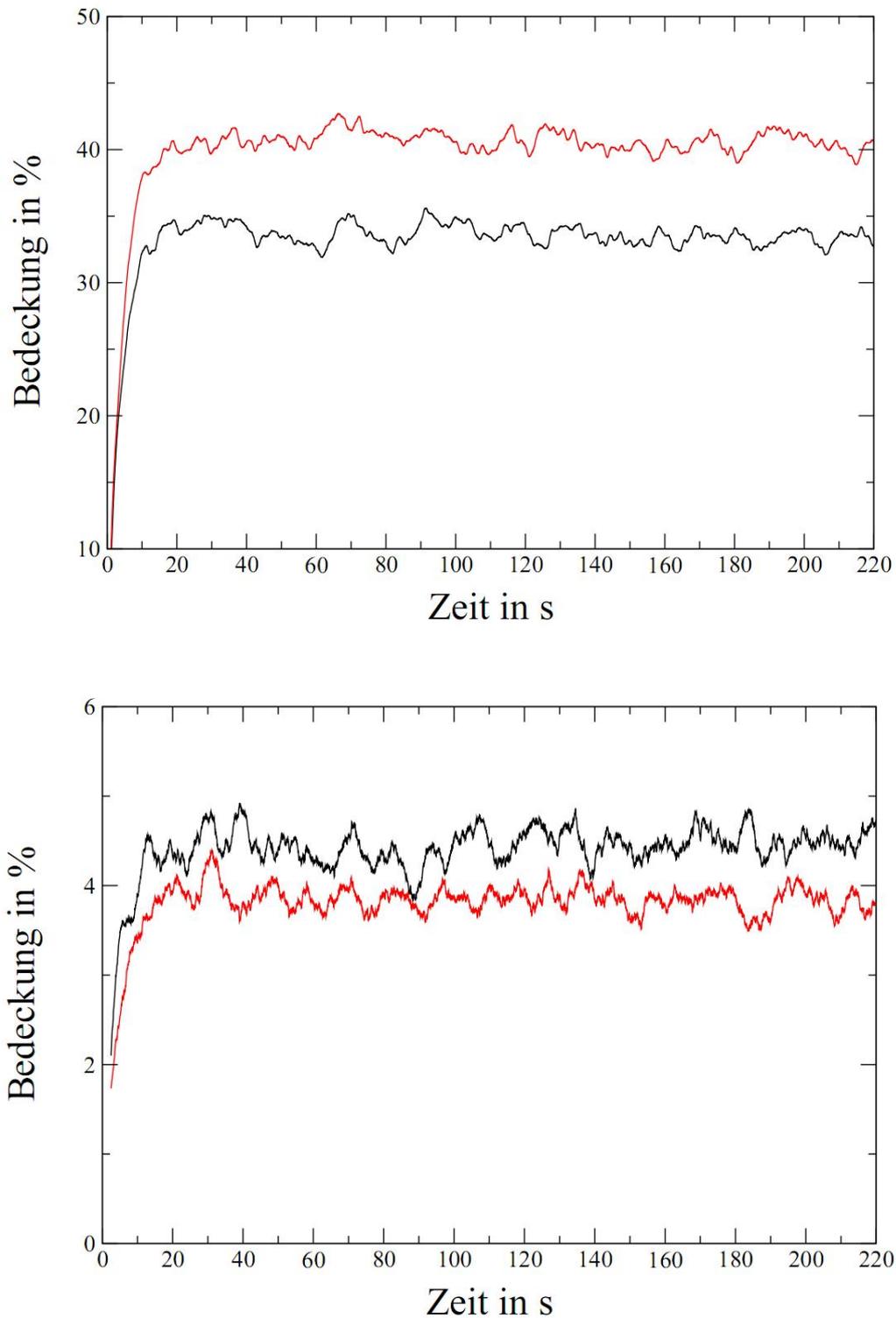
**Abbildung 5.23:** Ergebnisse für Satz 1 aus Tab. 5.3. *Oben:* Schwarz - Bedeckung der Trägeroberfläche durch CO, grün - Bedeckung der Pd-Oberfläche durch CO, blau - Bedeckung der Pd-Oberfläche durch O. *Unten:* Durch Mittelung über die letzten und nächsten 100 Schritte erhaltene Reaktionsgeschwindigkeit.



