# Entwicklung eines Computerprogramms zur kinetischen Monte Carlo Simulation von Oberflächenreaktionen auf Nanopartikeln

Universität Karlsruhe (TH) Fakultät für Chemie und Biowissenschaften Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Diplomarbeit

angefertigt von Lothar W. H. Kunz aus Celle Herrn Prof. Dr. Deutschmann danke ich für die interessante Themenstellung und die Freiheit und Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Reussner danke ich für die Unterstützung und die wertvollen Hinweise.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Arbeit.

#### Zusammenfassung

Kinetische Monte Carlo Simulationen (kMC) haben sich in den letzten zwei Jahrzehnten zu einer wichtigen Methode zur detaillierten theoretischen Untersuchung von Oberflächenreaktionen entwickelt. Dabei waren die Untersuchungen meist auf homogene Kristallflächen beschränkt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode auf Oberflächen erweitert, die aus Flächen, Kanten und Ecken, wie dies bei kleinen Metallpartikelkatalysatoren der Fall ist, bestehen. Dabei konnte die effiziente Methode des stochastischen Zeitschritts eingesetzt werden. Die implementierte Anwendung verfolgt einen allgemeinen Ansatz, der sich nicht auf eine bestimmte Oberfläche oder eine bestimmte Reaktion beschränkt und stellt damit einen einfacheren Zugang zu kinetischen Monte Carlo Simulationen dar. Neben dem entworfenen Verfahren werden beispielhaft drei Simulationen vorgestellt.

#### Abstract

Over the last twenty years kinetic Monte Carlo Simulations (kMC) became an important method in the theoretical analysis of surface processes. So far most investigations were limited to flat crystal surfaces. In this thesis the kMC-method was extended to surfaces consisting of facets, edges and corners such as small catalytic metal deposits. The efficient Variable Step Size Method could be applied. The implemented application persues a general approach, which is not restricted to a specific surface or reaction and allows therefore an easier access to kMC-Simulations. Besides the description of the developed method, three simulations are shown.

# Inhaltsverzeichnis

1	$\mathbf{Ein}$	$\operatorname{eitung}$	3
2	<b>Sto</b> 2.1	e <b>hastische Modellierung von Oberflächenreaktionen</b> Einleitung	5 5
	2.2	Diskretisierung der Oberfläche	5
	2.3	Kinetische Monte Carlo Simulationen	6
	2.0	2.3.1 Die Masteroleichung	6
		2.3.2 Geschwindigkeitskonstanten der elementaren Oberflächenreaktionen	10
		2.3.3 Monte Carlo Methoden zur Lösung der Mastergleichung	12
		2.3.4 Grundlegende Algorithmen	14
		2.3.5 Parallelisierung der Algorithmen	16
		2.3.6       Weitere kMC-Varianten und Anwendungsgebiete	17
3	Träg	gergestützte Nanopartikel	18
	3.1	Struktur und Morphologie	18
	3.2	Adsorptions- und Reaktionsverhalten	20
	3.3	Übersicht über bisherige kMC-Simulationen von geträgerten Nanopartikeln $% \mathcal{L}^{(n)}$ .	20
4	$\mathbf{Ent}$	wurf des Computerprogramms	<b>23</b>
	4.1	Einleitung	23
	4.2	Einführung in das Software Performance Engineering	23
	4.3	Anforderungen	24
	4.4	Entwurf	26
		4.4.1 Modellierung der Oberfläche	26
		4.4.2 Modellierung der Adsorbate	31
		4.4.3 Modellierung der Reaktionen	31
		4.4.4 Umsetzung der Einzelschritte der Algorithmen	35
	4.5	Modellierung und Analyse der Software	39
	4.6	Diskussion des Entwurfs	40
	4.7	Implementierung	42
	4.8	Validierung	42
	4.9	Performance Vergleich	42
	4.10	Diskussion der Möglichkeit einer Parallelisierung	43
<b>5</b>	$\mathbf{Sim}$	ulationen	44
	5.1	Einfache Oberflächen	44
		5.1.1 Das ZGB-Modell	44
	5.2	Oberflächen mit Defekten	47
		5.2.1 Temperaturprogrammierte Desorption des $N_2$ von gestuftem $Rh(111)$	47
	5.3	Nanopartikel	49
		5.3.1 CO-Oxidation auf einem Pd-Partikel	49

6	Diskussion und Ausblick	63
7	Zusammenfassung	65

# Kapitel 1 Einleitung

In technischen Anwendungen spielt die heterogene Katalyse eine wichtige Rolle, so z.B. in der Ammoniaksynthese, in Brennstoffzellen und in der Autoabgaskatalyse. Die meisten dieser Katalysatoren bestehen aus nanoskaligen Partikeln, die auf einem Träger mit großer Oberfläche verteilt sind. Ein tieferes Verständnis des Zusammenhangs zwischen den Partikeleigenschaften und den katalytischen Eigenschaften ist daher von großem Interesse [1]. In den letzten Jahren gab es einen enormen Fortschritt in der theoretischen Behandlung von heterogenen Reaktionen, insbesondere dem Zusammenspiel der Moleküle mit der Oberfläche. Dies ist zum Teil auf höhere Rechnerleistungen aber auch auf bessere Methoden zurückzuführen. Wurden anfangs nur einfache Systeme untersucht, werden mittlerweile komplexere Systeme mit mehr als hundert Atomen mit *ab-initio*-Verfahren betrachtet [2]. In der experimentellen Untersuchung von Nanopartikeln konnten durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rastertunnelmikroskopie (STM) Kenntnisse über die Struktur und die Zusammensetzung der Partikel unter Einfluß des Trägermaterials gewonnen werden [3]. Molekularstrahlexperimente erlauben die Untersuchung von Oberflächenreaktionen auf Partikeln [4].

Möchte man diese Kenntnisse der theoretischen und experimentellen Methoden zur Optimierung technischer Prozesse nutzen, so klafft dazwischen die sogenannte Druck-Material-Lücke. Die Grundlagenforschung ist meist gezwungen unter Ultrahochvakuumbedingungen zu arbeiten, während technische Prozesse bei Atmosphärendruck oder höheren Drücken ablaufen. Technische Katalysatoren sind zudem komplexer als die wohldefinierten, ebenen Kristallflächen, die Untersuchungsgegenstand der Oberflächenphysik sind.

In der Anwendung theoretischer Methoden stehen sich große Unterschiede in der Zeit- und Längenskala gegenüber. Auf der einen Seite werden gesamte Reaktoren mit Mean-Field-Modellen simuliert, auf der anderen Seite werden atomare Vorgänge auf einzelnen Oberflächen untersucht. Auf atomarer Ebene liegen Größenordnungen von Nanometern und Zeitskalen von Femtosekunden vor. Dagegen haben technisch interessante Systeme Größenordnungen von Metern und müssen über Zeiträume in der Größenordnung von Minuten untersucht werden. Möchte man die Kenntnisse von Dichtefunktionalrechnungen im technisch interessanten Bereich nutzen, muß man Multiskalenmodellierung verwenden [5]. Dabei liefert die detailliertere Methode der allgemeineren Methode die notwendigen Eingabeparameter. Ausgehend von quantenchemisch berechneten Potentialhyperflächen bzw. Geschwindigkeitskonstanten können Molekulardynamiksimulationen und kinetische Monte Carlo Simulationen durchgeführt werden. Diese dienen wiederum als Grundlage für die Beschreibung mit Mean-Field-Modellen.

Molekulardynamikrechnungen haben den Nachteil, daß sie nur Zeitintervalle in der Größenordnung von Pico- bis Nanosekunden erreichen können. Die Ursache liegt darin, daß die Beschreibung so detailliert ist, daß auch Molekülschwingungen berücksichtigt werden. Im Vergleich dazu sind Reaktionsvorgänge sehr selten. Durch eine Diskretisierung der Zeit und des Ortes erreichen kinetische Monte Carlo Methoden Zeitskalen in der Größenordnung von Picosekunden bis zu Stunden. Gegenüber Mean-Field-Modellen beschreiben sie laterale Wechselwirkungen und heterogene Oberflächen besser.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Strukturlücke und versucht eine Anwendung zu entwickeln, die es erlaubt, Oberflächenreaktionen auf nanoskaligen, geträgerten Partikeln mit kinetischen Monte Carlo Methoden zu simulieren. Ein Nanopartikel wird dabei als zweidimensionale Oberfläche angenommen, die aus Seitenflächen, Kanten und Ecken zusammengesetzt ist.

Diese Erweiterung des Oberflächenmodells erlaubt es, mögliche Unterschiede in der Reaktivität und Selektivität zwischen einzelnen Kristallflächen zu beschreiben. Dies ermöglicht die Untersuchung des Zusammenspiels einzelner Facetten eines Nanopartikels und der Trägeroberfläche, sowie der Größen- und Formabhängigkeit des katalytischen Verhaltens.