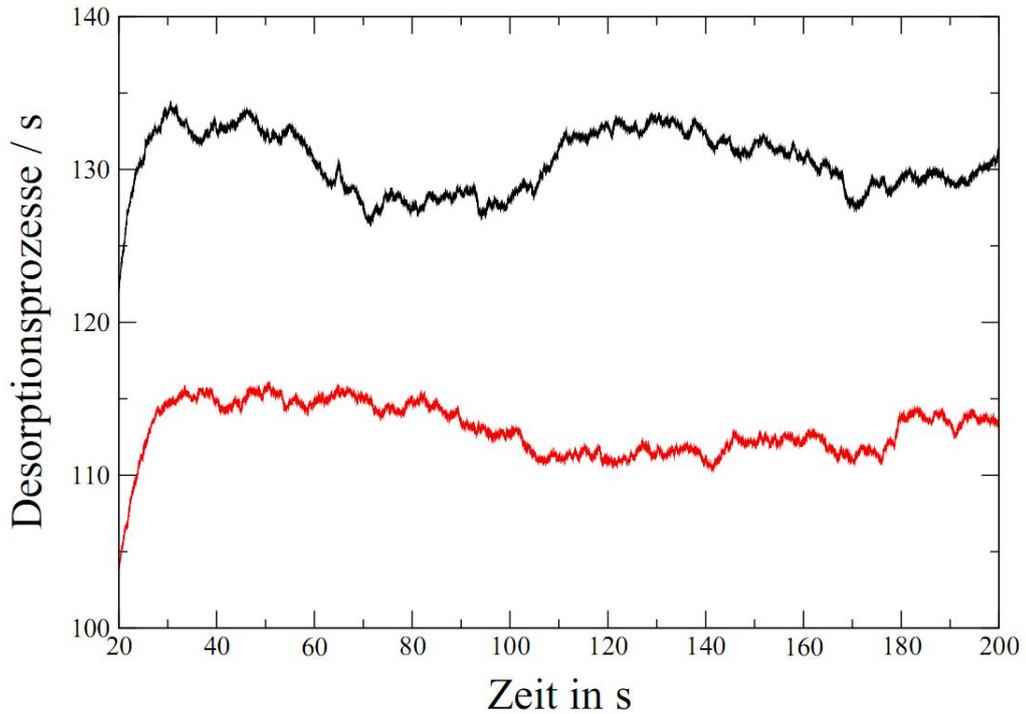
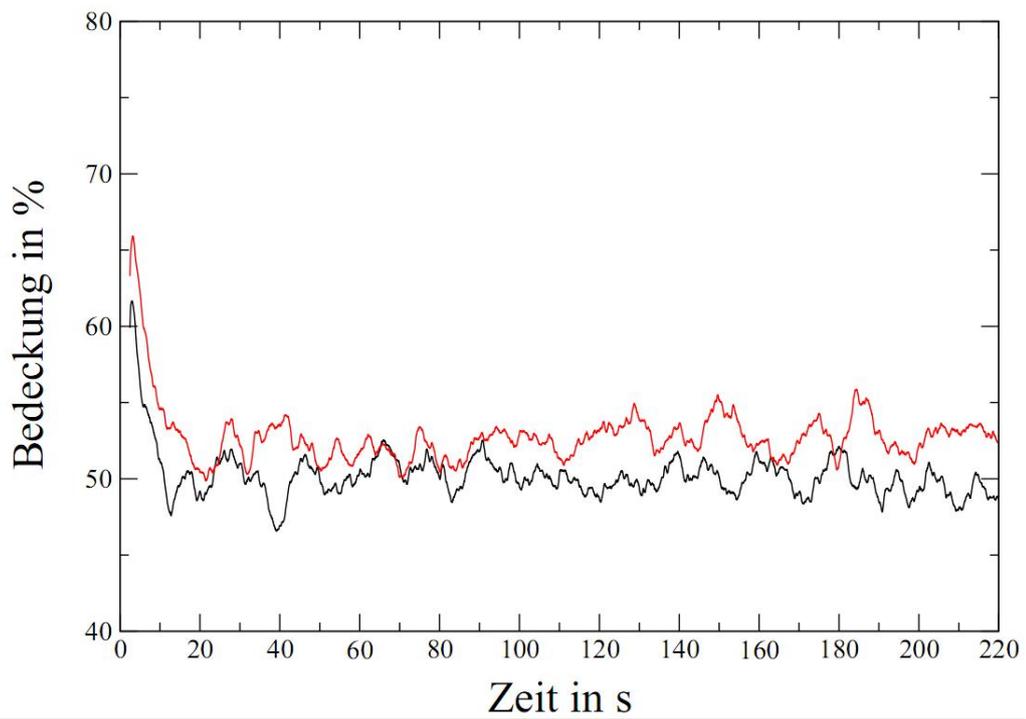
**Abbildung 5.24:** *Oben:* Reaktionsgeschwindigkeit bei Mittelung über die letzten und nächsten 4000 Schritte; für Satz 2 aus Tab. 5.3 und zwei Partikel mit großem (schwarz) bzw. kleinem (rot) Abstand. *Unten:* *Collection-Zone* für einen der untersuchten Partikel bei großem Partikelabstand (Satz 2, Tab. 5.3).