Im Rahmen der Entwicklung der Anwendung wird untersucht, inwiefern das Performance Software Engineering (PSE) anwendbar ist [6].

Zunächst wird die Theorie der kinetischen Monte Carlo Simulation hergeleitet und die zu Grunde liegenden physikalischen Vorgänge werden erläutert. Nach einer kurzen Übersicht über geträgerte Nanopartikel und bisherige kinetische Monte Carlo Simulationen dieser, wird die Modellierung der Anwendung beschrieben. Abschließend werden Simulationen des ZGB-Modells, einer temperaturprogrammierten Desorption von  $N_2$  auf Rh(111) und der CO-Oxidation auf einem Pd-Partikel vorgestellt.

# Kapitel 2

# Stochastische Modellierung von Oberflächenreaktionen

# 2.1 Einleitung

Monte Carlo Verfahren sind Methoden, die verschiedenartige Probleme unter der Verwendung von Zufallszahlen berechnen. Dabei sind sie meist effizienter als entsprechende deterministische Verfahren. In der heterogenen Katalyse werden kinetische Monte Carlo Methoden zur Simulation einer zeitlich korrekten Abfolge von Oberflächenkonfigurationen eingesetzt. Die erste Beschreibung einer (Gleichgewichts-)Monte Carlo Simulation wurde 1953 mit der Metropolis-Methode veröffentlicht [7]. Die kinetische Monte Carlo Simulation  $(kMC)^1$  hat sich dagegen langsam entwickelt. Erste Versuche in dieser Richtung wurden von Flinn und McManus 1961 unternommen [8], die Übergangswahrscheinlichkeiten und Geschwindigkeiten von Fehlstellen betrachtet haben. Allerdings gaben sie keine explizite Zeitskala an, sondern verwendeten wie viele frühe kMC-Simulationen als Zeitskala Monte Carlo Schritte. Die Zeitanbindung wurde zuerst von Young and Elcock beschrieben [9] und später erneut von Bortz, Kalos and Lebowitz [10], die zum ersten Mal den kMC-Algorithmus vollständig dargestellt haben. Meist werden letztere zitiert und der Algorithmus entsprechend ihrer Namensgebung "n-fold-way" bzw. "BKL-Algorithmus" genannt<sup>2</sup>. Eine abschließende Darstellung der Zeitanbindung wurde von Fichthorn und Weinberg 1991 gegeben [11]. Vier Jahre später wurde die kMC-Methode von Jansen auf zeitabhängige Geschwindigkeitskonstanten erweitert [12].

Eine aktuelle Übersicht über Monte Carlo Methoden in der Physik gibt Amar[13].

# 2.2 Diskretisierung der Oberfläche

Zur Modellierung von Oberflächenreaktionen benötigt man die Gesamtenergie einer Oberfläche, die mit bestimmten Adsorbaten besetzt ist. Mit *ab-initio*-Methoden ist diese Energie zwar prinzipiell zugänglich, aber ist rechnerisch zu aufwendig, da typische Systeme mit meist über 100 Atomen zu groß sind. Daher versucht man das reale System auf ein diskretisiertes System mit einem Hamiltonoperator, der effizient ausgewertet werden kann, abzubilden. Kann das System als Gitter von möglichen Oberflächenplätzen für Adsorbate beschrieben werden, so verwendet man als Abbildung das Konzept des Gittergashamiltonoperators (LGH

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Es wird auch der Begriff dynamische Monte Carlo Simulation (DMC) verwendet.

 $<sup>^{2}</sup>$ Der Algorithmus wird in der vorliegenden Arbeit als Methode des stochastischen Zeitschritts (Variable Step Size Method = VSSM) bezeichnet.

= Lattice Gas Hamiltonian) [5]. Dabei werden die Zustände des Systems durch Oberflächenkonfigurationen beschrieben. Eine *Oberflächenkonfiguration* ist eine bestimmte Zuordnung der Gitterstellen zu Adsorbaten. Die Gesamtenergie des Systems wird in eine Summe von diskreten Wechselwirkungen zwischen den Gitterplätzen zerlegt. Für ein System mit einer Komponente und einem Gitterplatztyp, erhält man für den LGH

$$H = F \sum_{i} n_{i} + \sum_{m=1}^{\text{paar}} V_{m}^{\text{paar}} \sum_{(ij)_{m}} n_{i}n_{j} + \sum_{m=1}^{\text{trio}} V_{m}^{\text{trio}} \sum_{(ijk)_{m}} n_{i}n_{j}n_{k} + \dots , \qquad (2.1)$$

wobei  $n_l = 0$  oder 1 von der Besetzung der Stelle l des Gitters als besetzt oder leer abhängt. F ist die freie Energie der isolierten Adsorbats an dieser Gitterstelle.  $V_m^{\text{paar}}$  ist die Paarwechselwirkungsenergie zwischen Adsorbaten in der m-ten Nachbarschaft und  $V_m^{\text{trio}}$  ist die Energie aufgrund von Dreiteilchenwechselwirkungen. Diese Aufspaltung kann für beliebige Konfigurationen sehr schnell ausgewertet werden. Ein Nachteil der Methode ist, daß für mehrkomponentige Systeme die Anzahl der Wechselwirkungsenergien stark zunimmt. Der kritische Teil der Anwendung dieses Konzeptes ist, zu entscheiden, bei welcher Näherung man sinnvoll abbricht [5].

In kMC-Simulationen muß nicht die gesamte Energie einer Konfiguration berechnet werden, es reicht die lateralen Wechselwirkungen für die umgebenden Adsorbate der jeweiligen Reaktion zu betrachten. Wie man das Gitter der Adsorptionstellen für Nanopartikel effizient beschreibt, wird in Kapitel 4 erläutert.

## 2.3 Kinetische Monte Carlo Simulationen

### 2.3.1 Die Mastergleichung

Die Mastergleichung stellt die Grundlage für kinetische Monte Carlo Simulationen dar.

$$\frac{d\mathcal{P}_{\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} \left[ W_{\alpha\beta} \mathcal{P}_{\beta} - W_{\beta\alpha} \mathcal{P}_{\alpha} \right]$$
(2.2)

In der Gleichung beschreibt t die Zeit,  $\alpha$  und  $\beta$  sind bestimmte Oberflächenkonfigurationen und  $\mathcal{P}_{\alpha}$  und  $\mathcal{P}_{\beta}$  beschreiben ihre Wahrscheinlichkeit.  $W_{\alpha\beta}$  und  $W_{\beta\alpha}$  sind die Übergangswahrscheinlichkeiten - die Geschwindigkeit, mit der sich die Oberflächenkonfiguration durch eine Reaktion von  $\beta$  nach  $\alpha$  bzw. von  $\alpha$  nach  $\beta$  verändert. Die Gleichung kann als Gewinn-Verlust-Gleichung interpretiert werden. Der linke Summand der rechten Seite beschreibt den Gewinn durch Reaktionen, die von  $\beta$  nach  $\alpha$  führen, der rechte Summand beschreibt den Verlust durch Reaktionen des Zustands  $\alpha$ . Die einzelnen Zustände  $\alpha$  kann man als Knoten eines Graphen verstehen. Die Kanten dieses Graphen beschreiben dann mögliche Zustandsänderungen, die mit einer Übergangswahrscheinlichkeit markiert sind. Solche Modelle werden auch als Markov-Modelle bezeichnet. Eine Knotenabfolge innerhalb dieses Markov-Modells entspricht einer Markov-Kette. Dabei ist vorausgesetzt, daß der folgende Zustand allein von dem jeweils vorliegenden Zustand abhängt.

In der Informatik werden solche Modelle zur Spracherkennung und zum Vergleich von Proteinsequenzen verwendet. Allerdings haben diese Modelle deutlich weniger Knoten (für Proteinsequenzen in der Größenordnung  $10^2$ ). Die Anzahl der möglichen Oberflächenkonfigurationen ist deutlich größer. Betrachtet man z.B. ein Gitter mit 1000 Stellen, die entweder leer oder mit einem bestimmten gleichen Adsorbat besetzt sind, so gibt es bereits  $2^{1000}$  verschiedenene Konfigurationen. Neben unterschiedlichen Fragestellungen sind auch aus diesem Grund andere Algorithmen notwendig.

Aus

$$\frac{d}{dt}\sum_{\alpha}\mathcal{P}_{\alpha} = \sum_{\alpha}\frac{d\mathcal{P}_{\alpha}}{dt} = \sum_{\alpha\beta}\left[W_{\alpha\beta}\mathcal{P}_{\beta} - W_{\beta\alpha}\mathcal{P}_{\alpha}\right] = 0$$
(2.3)



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

folgt, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit erhalten bleibt.

Die Mastergleichung wird im folgenden Abschnitt hergeleitet werden. Diese Herleitung liefert Ausdrücke für die Übergangswahrscheinlichkeiten, die wiederum mit quantenchemischen Methoden wie z.B. DFT berechnet werden können. Auf diesem Wege sind "*ab-initio* kinetische Monte Carlo Rechnungen" möglich.

#### Herleitung der Mastergleichung

Die Herleitung der Mastergleichung kann vollständig quantenmechanisch geführt werden, allerdings ist diese Herleitung für das Verständnis nicht so aussagekräftig wie die hier durchgeführte semiklassische Herleitung [14]. Ein Atom wird in Molekulardynamiksimulationen durch einen Punkt im Phasenraum beschrieben. Durch diese Genauigkeit werden auch Molekülschwingungen mitgerechnet und man erreicht nur Zeitintervalle im Bereich von Nanobis Picosekunden. Anstelle der genauen Position interessiert nur, welches Molekül welchen Platz besetzt. Daher wird ein Gitter verwendet. Die Konfiguration des Gitters beschreibt einen Ort im Phasenraum eindeutig. Umgekehrt gilt dies nicht, da einzelne Punkte im Phasenraum zur gleichen Konfiguration gehören können. Daher läßt sich der Phasenraum in einzelne Gebiete aufteilen, die jeweils zu einer bestimmen Konfiguration gehören. Man ist nicht an den einzelnen Trajektorien interessiert, sondern nur an dem Mittel aller Trajektorien. Daher arbeitet man mit einer Phasenraumdichte  $\rho$  und der Wahrscheinlichkeit  $\mathcal{P}_{\alpha}$ , das System in einer bestimmten Konfiguration  $\alpha$  zu finden.  $\mathcal{P}_{\alpha}$  ergibt sich nach

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

aus der Phasenraumdichte, wobei **q** für alle Ortskoordinaten und **p** für alle Impulskoordinaten stehen. Die Dimension des Phasenraumes ist D und  $R_{\alpha}$  ist die Teilmenge des Phasenraumes, die der Konfiguration  $\alpha$  zugeordnet ist. Ableiten der Gleichung (2.4) liefert

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

Unter Verwendung der Liouville-Gleichung

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

kann dies in

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

umgeformt werden, wobe<br/>i ${\cal H}$ die klassische Hamiltonfunktion ist. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß die Funktion die Form

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

hat. Es wird weiterhin angenommen, daß die Impulskoordinaten  $\mathcal{R}_{\alpha}$  unbeschränkt sind und daher der Raum  $\mathcal{R}_{\alpha}$  nur von den Ortskoordinaten abhängt. Die Integrationsgrenzen der Impulskoordinaten des Phasenraumvolumens sind dann  $\pm \infty$ . Eine allgemeinere Herleitung findet sich in [15]. Mit den Annahmen kann man vom Phasenraum in den Konfigurationsraum übergehen. Der erste Term der Gleichung (2.7) ergibt

$$\int_{R_{\alpha}} \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{h^{D}} \sum_{i=1}^{D} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{i}} = \sum_{i=1}^{D} \int_{R'_{\alpha}} d\mathbf{q} \frac{\partial V}{\partial q_{i}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^{D}} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i}}$$
$$= \sum_{i=1}^{D} \int_{R'_{\alpha}} d\mathbf{q} \frac{\partial V}{\partial q_{i}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_{1} \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_{D}}{h^{D}}$$
$$\times [\rho(p_{i} = \infty) - \rho(p_{i} = -\infty)] = 0,$$

da die Phasenraumdichte $\rho$ für jede seiner Variablen, die gegen $\pm\infty$ gehen, gegen Null gehen muß, um integrierbar zu sein. Der zweite Term wird zu

$$-\int_{R_{\alpha}} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{D}} \sum_{i=1}^{D} \frac{\partial\rho}{\partial q_{i}} \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_{i}} = -\int_{R_{\alpha}} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{D}} \sum_{i=1}^{D} \frac{\partial}{\partial q_{i}} \left(\frac{p_{i}}{m_{i}}\rho\right).$$
(2.9)

Umformen des Volumenintegrals in ein Oberflächenintegral für die Integration über die Ortskoordinaten, liefert schließlich

$$\frac{d\mathcal{P}_{\alpha}}{dt} = -\int_{S_{\alpha}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^{D}} \sum_{i=1}^{D} n_{i} \frac{p_{i}}{m_{i}} \rho.$$
(2.10)

Das erste Integral läuft über die Oberfläche  $S_{\alpha}$  des Phasenraumgebietes  $R'_{\alpha}$  und  $n_i$  sind die Komponenten des Normalenvektors, die aus der Oberfläche herauszeigen. Mit  $\frac{p_i}{m_i} = \dot{q}_i$ erkennt man, daß die Summe den Fluß aus der Fläche  $S_{\alpha}$  darstellt.

Im letzten Schritt wird der Fluß zerlegt. Zum einen wird die Oberfläche  $S_{\alpha}$  in Teile  $S_{\alpha\beta}$  aufgeteilt, die jeweils das Gebiet  $R_{\alpha}$  und  $R_{\beta}$  voneinander trennen (siehe Abb. 2.2), zum anderen wird zwischen in- und auswärts gerichtetem Fluß unterschieden. Damit kann Gleichung (2.10) zu

$$\frac{d\mathcal{P}_{\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} \int_{S_{\alpha\beta}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^{D}} \left( \sum_{i=1}^{D} n_{i} \frac{p_{i}}{m_{i}} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^{D} n_{i} \frac{p_{i}}{m_{i}} \right) \rho$$
$$- \sum_{\beta} \int_{S_{\beta\alpha}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^{D}} \left( \sum_{i=1}^{D} n_{i} \frac{p_{i}}{m_{i}} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^{D} n_{i} \frac{p_{i}}{m_{i}} \right) \rho$$

umgeformt werden. Im zweiten Term werden die  $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$  als Teil der Oberfläche  $R_{\beta}$  und die  $n_i$  als Komponenten der auswärtszeigenden Normalen von  $R_{\beta}$  betrachtet. Die Funktion



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Phasenraumzerlegung.  $R_{\alpha}$  und  $R_{\beta}$  sind zwei Teilmengen des Phasenraumes.  $S_{\alpha\beta}$  bezeichnet die gemeinsame Grenze von  $R_{\alpha}$  und  $R_{\beta}$ .

 $\Theta$ ist die Heavisidesche Stufenfunktion. Mit

$$W_{\alpha\beta} = \left[ \int_{S_{\alpha\beta}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \left( \sum_{i=1}^{D} n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \Theta \left( \sum_{i=1}^{D} n_i \frac{p_i}{m_i} \right) \rho \right] / \left[ \int_{R_{\alpha}} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^D} \right] \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$$
(2.11)

erhält man die Mastergleichung

$$\frac{d\mathcal{P}_{\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} \left[ W_{\alpha\beta} \mathcal{P}_{\beta} - W_{\beta\alpha} \mathcal{P}_{\alpha} \right].$$
(2.12)

Nimmt man an, daß  $\rho$  lokal durch eine Boltzmann-Verteilung

$$\rho = N \exp\left[-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right] \tag{2.13}$$

beschrieben werden kann und daß  $S_{\alpha\beta}$  so gewählt werden kann, daß  $n_i = 0$  mit Ausnahme der Reaktionskoordinate, für die  $n_i = 1$  gelten soll, so erhält man für das Integral über die Impulse, die zur Reaktionskoordinate gehören,

$$W_{\alpha\beta} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q}$$
(2.14)

 $\operatorname{mit}$ 

$$Q^{\ddagger} := \int_{S_{\alpha\beta}} dS \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_D}{h^D - 1} \exp\left[-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right]$$
(2.15)

und

$$Q := \int_{R_{\alpha}} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{h^{D}} \exp\left[-\frac{\mathcal{H}}{k_{B}T}\right].$$
(2.16)

Diese Gleichungen entsprechen formal der Übergangszustandstheorie, unterscheiden sich aber in der Abwesenheit des Faktors  $\exp(-\frac{-E}{k_BT})$ , den Integrationsgrenzen und darin, daß kein Übergangszustand definiert ist.

Meist kann man den Unterschied zur Übergangszustandstheorie vernachlässigen [14], so daß diese oft zur Beschreibung der Reaktionen in der kinetischen Monte Carlo Simulation verwendet wird.

### 2.3.2 Geschwindigkeitskonstanten der elementaren Oberflächenreaktionen

Die wesentlichen elementaren Prozesse auf Oberflächen sind Adsorption und Desorption zwischen der Gasphase bzw. flüssigen Phase und der Oberfläche, Diffusion zwischen Oberflächenplätzen und Oberflächenreaktionen. Im folgenden werden deren Geschwindigkeitskonstanten beschrieben und es wird auf den Einfluß von lateralen Wechselwirkungen eingegangen.