## 5 Simulationen

---



**Abbildung 5.25:** *Oben:* CO-Bedeckung der Trägeroberfläche. *Unten:* CO-Bedeckung der Pd-Oberfläche. Für Satz 2 aus Tab. 5.3 und zwei Partikel mit großem (schwarz) bzw. kleinem (rot) Abstand.



**Abbildung 5.26:** *Oben:* O-Bedeckung der Pd-Oberfläche. *Unten:* CO-Desorptionsgeschwindigkeit für Satz 2 aus Tab. 5.3 und zwei Partikel mit großem (schwarz) bzw. kleinem (rot) Abstand.

## 5 Simulationen

---

Auch die CO-Desorption von der Pd-Oberfläche bewirkt eine bessere Einstellung eines Gleichgewichts, da sie einen anderen Weg für den „Abtransport“ des Kohlenmonooxid öffnet. Bestenfalls sollte die Gleichgewichtsbedeckung der Pd-Partikel durch O und CO gleich groß sein, da so ein optimaler Umsatz erzielt werden kann. Dafür müssen die Geschwindigkeiten der einzelnen Prozesse noch optimiert werden.

Bei der Simulation zweier Partikel (einmal mit großem und einmal mit kleinem Abstand) lässt sich ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinerem Abstand feststellen. Der Grund hierfür liegt in einer stärkeren Überlappung der beiden *Collection Zones* (vgl. Abb. 5.24 unten). D.h. die Konkurrenz um das CO auf der Trägeroberfläche wird größer, es kann insgesamt weniger CO auf die Partikel diffundieren und somit weniger CO<sub>2</sub> gebildet werden. Dies wird durch eine leicht erhöhte CO-Bedeckung der Trägeroberfläche (Abb. 5.24 unten), eine ebenso leicht erhöhte Bedeckung der Pd-Partikel mit Sauerstoff (Abb. 5.25 oben) und eine niedrigere Bedeckung der Pd-Oberfläche mit CO (Abb. 5.25 unten) bestätigt. Die sinkende Desorptionsgeschwindigkeit belegt ebenfalls, dass weniger CO auf die Pd-Oberfläche diffundiert und nicht einfach durch eine stärkere Desorption dem System entzogen wird (vgl. Abb. 5.26).

# KAPITEL 6

---

## DISKUSSION UND AUSBLICK

---

Das makroskopische Verhalten technischer Systeme wird meist nicht nur durch die mikroskopischen Eigenschaften einzelner, sondern auch durch das Zusammenspiel aller Prozesse bestimmt (vgl. Kap. 5). Um mit Hilfe kinetischer Monte Carlo Methoden derartige Phänomene verstehen und vorhersagen zu können, ist eine möglichst exakte Beschreibung der einzelnen Elementarprozesse auf atomarer Ebene und deren Zusammenspiel auf mesoskopischer Ebene nötig. Dabei gibt es laut Reuter grundsätzlich drei Herausforderungen: *Genauigkeit*, *Diskretisierung* und *Effizienz* [72].

Für die Genauigkeit kinetischer Monte-Carlo Simulationen macht es prinzipiell keinen Unterschied, ob die zugrundeliegende Potentialhyperfläche mit Hilfe von *ab-initio*-Rechnungen oder mit Hilfe eines semi-empirischen Potentials ermittelt wurde. Normalerweise ist es wichtig, dass ein Modell die Energetik der einzelnen Prozesse relativ zueinander korrekt wiedergibt, und nicht, dass diese für jeden einzelnen Prozess exakt berechnet wurde. Semi-empirische Potentiale haben zwar für Reaktionen, d.h. für Bindungsausbildung oder -bruch, meist nicht die nötige Genauigkeit, jedoch scheint es so, als seien die bei DFT-Rechnungen gemachten Näherungen weniger problematisch als bisher gedacht. Da der Konfigurationsraum vieler Systeme außerordentlich groß ist, umgeht man die Auswertung der Potentialhyperfläche durch *ab-initio*-Verfahren mit Hilfe einer Diskretisierung. Dabei wird der Hamiltonoperator durch bestimmte Prozesse (oder Wechselwirkungen, vgl. Kap. 2.1) genähert. Dies kann dazu führen, dass ein wichtiger Prozess übersehen wird, wodurch die Gültigkeit des gesamten Modells in Frage gestellt wird. Bei komplexen Systemen mit einer Vielzahl an beteiligten Prozessen und einer großen Oberfläche werden effizientere Methoden benötigt. Wenn verschiedene Prozesse auf einer stark unterschiedlichen Zeitskala agieren, ergibt sich außerdem das Problem, dass der schnellere Prozess die Zeit eines Simulationsschrittes festlegt, wohingegen der langsamere Prozess die Simulationszeit bestimmt. Das verringert die Effizienz kinetischer Monte Carlo Methoden, da sehr lange Simulationszeiten nötig sind, um eine ausreichende Anzahl des langsameren Prozesses einzufangen [72].

## 6 Diskussion und Ausblick

---

Dies ist z. B. bei der Simulation der Wasserstoffentwicklung in dieser Arbeit zu sehen. Für Satz 1 aus Tab. 5.2 wurden Simulationen durchgeführt, bei denen sich die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten um bis zu  $10^9 \text{ s}^{-1}$  unterschieden. Trotz großer Rechenzeiten wurden aber nur wenige Desorptionen simuliert.

Die Tatsache, dass es nicht möglich war, einen Satz von Geschwindigkeitskonstanten zu finden, der die Ergebnisse von Pandelov und Stimming [13] qualitativ oder besser noch quantitativ wiedergibt, hat gezeigt, dass die Anwendung kinetischer Monte Carlo Methoden auf solch ein Problem ohne Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten zumindest mit sehr großem Zeitaufwand verbunden ist, die Lösung vielleicht sogar unmöglich macht. Daher wäre es sinnvoll, mindestens einige der Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe von *ab-initio*-Rechnungen zu ermitteln, um einen Eindruck davon zu bekommen, in welchem Rahmen diese variiert werden müssen.

Laterale Wechselwirkungen können einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der einzelnen Prozesse haben. Zum Beispiel ist bei abstoßender Wechselwirkung die Adsorption auf eine höher bedeckte Oberfläche erschwert, bei attraktiver Wechselwirkung hingegen begünstigt. Auch Desorption wird durch Nachbarschaftswechselwirkungen beeinflusst, abstoßende Wechselwirkungen beschleunigen den Vorgang, während attraktive ihn behindern. Bei weitreichenden Wechselwirkungen kann sich das auf die  $\text{H}_2$ -Entwicklungsrate bei unterschiedlicher Pd-Bedeckung verschieden auswirken. Sind die Partikel sehr eng nebeneinander auf der Oberfläche angesiedelt, so sind wenige Wasserstoffatome in der unmittelbaren Umgebung der anderen, wodurch Nachbarschaftswechselwirkungen eine geringere Rolle spielen als bei großem Abstand der Partikel. Allerdings müsste die Wechselwirkung zwischen den Teilchen in großer Nachbarschaft noch sehr stark sein, damit dieser Effekt eine Rolle spielt.