Die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante eines Partikels *i* mit einem Partialdruck  $p_i$  auf einen freien Oberflächenplatz *st* hängt von der Auftreffrate auf die Einheitszelle mit der Fläche  $A_{ez}$  sowie des lokalen Haftkoeffizientens  $S_{st,i}(T)$  ab, der angibt, welcher Anteil der auftreffenden Partikel auf der Oberfläche adsorbiert [16]:

$$k_{st,i}^{ad}(T,p_i) = S_{st,i}(T) \frac{p_i A_{ez}}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}}.$$
(2.17)

Den letzten Faktor der Gleichung erhält man aus der kinetischen Gastheorie unter der Annahme einer unendlich ausgedehnten, ebenen Kristallfläche. Der Haftkoeffizient  $S_{st,i}(T)$ hängt wiederum von dem Verhältnis der aktiven Fläche  $A_{st,i}$  der Stelle st zur Fläche der Elementarzelle und von der Maximalhöhe der energetischen Barriere  $\Delta E_{st,i}^{ad}$  ab:

$$S_{st,i} = k_{st,i}^{ad}(T) \frac{A_{st,i}}{A_{ez}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{st,i}^{ad}}{k_B T}\right).$$
(2.18)

Der Faktor  $f_{st,i}^{ad} < 1$  berücksichtigt die Abnahme des Haftkoeffizientens durch Moleküle, die auf der Potentialhyperfläche nicht entlang des minimalen Energiepfades wandern und daher an einer höheren Energiebarriere reflektieren. Er ist rechnerisch anspruchsvoll, da man hierzu über einige Trajektorien der auftreffenden Partikel mitteln muß, wozu ein Großteil der Potentialhyperfläche berechnet werden muß. Daher wird der Faktor meist mit Hilfe der Übergangszustandstheorie (TST) aus den Zustandssummen des Partikels in der Gasphase und am Übergangszustand angenähert [16].

Da die Desorption den Umkehrprozeß zur Adsorption darstellt, ergibt sich die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante aus der mikroskopischen Reversibilität (Detailed Balance Kriterium)

$$\frac{k_{st,i}^{ad}(T,p_i)}{k_{st,i}^{des}(T)} = \exp\left(\frac{\Delta G_{st,i}(T,p_i)}{k_B T}\right).$$
(2.19)

Die freie Gibbs Energie  $\Delta G_{st,i}(T, p_i)$  ist die Änderung der Energie zwischen dem Partikel *i* in der Gasphase und dem adsorbierten Zustand an der Stelle *st*. Dieser Term kann unter Annahme eines idealen Gases aus der Zustandssumme des Systems berechnet werden [16]. Für die Desorption erhält man

$$k_{st,i}^{des}(T) = f_{st,i}^{des}(T) \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{st,i}^{des}}{k_B T}\right),$$
(2.20)

wobei  $f_{st,i}^{des}(T)$  über Gleichung (2.19) mit  $f_{st,i}^{ad}(T)$  zusammenhängt. Die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante kann ebenfalls innerhalb der TST-Näherung behandelt werden.

$$k_{st,st',i}^{\text{diff}} = f_{st,st',i}^{\text{diff}}(T) \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E_{st,st',i}^{\text{diff}}}{k_B T}\right).$$
(2.21)

Für die genauen Gleichungen der Faktoren f innerhalb der TST-Näherung sei auf die Literatur verwiesen [16]. Der vorgestellte Ansatz läßt sich nur bei Kenntnis der Energien aus ab-initio-Rechnungen durchführen.

Oft wird zum Anpassen eines Modells an experimentelle Ergebnisse die Desorptions- und Diffusionsgeschwindigkeitskonstante durch einen Arrheniusansatz der Form

$$k = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \tag{2.22}$$

genähert.

Bei Reaktionen mit Adsorbaten unterscheidet man zwischen dem Langmuir-Hinshelwoodund dem Eley-Rideal-Mechanismus. Nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus reagieren zwei auf der Oberfläche adsorbierte, benachbarte Moleküle miteinander. Hingegen reagiert nach dem anderen Mechanismus ein Molekül der Gasphase mit einem Adsorbat. In allen veröffentlichten kMC-Simulationen wurden Reaktionen nach dem Langmuir-Hinshel-

wood-Mechanismus als reaktive Desorptionen modelliert, da in den dem Längmun-Innsher stemen die Verweildauer des Reaktionsproduktes wesentlich kleiner ist als die stochastische Wartezeit der anderen Prozesse. Durch die Modellierung als reaktive Desorption umgeht man den Aufwand festzustellen, auf welchem Platz sich das Produkt nach der Reaktion befindet. Wenn dieser Platz nicht eindeutig sein sollte, müßte man die Reaktion durch mehrere Reaktionsprozesse auf die jeweiligen Plätze modellieren.

Durch Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Spezies, sogenannten lateralen Wechselwirkungen oder auch Nachbarschaftswechselwirkungen, kann die Bindungsenergie der absorbierten Moleküle beeinflußt werden. Darüber werden auch die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Prozesse beeinflußt. Direkte Coulomb-Wechselwirkungen, van der Waals-Kräfte, kovalente bzw. metallische Bindungen und indirekte trägervermittelte Wechselwirkungen treten im Wesentlichen zwischen den Adsorbaten auf. In der Modellierung wird meist nicht zwischen den Ursprüngen der einzelnen Wechselwirkungen unterschieden. Die lateralen Wechselwirkungen werden als Störung der Aktivierungsenergie betrachtet. Zur Beschreibung werden unterschiedliche Näherungen wie z.B. die Brönstedt-Polanyi Beziehung, Lenard-Jones-Potentiale [17], "bond order conserved - morse potentials" (BOC-MP), deren Weiterentwicklung die "unity-bond-index quadratic potentials" (UBI-QEP), und Hartkugelpotentiale verwendet. Viele Näherungen nehmen an, daß sich die Beiträge zur Wechselwirkungsenergie paarweise addieren. Im Rahmen der TST ergibt sich die Änderung der Energiebarriere als Differenz des Energieminimums und der Energie im Übergangszustand unter Berücksichtigung der lateralen Wechselwirkung. Da letzteres recht aufwendig ist, wird eine Brønstedt-Polanyi-Abschätzung gewählt, mit der die Energiebarriere aus dem Eduktbzw. Produktzustand berechnet wird.<sup>3</sup> Die Störung der Aktivierungsenergie ergibt sich danach als

$$E'_{act} = E^0_{act} + \alpha \delta(\Delta E) \tag{2.23}$$

wobei  $\delta E$  die Änderung der Energie durch die lateralen Wechselwirkungen ist. Der Faktor  $\alpha$  ist der Brønstedt-Polanyi Koeffiezient ( $\alpha \in [0, 1]$ ), der den Einfluß der Edukt- bzw. Produktwechselwirkungen auf den Übergangszustand beschreibt.

$$\delta(\Delta E) = (E'_{\text{prod}} - E'_{\text{edukt}}) - (E^0_{\text{prod}} - E^0_{\text{educt}})$$
(2.24)

$$= (E'_{\rm prod} - E^0_{\rm prod}) - (E'_{\rm edukt} - E^0_{\rm edukt})$$
(2.25)

Die Energien  $E_{\rm prod}^0$  bzw.  $E_{\rm edukt}^0$  beziehen sich auf den wechselwirkungsfreien Zustand.  $E_{\rm prod}$  bzw.  $E_{\rm edukt}$  auf den Zustand mit lateralen Wechselwirkungen.

Unter der Annahme von paarweise additiven Wechselwirkungen erhält man

$$E'_{\rm edukt} - E_{\rm edukt} = \sum_{i} \phi_{\rm edukt}(i)$$
(2.26)

 $<sup>^{3}</sup>$ Die Wahl für diese Näherung wurde getroffen, da für die simulierte N<sub>2</sub>-Desorption (siehe Kap. 5.2.1) nur Wechselwirkungsbeiträge im Rahmen dieses Modells vorlagen und stellt somit keine Bervorzugung gegenüber den anderen genannten Näherungen dar.

und eine entsprechende Gleichung für die Produkte. Die Summation läuft über alle Paarwechselwirkungen und  $\phi(i)$  ist die entsprechende laterale Paarwechselwirkungsenergie. Laterale Wechselwirkungen in der Form von Hartkugelpotentialen werden nicht mit Geschwindigkeitskonstanten beschrieben, da dies zum einen nicht exakt möglich ist, zum anderen rechnerisch auch nicht effizient wäre.

### 2.3.3 Monte Carlo Methoden zur Lösung der Mastergleichung

Die Mastergleichung (2.2) kann nur für einige einfache Fälle analytisch gelöst werden [18]. Für komplexere Fälle verwendet man numerische Verfahren.