Die Struktur eines Nanopartikels kann sich zum einen während einer Reaktion ändern, andererseits kann die Gitterkonstante von Nanopartikeln durch die größere Gitterkonstante des Trägers gestreckt werden [13] und sie korreliert direkt mit der Partikelgröße [46]. Weiterhin ist die Energetik der einzelnen Prozesse an die Partikelgröße geknüpft, sodass die Verwendung eines Satzes von Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedlich große Partikel nicht gerechtfertigt sein kann. Bei der Adsorption von Molekülen auf der Nanopartikeloberfläche kann es zusätzlich durch die ständig variierte Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche zu Restrukturierungsprozessen der Partikel kommen [73]. Die Modellierung eines Partikels als konstantes Konstrukt wird demnach in Frage gestellt. Die Vernachlässi-

---

gung der neben den beiden *hollows* vorhandenen Adsorptionsplätze vereinfacht die Modellierung zwar, sie verringert jedoch auch die Genauigkeit, falls auf diesen Plätzen wichtige Prozesse ablaufen. Darüber hinaus wurden eigentlich vernachlässigte Plätze bei manchen Prozessen verwendet, da der Spillover von den Partikeln sonst nicht an allen Kanten hätte stattfinden können. Dadurch erhöht sich die Anzahl der möglichen Prozesse um zwölf. Dies macht fast ein Viertel der Gesamtzahl aus und das zufällige Ziehen eines Diffusionsprozesses wird dadurch im Vergleich zu den anderen Prozessarten noch wahrscheinlicher.

Die verwendeten Subroutinen für die Erstellung der mit Partikeln besetzten Oberfläche (Kap. 4) könnten so erweitert werden, dass nicht nur Partikel mit einem bestimmten Radius auf die Oberfläche gesetzt werden, sondern eine Verteilung zwischen einem minimalen und maximalen Radius möglich ist. Hier ließe sich auch der Verteilungsmechanismus an sich verbessern, da manchmal vergleichsweise große Lücken zwischen den Partikeln entstehen.

Die Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Entwicklungsrate von der Überlappung der *Collection-Zones* sollte mit Hilfe des erweiterten Oberflächenmodells von Lothar Kunz [9] untersucht werden, da die Partikel, die hierfür im technischen System verwendet werden, keine Monolagen sind, sondern aus mehreren Facetten bestehen. Hier besteht die Schwierigkeit, dass die Modellierung eines solchen Partikels mit großem Aufwand verbunden ist und dadurch, dass man mehrere Partikel mit unterschiedlichen Abständen auf einer Oberfläche simulieren will, wird dieser noch erhöht. Daher wäre eine Automatisierung dieses Prozesses wünschenswert. Auf der Grundlage dieses erweiterten Oberflächenmodell soll in naher Zukunft die Diffusion in den Partikel und im Partikel mit Hilfe kinetischer Monte Carlo Methoden untersucht werden.



# KAPITEL 7

---

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Die theoretische Untersuchung von Oberflächenreaktionen dient dem besseren Verständnis und der Optimierung von Katalysatoren und technischen Prozessen und hat daher in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen.

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe kinetischer Monte Carlo Simulationen Systeme mit Spillover und Reverse Spillover Effekten auf der Grundlage eines einfachen Oberflächenmodells untersucht. Ein System, in dem Spillover auftritt, ist die Wasserstoffentwicklung an auf Au(111) geträgerten Pd-Nanopartikeln. Es konnten allgemeine Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und Systemparametern wie z.B. Partikelgröße oder Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse hergestellt werden. Es wurden ebenfalls sogenannte *Spillover-Bereiche* bestimmt. Sind diese in ihrer Größe beschränkt, tritt bei Überlappung der Bereiche zwischen den Partikeln eine Konkurrenz um freie Oberflächenplätze auf dem Trägermaterial auf und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Auch für die CO-Oxidation an Pd-Nanopartikeln, bei der die CO-Moleküle durch Diffusion über das Trägermaterial „angeliefert“ werden, konnte ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verringerung des Partikelabstands festgestellt werden. Die Bestimmung der *Collection Zones* ergab, dass deren Überlappung der Grund dafür ist. In Zukunft ist geplant, dieses Phänomen auch mit Hilfe eines erweiterten Oberflächenmodells zu untersuchen, bei dem die Partikel aus mehreren Facetten mit unterschiedlichen Elementarzellen bestehen. Zusätzlich soll auf der Grundlage dieses erweiterten Modells die Diffusion in Nanopartikel hinein und innerhalb von diesen simuliert werden.



# LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. H. Sinfelt, Role of surface science in catalysis, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 923-946.
- [2] A. T. Bell, The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysts, *Science* **2003**, *299*, 1688-1691.
- [3] M. Bäumer, H.-J. Freund, Metal deposits on well-ordered oxide films, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*(7-8), 127-198.
- [4] J. Libuda, Molecular Beams and Model Catalysis. Activity and Selectivity of Specific Reaction Centers on Supported Nanoparticles, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 625-631.
- [5] A. Groß, Theorie heterogener Reaktionen, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 342-345.
- [6] C. Ochsenfeld, Quantenchemie für Moleküle mit 1000 und mehr Atomen, *Nachrichten aus der Chemie* **2010**, *58*, 336-338.
- [7] R. Imbihl, R. Behm, R. Schlögl, Vom idealen zum realen System: Druck-Lücke und Material-Lücke in der Heterogenen Katalyse, *Bunsenmagazin* **2006**, (2), 23-26.
- [8] <http://www.scm.com/Products/Overview/ReaxFF.html>.
- [9] L. Kunz, Entwicklung eines Computerprogramms zur kinetischen Monte Carlo Simulation von Oberflächenreaktionen auf Nanopartikeln, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Universität Karlsruhe (TH), **2006**.
- [10] K. Reuter, in *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions: From the Molecular Process to the Technical System*, (Herausgegeben von O. Deutschmann), Wiley-VCH, Kap. 3, **2011**.
- [11] M. Saliccioli, M. Stamatakis, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 4319-4355.
- [12] R. Kiesel-Osterrieder, Ein Konzept zur Schließung von Druck- und Strukturlücke in der heterogenen Katalyse, Dissertation, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2000**.
- [13] S. Pandelov, U. Stimming, Reactivity of monolayers and nano-islands of palladium on Au(111) with respect to proton reduction, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5548-5555.

- [14] S. Ulam, R. Richtmyer, J. von Neumann, Statistical methods in neutron diffusion, *LAMS-551* **1947**.
- [15] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087-1092.
- [16] P. A. Flinn, G. M. McManus, Monte Carlo Calculation of the Order-Disorder Transformation in the Body-Centered Cubic Lattice, *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 54-59.
- [17] W. M. Young, E. W. Elcock, Monte Carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys: I, *Proc. Phys. Soc.* **1966**, *89*, 735-746.
- [18] A. B. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz, A New Algorithm for Monte Carlo Simulation of Ising Spin Systems, *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 10-18.
- [19] D. T. Gillespie, Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2340-2361.
- [20] K. A. Fichthorn, W. H. Weinberg, Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1090-1096.
- [21] A. P. J. Jansen, Monte Carlo simulations of chemical reactions on a surface with time-dependent reaction-rate constants, *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *86*, 1-12.
- [22] J. G. Amar, The Monte Carlo Method in Science and Engineering, *Comput. Sci. Eng.* **2006**, *8*, 9-19.
- [23] C. C. Battaile, The Kinetic Monte Carlo method: Foundation, implementation and application, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* **2008**, *197*, 3386-3398.
- [24] J. M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias, Generalized cluster description of multicomponent systems, *Physica* **1984**, *128A*, 334-350.
- [25] J. Bhattacharya, A. van der Ven, Phase stability and nondilute Li diffusion in spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ , *Phys. Rev. B* **2010**, *81*(104304).
- [26] A. P. J. Jansen, An Introduction to Monte Carlo Simulations of Surface Reactions, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0303028v1>, **2003**.
- [27] K. Reuter, M. Scheffler, First-principles kinetic Monte Carlo simulations for heterogeneous catalysis: Application to the CO oxidation at  $\text{RuO}_2(110)$ , *Phys. Rev. B* **2006**, *73*(045433).
- [28] C. G. M. Hermse, A. P. van Bavel, B. E. Nieuwenhuys, J. J. Lukkien, R. A. van Santen, A. P. J. Jansen, Lateral Interactions and Multi-isotherms: Nitrogen Recombination from Rh (111), *Langmuir* **2005**, *21*, 8302-8311.
- [29] M. Nagasaka, H. Kondoh, I. Nakai, T. Ohta, Oxygen island formation on Pt(111) studied by dynamic Monte Carlo simulation, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*(044715).