Ein einfaches Verfahren ist die Verwendung von konstanten Zeitschritten  $\Delta t$  [14]. Man nimmt an, daß sich das System zum Zeitpunkt t = 0 im Zustand  $\alpha$  befindet, d.h.  $\mathcal{P}_{\alpha} = 1$ . In der Zeit schreitet man dann mit

$$\mathcal{P}_{\alpha}(t+\Delta t) = 1 - \left[\sum_{\beta} W_{\beta\alpha}\right] \Delta t$$
(2.27)

bzw. mit

$$\mathcal{P}_{\beta}(t + \Delta t) = W_{\beta\alpha} \Delta t, \quad \text{für } \beta \neq \alpha \tag{2.28}$$

fort. Gleichung (2.27) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der man im Zustand  $\alpha$  bleibt, während (2.28) die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der man in den Zustand  $\beta$  wechselt. Der Nachteil dieser Methode ist, daß  $\Delta t$  sehr klein gewählt werden muß, damit die Gleichungen (2.27) und (2.28) die Wahrscheinlichkeiten  $\mathcal{P}_{\alpha}(t)$  gut wiedergeben. Daher ist der Fortschritt in der Zeit nur mäßig.

Neben der Möglichkeit in konstanten Zeitschritten vorwärts zu gehen, kann man auch in jedem Schritt zum nächsten Zeitpunkt, in dem sich die Konfiguration des Systems ändert, vorwärtsschreiten. Dieser Idee liegt folgende fundamentale Annahme, die sogenannte Gillespie Hypothese [19], zu Grunde:

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.

Kinetische Monte Carlo Verfahren werden in zeitabhängige und zeitunabhängige unterschieden. Ein Verfahren wird als zeitunabhängig bezeichnet, wenn es nur ein System lösen kann, dessen Geschwindigkeitskonstanten bzw. Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{\alpha\beta}$  unabhängig von der Zeit sind. Hier wird die zeitabhängige Herleitung vorgestellt [12]. Die Lösung für die zeitunabhängige ergibt sich dabei als Spezialfall. Man definiert

$$S_{\alpha} = \sum_{\beta} W_{\beta\alpha} \tag{2.29}$$

und nimmt an, daß sich das System zum Zeitpunkt t im Anfangszustand  $\alpha$  befindet. Die Wahrscheinlichkeit, daß das System zu einem späteren Zeitpunkt immer noch in der Konfiguration  $\alpha$  ist, ist gegeben durch

$$-\frac{dP_{\alpha}}{dt} = S_{\alpha}P_{\alpha} \tag{2.30}$$

mit  $P_{\alpha}(0) = 1$ . Im Gegensatz zu  $\mathcal{P}_{\alpha}$  in Gleichung (2.2) ist in  $P_{\alpha}$  nicht die Wiederkehr, daß heißt z.B. die Konfigurationsabfolge  $\alpha \to \beta \to \alpha$  enthalten. Die Differentialgleichung (2.30) hat die folgende Lösung

$$P_{\alpha}(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' S_{\alpha}(t')\right).$$
(2.31)

Die Wahrscheinlichkeit, daß die erste Reaktion, die  $\alpha$  in eine andere Konfiguration bringt, zum Zeitpunkt t stattfindet ist gegeben durch

$$R_{\alpha}(t) = -\frac{dP_{\alpha}}{dt}.$$
(2.32)

Daher wählt man einen Reaktionszeitpunkt indem man eine Zufallszahl entsprechend  $R_{\alpha}$  generiert. Erreichen kann man dies durch eine uniforme Zufallsvariable r auf dem Intervall (0, 1], die man mit der Wahrscheinlichkeit, daß die Reaktion bis jetzt noch nicht stattgefunden hat, gleichsetzt, d.h.

$$r = P_{\alpha}(t). \tag{2.33}$$

Für zeitunabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten kann diese Gleichung gelöst werden und man erhält

$$t = -\frac{1}{S_{\alpha}}\ln r. \tag{2.34}$$

Neben der Bestimmung des Reaktionszeitpunktes muß noch die Reaktion ausgewählt werden. Für zeitunabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten wählt man eine Reaktion mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu  $W_{\beta\alpha}$ . Für zeitabhängige wird  $P_{\beta\alpha}(t)$  als Wahrscheinlichkeit definiert, daß zum Zeitpunkt t die Reaktion von der Konfiguration  $\alpha$  zur Konfiguration  $\beta$  nicht stattgefunden hat. Dies kann man ähnlich wie Gleichung (2.31) herleiten und erhält

$$P_{\alpha\beta} = \exp\left(-\int_0^t dt' W_{\beta\alpha}(t')\right). \tag{2.35}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Reaktion zum Zeitpunkt t stattfindet, ist

$$R_{\beta\alpha} := \frac{dP_{\beta\alpha}}{dt} = W_{\beta\alpha}P_{\beta\alpha}.$$
(2.36)

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Reaktion in den Zustand  $\beta$  als erstes stattfindet, ist

$$R_{\beta\alpha}\prod_{\gamma\neq\alpha,\beta}P_{\gamma\alpha} = \frac{R_{\beta\alpha(t)}}{P_{\beta\alpha(t)}}\prod_{\gamma\neq\alpha}P_{\gamma\alpha}(t).$$
(2.37)

Daher muß die Reaktion mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu  $\frac{R_{\beta\alpha(t)}}{P_{\beta\alpha}(t)}$  gewählt werden. Nach Gleichung (2.36) ist dies genau  $W_{\beta\alpha}$ , wobei der Zeitpunkt t, der Zeitpunkt ist bei dem die erste Reaktion stattfindet. Das dargestellte Vorgehen die Reaktion auszuwählen wird als Methode des stochastischen Zeitschritts (Variable Step Size Method = VSSM) bezeichnet.<sup>4</sup>

Eine weitere Methode die Reaktion zu wählen, ist die "First-Reaction-Method" (FRM). Für jede mögliche Reaktion wird eine uniforme (gleichverteilte) Zufallszahl  $r_{\beta\alpha}$  aus dem Intervall (0, 1] generiert. Daraus wird für jede Reaktion ein Zeitpunkt  $t_{\beta\alpha}$  definiert:

$$r_{\beta\alpha} = P_{\beta\alpha}(t_{\beta\alpha}). \tag{2.38}$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Andere Bezeichnungen sind n-fold-way und BKL-Algorithmus.

Die Reaktion mit dem kleinsten  $t_{\beta\alpha}$  läuft als erstes ab. Zur Berechnung des nächsten Zeitschrittes muß Gleichung (2.38) gelöst werden. Bei zeitunabhängigen Systemen ist dies analytisch möglich, man erhält

$$t_{\beta\alpha} = -\frac{1}{W_{\beta\alpha}} \ln r_{\beta\alpha}.$$
(2.39)

Für zeitabhängige Systeme hängt die Lösung von der Form der  $W_{\beta\alpha}$  ab. Im folgenden wird dies für temperaturprogrammierte Desorptionen mit konstanter Heizrate hergeleitet. Bei TPD-Simulationen treten Übergangswahrscheinlichkeiten der Form

$$W = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\rm act}}{k_B T}\right) \tag{2.40}$$

mit  $T = T_0 + Bt$  entsprechend einer Heizrate B auf. Es wird angenommen, daß  $E_{\text{act}}$  und  $\nu_0$  konstant sind. Zur Lösung ist es notwendig das Integral  $\int_{-}^{t} dt' W(t')$  2.35 zu lösen. Dazu muß ein exponentielles Integral verwendet werden:

$$\int_{-}^{t} dt' W(t') = \Omega(t) - \Omega(0)$$
(2.41)

 $\operatorname{mit}$ 

$$\Omega(t) = \frac{\nu_0}{B} (T_0 + Bt) E_2 \left( \frac{E_{act}}{k_B (T_0 + Bt)} \right)$$
(2.42)

und

$$E_2(x) = \int_1^\infty \frac{\exp(-xu)}{u^2} du.$$
 (2.43)

Daher muß der Zeitpunkt  $t_{\beta\alpha}$  für TPDs mit einem Nullstellenverfahren und mit Hilfe numerischer Integration bestimmt werden und gestaltet sich somit sehr aufwendig.

### 2.3.4 Grundlegende Algorithmen

Aus dem vorangegangen Abschnitt ergeben sich zwei grundlegende Algorithmen: VSSM und FRM, die hier noch einmal zusammengefasst werden. Neben diesen beiden Verfahren gibt es noch die "Random Selection Method" (RSM), die ebenfalls vorgestellt wird. Die Algorithmen stellen nur das grundlegende Verfahren dar und sind nicht optimiert. Optimierungen werden erst im Hinblick auf die Simulation von Nanopartikeln während des Entwurfs (siehe Kapitel 4) diskutiert. Einen guten Überblick über Variationen der Algorithmen gibt Segers [20]. Allen Algorithmen ist gemeinsam, daß sie eine bestimmte Abbruchbedingung fordern. Diese

hängt vom Benutzer ab und kann eine begrenzte Anzahl an Schritten, ein bestimmter Bedeckungsgrad, etc. sein.

Im VSSM Algorithmus wird eine Liste  $E(\alpha)$  mit allen Reaktionen, die zu dem gegebenen Zeitpunkt auf der Oberflächenkonfiguration  $\alpha$  möglich sind, gehalten. Die Summe aller Geschwindigkeitskonstanten  $k_e$  aller Reaktionen e aus  $E(\alpha)$  wird ebenfalls berechnet:

$$k(E(\alpha)) = \sum_{e \in E(\alpha)} k_e.$$
(2.44)

Der Algorithmus lautet wie folgt:

1. Initialisierung setze die Zeit $t := t_0$
setze den Anfangszustand $\alpha := \alpha_0$
bestimme die Menge $E(\alpha)$
2. Vorwärtschreiten in der Zeit
generiere ein Zeitinkrement $w$ aus einer normalverteilen Zufallszahl $r$
$w := -\frac{\ln r}{k(E(\alpha))}$ mit $r \in (0, 1]$
setze $t := t + w$
3. wähle eine Reaktion aus $E(\alpha)$ , so daß jede Reaktion $e \in E$ mit einer
Wahrscheinlichkeit von $\frac{k_e}{k(E)}$ gewählt werden kann
führe die Reaktion durch $\alpha := \text{Reaktion}(\alpha, e)$
aktualisiere $E(\alpha)$
4. wenn $E(\alpha) \neq \emptyset$ und die Abbruchbedingung nicht erfüllt ist
gehe zu 2.

Beim RSM-Algorithmus wird keine Liste  $E(\alpha)$  geführt. Stattdessen wählt man zufällig einen Ort und eine Reaktion aus und führt diese aus, wenn sie an der Stelle möglich ist. Dabei ist S die Anzahl der möglichen Reaktionen, die sich ergibt, wenn man annimmt, daß alle Reaktionen an jedem Platz möglich sind. Im Überblick lautet dieser Algorithmus wie folgt:

```
    Initialisierung
setze die Zeit t := t<sub>0</sub>
setze den Anfangszustand α := α<sub>0</sub>
definiere k := S · max<sub>e∈E</sub> k<sub>e</sub>
    generiere ein Zeitinkrement aus einer normalverteilen Zufallszahl r
w := - ln r/k
    Wähle zufällig eine Reaktion e
    Wähle zufällig eine Gitterstelle
    Durchführung
t := t + w
Wenn e an der gewählten Stelle möglich ist,
dann führe e mit der Wahrscheinlichkeit kee kee durch
    Wenn die Abbruchbedingung nicht erfüllt ist,
gehe zu 2.
```

Der RSM Algorithmus hat eine gewisse Verwandtschaft zum VSSM Algorithmus (besonders zu einigen VSSM-Varianten), die "Liste der möglichen Reaktionen" des VSSM-Algorithmus enthält im RSM-Algorithmus alle Reaktionen mit einer erhöhten Geschwindigkeitskonstante max<sub>e∈E</sub>  $k_e$  (auch solche, die nicht möglich sind), damit ist sie aber konstant und muß nicht geführt werden. Ob die entsprechende Reaktion möglich ist, entscheidet sich erst nach Wahl der Reaktion. Der Wert  $k(E(\alpha))$  entspricht dann k. Durch die bedingte Wahl der Reaktion mit  $\frac{k_e}{\max_{e \in E} k_e}$  ist auch die Erhöhung korrigiert. Das Überhöhen der Reaktionskonstanten auf einen gemeinsamen Wert mit der späteren, bedingten Auswahl wird "Oversampling" [20] genannt und auch bei Reaktionsraten mit Nachbarschaftswechselwirkungen verwendet. Der FRM Algorithmus hält ebenso wie der VSSM Algrithmus eine Liste mit allen möglichen Reaktionen, allerdings sind diese zusätzlich nach dem Zeitinkrement w sortiert.

1. Initialisierung t := 0; $\alpha := \alpha_0$  $\mathbf{E} := \emptyset$ für alle möglichen Reaktionen ebestimme ein Zeitinkrement w aus der Zufallszahl r $w := -\frac{\ln r}{k_e}$ füge (e, w) zu  $E(\alpha)$  hinzu 2. wähle das Element (e, w) aus  $E(\alpha)$  mit minimalem w. führe e durch setzte t := t + wentferne alle unmöglich gewordenen Reaktionen e aus  $E(\alpha)$ . generiere eine Wartezeit w für alle neuen Reaktionen füge (e, w) zu E hinzu 3. Wenn die Abbruchbedingung nicht erfüllt ist, gehe zu 2.

Diese Form des Algorithmus wird auch in den Wirtschaftswissenschaften verwendet. Dort ist die Methode als "Discrete Event Simulation" (DES) bekannt.

Die zeitabhängigen Algorithmen unterscheiden sich formal nur wenig von den entsprechenden zeitunabhängigen und werden daher nicht noch einmal aufgelistet. Im Detail liegt der Unterschied in den zeitabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Geschwindigkeitskonstanten. Zum einen ist das Zeitinkrement meist nur numerisch durch ein Nullstellenverfahren bestimmbar und damit deutlich aufwendiger zu berechnen, zum anderen müssen alle Terme in denen  $k_e$  auftritt, in jedem Schritt neu berechnet werden.

### 2.3.5 Parallelisierung der Algorithmen

Rechnerisch aufwendige Probleme werden häufig erst durch parallele Methoden möglich bzw. erlauben den Zugang zu Systemen, die einen erhöhten Aufwand erfordern. Allerdings ist der Gewinn durch Parallelisieren von dem zu berechnenden Problem abhängig. Beim Parallelisieren wird das Problem auf mehrere Rechner bzw. Prozessoren verteilt berechnet. Sofern es notwendig ist, werden Zwischenergebnisse kommuniziert. Grundsätzlich lohnt sich eine Parallelisierung nur dann, wenn der Geschwindigkeitsgewinn dem Kommunikationsaufwand und den Verzögerungen durch Konkurrenz um die Resourcen überwiegt. In der Regel sind Monte Carlo Verfahren ein Standardbeispiel für Algorithmen, die sich gut parallelisieren lassen. Für kinetische Monte Carlo Verfahren gilt dies nicht.

Bei kMC-Simulationen ist man zum einen an längeren Zeitskalen aber auch an größeren Systemen interessiert. Grundsätzlich gibt es zwei Strategien zur Parallelisierung: zur Rechnung auf Clustern versucht man das Gitter in Teilgitter zu zerlegen und auf die einzelnen Rechner zu verteilen, bei Multiprozessorrechnern kann man die einzelnen Reaktionen auf Fäden (Threads) verteilen, das Gitter wird im gemeinsamen Speicher gehalten. Erstere ist interessanter, da von dieser Art mehr Rechnersysteme verfügbar sind. Das Problem ist, daß der Algorithmus nach Voraussetzung (Gillespie Hypothese) seriell ist. Die Zeitinkremente berechnen sich aus der Summe aller Reaktionen und sind nicht konstant. Daher muß nach jedem Schritt kommuniziert werden. Ein einzelner Simulationsschritt ist aber nicht sehr aufwendig. Damit überwiegt der Kommunikationsaufwand.

Eine erste Fallstudie wurde 1996 von Hilbers et. al. veröffentlicht [21]. Aus der gleichen Arbeitsgruppe wurden auch Simulationen mit Hilfe von Zellularautomaten durchgeführt [22]. In jüngerer Zeit wurden von Amar et. al. einige Methoden ("Synchronous Relaxation Algorithm" [23] [24], "Semirigorous Synchronous Sublattice Algorithm" [25], "Rigorous Synchronous Relaxation Algorithm" [26], "Hybrid Asynchronous Algorithm for parallel kMC" [27]) vorgeschlagen. Diese erhöhen die Geschwindigkeit durch Näherungen, die eine seltenere Kommunikation erlauben. Aus der gleichen Gruppe stammt auch ein Versuch kMC-Simulationen auf Mehrprozessorsystemen durchzuführen [28]. Mit der zunehmenden Verbreitung von Mehrkernprozessoren sollte die Parallelisierung von kMC-Anwendungen durch Mehrfädigkeit (Multithreading) interessant werden.

Insgesamt existiert trotz einiger Versuche keine zufriedenstellende Parallelisierung der kMC-Methode zur Verfügung.

### 2.3.6 Weitere kMC-Varianten und Anwendungsgebiete

Von den vorgestellten kMC-Methoden gibt es zahlreiche Varianten hinsichtlich unterschiedlicher Anwendungen. Im folgenden werden nur einige interessante bzw. häufiger auftretende genannt.