- [30] J. Honerkamp, *Stochastische dynamische Systeme: Konzepte, numerische Methoden, Datenanalysen.*, Weinheim-VCH, **1990**.
- [31] J. P. L. Segers, Algorithms for the simulation of surface processes, Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, **1999**.
- [32] O. Trushin, A. Karim, A. Kara, T. S. Rahman, Self-learning kinetic Monte Carlo method: Application to CU(111), *Phys. Rev. B* **2005**, 72(115401).
- [33] A. Kara, O. Trushin, H. Yildirim, T. S. Rahman, Off-lattice self-learning kinetic Monte Carlo: application to 2D cluster diffusion on the fcc(111) surface, *J. Phys.-Condens. Mat.* **2009**, 21(084213).
- [34] X.-Q. Zhang, A. P. J. Jansen, Kinetic Monte Carlo method for simulating reactions in solutions, *Phys. Rev. E* **2010**, 82(046704).
- [35] C. Bos, Atomistic simulation of interface controlled solid-state phase transformations, Dissertation, Fakultät Chemie, Universität Stuttgart, **2005**.
- [36] S. Matera, K. Reuter, First-Principles Approach to Heat and Mass Transfer Effects in Model Catalyst Studies, *Catal. Lett.* **2009**, 133, 156-159.
- [37] S. Matera, K. Reuter, Transport limitations and bistability for *in situ* CO oxidation at RuO<sub>2</sub>(110): First-principles based multiscale modeling, *Phys. Rev. B* **2010**, 82(085446).
- [38] R. Lam, D. G. Vlachos, Multiscale model for epitaxial growth of films: Growth mode transition, *Phys. Rev. B* **2001**, 64(035401).
- [39] A. P. J. Jansen, Monte Carlo simulations of temperature-programmed desorption spectra, *Phys. Rev. B* **2004**, 69(035414).
- [40] D. S. Mainardi, S. R. Calvo, A. P. J. Jansen, J. J. Lukkien, P. B. Balbuena, Dynamic Monte Carlo simulations of O<sub>2</sub> adsorption and reaction on Pt(111), *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 382, 553-560.
- [41] C. C. Battaile, D. J. Srolovitz, Kinetic Monte Carlo Simulation of Chemical Vapor Deposition, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2002**, 32, 297-319.
- [42] A. P. J. Jansen, J. J. Lukkien, Dynamic Monte-Carlo simulations of reactions in heterogeneous catalysis, *Catal. Today* **1999**, 53, 259-271.
- [43] M. T. M. Koper, J. J. Lukkien, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, Lattice Gas Model for CO Electrooxidation on Pt-Ru Bimetallic Surfaces, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5522-5529.
- [44] C. R. Henry, Morphology of supported nanoparticles, *Prog. Surf. Sci.* **2005**, 80, 92-116.
- [45] K. H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard, Palladium Nanocrystals on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Structure and Adhesion Energy, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4120-4123.

- [46] B. Coq, F. Figueras, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker, Inc., Kap. 23, **2003**, S. 847-875.
- [47] B. Hammer, J. K. Nørskov, in *Advances in Catalysis - Impact of Surface Science on Catalysis*, Bd. 45, Academic Press, **2000**.
- [48] J. P. Hindermann, G. J. Hutchings, A. Kiennemann, Mechanistic Aspects of the Formation of Hydrocarbons and Alcohols from CO Hydrogenation, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1993**, 35(1), 1-127.
- [49] H. Persson, P. Thormählen, V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Simulations of the kinetics of rapid reactions on supported catalyst particles, *Catal. Today* **1999**, 53, 273-288.
- [50] V. Johánek, M. Laurin, A. W. Grant, B. Kasemo, C. R. Henry, J. Libuda, Fluctuations and Bistabilities on Catalyst Nanoparticles, *Science* **2004**, 304, 1639-1644.
- [51] C. G. Vayenas, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, (Herausgegeben von A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas), Marcel Dekker, Inc., Kap. 19, **2003**, S. 667-744.
- [52] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, (Herausgegeben von A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas), Marcel Dekker, Inc., Kap. 2, **2003**, S. 35-64.
- [53] F. Rumpf, H. Poppa, M. Boudart, Oxidation of Carbon Monoxide on Palladium: Role of the Alumina Support, *Langmuir* **1988**, 4(3), 722-728.
- [54] C. R. Henry, On the effect of the diffusion of carbon monoxide on the substrate during CO oxidation on supported palladium clusters, *Surf. Sci.* **1989**, 223, 519-526.
- [55] Z. Knor, J. Sotola, Model study of supported bimetallic catalysts, *Coll. Czech. Chemical Comm.* **1988**, 53, 2399-2411.
- [56] W. C. Conner, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, Spillover of sorbed species, *Adv. Catal.* **1986**, 34, 1-79.
- [57] H. Persson, P. Thormählen, V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Monte Carlo simulations of the kinetics of catalytic reactions on nanometer-sized particles, with diffusion over facet boundaries, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17(4).
- [58] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Kinetics of Rapid Heterogeneous Reactions Accompanied by the Reshaping of Supported Catalyst Crystallites, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81(12).
- [59] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Monte Carlo simulations of the kinetics of rapid reactions on nanometer catalyst particles, *Surf. Sci.* **1998**, 405, 27-37.

- [60] S. Johansson, K. Wong, V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Nanofabrication of model catalysts and simulations of their reaction kinetics, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17(1).
- [61] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Simulation of CO adsorption and oxidation on Pt(110), *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 5351-5357.
- [62] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Pattern formation in the  $A + B_2$  reaction with anisotropic lateral adsorbate-adsorbate interactions, *Eur. Phys. J. B* **2002**, 27, 541-547.
- [63] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Fluctuations in kinetic oscillations on nm-sized catalyst particles, *Surf. Sci. Lett.* **2005**, 588, L220-L226.
- [64] J. Hoffmann, Methanol-Oxidation an getragenen Pd-Modellkatalysatoren, Dissertation, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, **2003**.
- [65] B. Andreaus, M. Eikerling, Kinetic Modeling of Particle Size Effects in Fuel Cells Electrocatalysts, 209th ECS Meeting, Abstract Nr. 1093, **2006**.
- [66] V. Rai, M. Aryanpour, A. Dhanda, S. Walch, H. Pitsch, PEMFC Electrochemistry: Simulation of nonequilibrium Surface Chemistry on 3-dimensional geometries, 207th Joint International Meeting of The Electrochemical Society, **2005**.
- [67] V. Bustos, R. O. U. nac, G. Zgrablich, C. R. Henry, Lattice-gas study of the kinetics of the NO-CO catalytic reaction on Pd nanoclusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2906-2912.
- [68] D. Mei, J. Du, M. Neurock, First-Principles-Based Kinetic Monte Carlo Simulation of Nitric Oxide Reduction over Platinum Nanoparticles under Lean-Burn Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 10364-10373.
- [69] E. V. Kovalyov, E. D. Resnyanskii, V. I. Elokhin, B. S. Bal'zhinimaev, A. V. Myshlyavtsev, Novel statistical lattice model for the supported nanoparticle. Features of the reaction performance influenced by the dynamically changed shape and surface morphology of the supported active particle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 784-790.
- [70] W. Dong, V. Ledentu, P. Sautet, A. Eichler, J. Hafner, Hydrogen adsorption on palladium: a comparative theoretical study of different surfaces, *Surf. Sci.* **1998**, 411, 123-136.
- [71] A. Groß, A. Roudgar, Hydrogen adsorption energies on bimetallic overlayer systems at the solid-vacuum and the solid-liquid interface, *Surf. Sci.* **2005**, 597, 42-50.
- [72] K. Reuter, C. Stampfl, M. Scheffler, in *Handbook of materials modeling*, (Herausgegeben von S. Yip), Springer Berlin Heidelberg, **2005**, S. 149-194.
- [73] X. Zhou, W. Xu, G. Liu, D. Panda, P. Chen, Size-Dependent Catalytic Activity and Dynamics of Gold Nanoparticles at the Single-Molecule Level, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 138-146.