Die "self learning kinetic Monte Carlo Methode" [29] geht nicht von einer fertigen Auflistung der einzelnen Reaktionen aus, sondern bestimmt diese erst zur Laufzeit der Simulation. Von Kissel-Osterrieder wurde eine Anknüpfung von kMC-Simulationen an die Gasphase entwickelt [30] [31].

Neben den hier verfolgten kMC-Simulationen mit einem Gitter gibt es auch sogenannte "offlattice kMC-Simulationen", die ohne Verwendung eines Gitters funktionieren. Ein Zwischenstück stellen Simulationen von Phasenübergangen, bei denen zwei unterschiedliche Gitter ineinandergreifen [32] dar.

Kinetische Monte Carlo Methoden werden zur Simulation von Oberflächenreaktionen in der heterogenen Katalyse, von Chemical Vapor Deposition (CVD) [33], von Wachstum dünner Schichten [31], von temperaturprogrammierten Desorptionen und Reaktionen [34], sowie von Cyclovoltagrammen [35] eingesetzt.

# Kapitel 3 Trägergestützte Nanopartikel

In diesem Kapitel werden einige Eigenschaften von geträgerten Nanopartikeln erläutert, besondere Rücksicht wird dabei auf Untersuchungen zur Größe und Form als Grundlage für die folgenden Kapitel gelegt. Es wird kurz auf Oberflächenreaktionen auf geträgerten Partikeln eingegangen. Für detaillierte Beschreibungen sei auf einen Übersichtsartikel von Freund verwiesen [3]. Auf die präparative Darstellung von geträgerten Nanopartikeln wird nicht eingegangen, da sie für die weitere Arbeit nicht relevant ist. Abschließend wird eine Übersicht über bisherige kMC-Simulationen von Reaktionen auf Nanopartikeln gegeben.

## 3.1 Struktur und Morphologie

Als ein Zwischenstück zwischen Atomen in der Gasphase und im Festkörper, zeigen kleine Metallpartikel oft bemerkenswerte physikalische und chemische Eigenschaften. Diese Eigenschaften sind besonders bei ungeträgerten Partikeln von der Größe abhängig, bei geträgerten kommt noch die Wechselwirkung mit dem Träger hinzu, die bestimmte Eigenschaften verändern kann.

Die Struktur von kleinen Metallablagerungen kann mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und Transmissionselektronenmikrospie (TEM) untersucht werden. Mit beiden Methoden kann man atomare Auflösungen der Oberflächen erhalten. TEM kann auch Informationen über die innere Struktur liefern. So kann man feststellen, ob ein ungeordneter oder strukturierter Partikel vorliegt, welche Art von Seiten präsentiert werden und welche Form vorliegt. In Abb. 3.1 ist eine STM-Aufnahme eines Pd-Partikels gezeigt. Die Struktur eines Partikels hängt von der Keimbildungs- und Wachstumsphase ab. Die Gleichgewichtsstruktur kann thermodynamisch aus der freien Oberflächenenergie des Metalls, des Trägers und der Grenzfläche vorhergesagt werden. Je nach Verhältnissen der Parameter kann schichtweises Wachstum oder dreidimensionales Wachstum vorliegen. Im letzteren Fall kann die Gleichgewichtsform durch die Wulff-Konstruktion bestimmt werden.

Metalle wachsen meist dreidimensional auf Oxidflächen und bilden dabei strukturierte Partikel. Ungeordnete Strukturen werden nur bei tiefen Temperaturen wie z.B. dem Wachstum unter Stickstoff beobachtet. Meist wird die Gleichgewichtsform aufgrund von kinetischen Hemmungen erst bei höheren Temperaturen angenommen. Bei höheren Temperaturen können Atome des Partikels in das Substrat diffundieren, die Partikel können sintern, d.h. größere Partikel wachsen auf Kosten von kleineren und die Morphologie kann sich ändern. Die Morphologie kann auch von der Umgebung abhängen, wie das in Abb. 3.2 gezeigt ist [37]. Unter Beachtung dieser Ergebnisse ist es fraglich, ob geträgerte Partikel während der Reaktion ihre Gleichgewichtsform behalten.

Metall und Träger können an der Grenzfläche unterschiedliche Periodizitäten in ihrer Kristallstruktur besitzen oder die gleiche. Diese Eigenschaft wird als inkommensurabel bzw.



Abbildung 3.1: Atomar aufgelöstes STM-Bild (95 x 95 Å<sup>2</sup>) eines strukturierten nanoskaligen Pd-Partikels [36].



Abbildung 3.2: In situ TEM Bilder (A,C und E) eines Cu/ZnO zusammen mit ihren entsprechenden Wulf-Konstruktionen der Cu Partikel. (A) Das Bild wurde bei einem Druck von 1.5mbar H<sub>2</sub> bei 220° aufgenommen. (C) wurde bei einer Gasmischung von H<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 3 bei einem Gesamtdruck von 1.5mbar bei 200°C erhalten. (E) wurde ein in einer Gasmischung aus H<sub>2</sub> (95%) und CO (5%) bei einem Gesamtdruck von 5mbar bei 200°C erhalten. [37]

kommensurabel bezeichnet.

# 3.2 Adsorptions- und Reaktionsverhalten

Kleine geträgerte Metallpartikel können sich in ihrem Reaktionsverhalten deutlich von einzelnen Kristallflächen unterscheiden. Zum einen können Eigenschaften des Partikels selber, zum anderen kann in der Heterogenität des Gesamtsystem mit dem Träger die Ursache dafür liegen.

So können zum Beispiel Partikel auf dem Träger Vorläufer für Adsorbate auf dem Partikel darstellen, sog. "spill-over-effect". Bei kleineren Metallpartikeln mit weniger als 20 Atomen kann das Adsorptionsverhalten direkt von der speziellen elektronischen Struktur abhängen. Neben diesen elektronischen Effekten können auch geometrische Effekte eine Rolle spielen. Betrachtet man einen geordneten Partikel so nimmt die Anzahl der Kantenatome im Verhältnis zu den Facettenatomen mit zunehmender Größe ab.

Das Reaktionsverhalten von geträgerten Nanopartikeln wurde mir Molekularstrahltechniken untersucht [38]. Dabei wurde festgestellt, daß Bedeckungsfluktuationen das makroskopische Verhalten deutlich verändern können [38]. Es wird davon ausgegangen das dies ein allgemeines Phänomen ist. An Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Modellkatalysatoren wurde eine Sauerstoffspeicherung als Grenzflächenoxid zwischen Partikel und Träger beobachtet [39].

# 3.3 Übersicht über bisherige kMC-Simulationen von geträgerten Nanopartikeln

Kinetische Monte Carlo Simulationen lassen sich in drei wesentliche Gruppen unterteilen. Die erste passt ihre Geschwindigkeitskonstanten an experimentelle Ergebnisse an, die zweite geht von *ab-initio*-Rechnungen aus, die letzte untersucht das Verhalten von Systemen unter Variation der Geschwindigkeitskonstanten. Von letzteren wurde eine ganze Reihe von theoretischen Untersuchungen der CO-Oxidation und Reaktionen mit vergleichbarer Stöchiometrie an Nanopartikeln durch Kasemo und Zhdanov durchgeführt [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46]. Ähnliche Simulationen wurden von Kissel-Osterrieder zum Vergleich mit Mean-Field-Modellen durchgeführt [30]. Simulationen der zweiten Gruppe wurden von Hoffmann zur Simulation der CO- und Methanol-Oxidation auf Palladiumpartikeln verwendet [47]. Nanopartikel in Brennstoffzellen wurden von Eikerling simuliert [48]. Vollständige *ab-initio* kMC Berechnungen von Nanopartikeln wurden bis jetzt nicht durchgeführt.

Eine wesentliche Herausforderung der kMC-Simulation von Nanopartikeln ist neben der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten die Modellierung der Oberfläche. Im Vergleich zu Kristallebenen treten hier Kanten zwischen den Facetten auf und die einzelnen Facetten besitzen unterschiedliche Elementarzellen. Die einfachsten Oberflächenmodelle ignorieren diese Besonderheiten und verwenden als Gitter eine einfache Ebene ohne periodische Randbedingungen [48]. Die weiteren, oben zitierten Arbeiten lassen das Problem unterschiedlicher Elementarzellen ungelöst und differenzieren zwischen den einzelnen Facetten durch Markieren<sup>1</sup> der Elementarzellen (siehe Abb. 3.3 und 3.5). Dadurch ist die Gesamtzahl der Gitterstellen verschieden und die Seitenflächen besitzen in der Regel zu viele Adsorptionstellen. Bei der Diffusion zwischen den einzelnen Seitenflächen wird teilweise nicht zwischen Diffusion innerhalb der Facetten und zwischen den Facetten über eine Kante hinweg unterschieden. Über die Kanten hinweg müssen die lateralen Wechselwirkungen mit anderen Wechselwirkungsenergien betrachtet werden oder es gibt keine Wechselwirkung über die Kante hinweg. Dies macht die Simulation komplexer, so daß sie meist vernachlässigt werden, bzw. über die Kanten hinweg "weiterwirken". Bei der Simulation von gestuften Flächen kann man hierzu

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Im Englischen wird hier häufig das Wort "Label" verwendet.



Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Gitter, das Zhdanov und Kasemo zur kMC-Simulation von Oberflächenreaktionen auf Nanopartikeln verwendeten. (Das Originalgitter hat mehr Gitterplätze, läßt sich aber schlecht darstellen.)

einige leere Elementarzellen in die Ebene einfügen [49].

Henry modelliert zur Simulation der NO-CO-Reaktion auf einem Pd-Partikel die einzelnen (100)- und (111)-Flächen [50], allerdings betrachtet er keine Diffusion und es bleibt unklar, ob Reaktionen über die Facettengrenzen hinweg berücksichtigt sind.

Die Modellierung der Oberfläche wird in der vorliegenden Diplomarbeit erweitert, so daß die Gitterplätze der Oberfläche von Nanopartikeln besser repräsentiert werden können. Während der Entwicklung wurde von Pitsch et al. auch eine Erweiterung der Oberfläche vorgenommen [51] (siehe Abb. 3.5). Oberflächenreaktionen bei gleichzeitiger Restrukturierung des Partikels wurden von Kasemo und Zhdanov [42], sowie von Myshalyavtsev [52] (vgl. Abb. 3.6) untersucht.



Abbildung 3.4: Das von Hoffmann verwendete Gitter zur kMC-Simulation von Oberflächenreaktionen auf einem Pd-Partikel. Es weist eine hexagonale Struktur auf. Die Gitterstellen auf den Seitenflächen sind als solche markiert (grauer Hintergrund). [47].



Abbildung 3.5: Das von Pitsch verwendete Gitter eines kuboktaedrischen Nanopartikels zur Simulation von Reaktionen in Brennstoffzellen. Die Adsorptionsstellen sind als kleine blaue Kugeln dargestellt.[51]



Abbildung 3.6: Gleichgewichtsbedeckungen des Supports und des Nanopartikels bei verschiedenen Temperaturen. Der Nanopartikel verändert seine Form unter den Reaktionsbedingungen. Die Seitenflächen sind nicht berücksichtigt, da das zugrunde liegende Modell (vermutlich) zu jedem Gitterplatz eine Höhe speichert. [52]

# Kapitel 4

# Entwurf des Computerprogramms

### 4.1 Einleitung

In Kapitel 2 wurde die physikalische Beschreibung abgeschlossen und mögliche Algorithmen vorgestellt. In diesem Kapitel wird der Entwurf des Computerprogramms zur Durchführung von kMC-Simulationen beschrieben. Dabei werden zeitunabhängige Simulationen im Vordergrund stehen. Da die Anwendung performancekritisch ist, wird als Entwurfsverfahren Software Performance Engineering (SPE) [6] verwendet bzw. untersucht, inwiefern es sich für den Entwurf solcher Anwendungen eignet.

# 4.2 Einführung in das Software Performance Engineering

Viele Softwareprodukte verfehlen ihre Performanceziele, da die Projekte insofern falsch angegangen werden, daß man zunächst einen Entwurf implementiert und dann ausgehend von der Implementierung versucht, die Performance (Leistung) zu verbessern (sog. "Fix-it-Later Approach"). Dabei zeigen Softwaremetriken, daß es doppelt soviel Zeit kostet ein Problem im Code zu beheben als in der Architektur.

Software Performance Engineering (SPE) ist ein systematischer, quantitativer Ansatz, um Software Systeme zu konstruieren, die Performancezielen genügen. Im SPE-Prozeß wird von der zu entwickelnden Software ein Modell entworfen und hinsichtlich der Performance und der Resourcenanforderungen quantitativ analysiert. Dadurch kann vor der Implementierung festgestellt werden, ob die Performanceziele erreicht werden und gegebenfalls die Architektur angepaßt werden.

Zunächst muß das Performance Risiko abgeschätzt werden. Danach richtet sich auch der Aufwand für den SPE-Prozeß. Im nächsten Schritt identifiziert man typische Anwendungsfälle, die für die Performance kritisch sein können. Zu jedem kritischen Anwendungsfall wählt man Schlüsselperformanceszenarien aus. Dies sind Szenarien, die entweder häufig ausgeführt werden oder perfomancekritisch sind. Jedes Szenario stellt eine Arbeitslast für das zu entwerfende System dar. Anschließend setzt man die Performanceziele für jede Arbeitslast fest. Diese stellen die quantitativen Kriterien für das zu entwickelnde System dar. Diese Ziele können nach Art der Anwendung in Form von Antwortzeit, Durchsatz oder Resourcenbeschränkungen gesetzt werden. Die Prozesse der geplanten Software werden als Ausführungsgraphen modelliert. Anhand des Ausführungsgraphen werden Softwareresourcen ermittelt. Diese Softwareresourcen werden auf die Computerresourcen, wie z.B. den Festplattenzugriffen, abgebildet. Im zunächst letzten Schritt ermittelt man die Performance des Modells. Je nach Ergebnis muß das Konzept verändert werden, die Performanceziele überdacht werden oder im günstigen Fall entspricht die Performance des Modells den Zielen und man kann die Software implementieren.

# 4.3 Anforderungen

Die zu entwerfende Anwendung soll kMC-Simulationen von Oberflächenreaktionen auf Nanopartikeln mit dem Ziel, Mean-Field-Modelle zu entwerfen, ermöglichen. Im Gegensatz zu den meisten bisherigen Anwendungen soll sich die Implementierung nicht auf eine bestimmte Reaktion und Oberfläche beschränken. Vielmehr soll der Benutzer die Oberfläche- und die Reaktionen als Eingabe bestimmen. Trotz der Verallgemeinerung soll eine hohe Performance erzielt werden. Als Oberfläche soll der Benutzer Partikel (mit Träger) aus Flächen, Kanten und Ecken zusammensetzen können. Daneben sind aber auch Oberflächenmodelle ohne Defekte oder mit Stufen zu berücksichtigen. Bei Oberflächenreaktionen sollen auch Nachbarschaftswechselwirkungen modelliert werden können.

Als Ausgabe sind die Oberflächenkonfigurationen, der Bedeckungsgrad, die zu bestimmten Zeitpunkten abgelaufenen Reaktionen und Reaktionsgeschwindigkeiten von Interesse.

Trotz der Verwendung eines randomisierten Algorithmus sollen die einzelnen Simulationen reproduzierbar sein. Die Implementierung soll auf die Betriebssysteme Linux und Windows ausgerichtet sein, die Portierbarkeit auf andere Betriebssysteme ist wünschenswert.

Die Software wird nur von einem einzelnen Benutzer verwendet. Es kann davon ausgegangen werden, daß sie alleine auf einem Rechner betrieben wird. Daher ist eine Performanceanalyse hinsichtlich der Konkurrenz von Resourcen nicht notwendig. Die bisherigen Implementierungen, die meist auf eine bestimmtes Problem zugeschnitten sind, bieten einen reichen Erfahrungsschatz für performancekritische Aspekte.

Als Anwendungsfälle treten neben einzelnen Simulationen, d.h. bei bestimmter Temperatur und bestimmten Partialdrücken, auch Untersuchungen des Reaktionsverhalten desselben System bei verschiedenen Temperaturen und Drücken auf. Dies kann in der Größenordnung von 1000 Simulation liegen [16]. Die Simulationsläufe lassen sich leicht parallelisieren, da sie unabhängig voneinander auf verschiedenen Rechnern durchgeführt werden können. Daher wird im folgenden nur der Fall einer einzelnen Simulation betrachtet.

Im Detail lassen sich die Anwendungsfälle nach der Art ihrer Oberfläche und der Reaktionen einteilen. Als Oberflächen sind einfache Kristallflächen mit jeweils unterschiedlichen Elementarzellen, wie z.B. quadratische oder hexagonale Oberflächen mit Stufen, Oberflächen mit Inseln und Oberflächen von Nanopartikeln unterteilen (siehe Abb. 4.1). Als Reaktionen kommen zum einen solche mit bzw. ohne Nachbarschaftswechselwirkungen vor. Besonders kritisch sind Simulationen, die neben langsamen auch schnelle Reaktionen beinhalten, da erstere die Gesamtsimulationszeit bestimmen, letztere das Verhältnis von Simulationszeit zu Rechenzeit. Als Szenarien werden drei Simulationsbeispiele gewählt: Das ZGB-Modell [53], die Desorption von  $N_2$  von gestuften Rh(111) [49] und die CO-Oxidation auf einem Palladium-Partikel. Die Wahl der Szenarien kann hier nicht nur hinsichtlich der Performance getroffen werden, da auch die entsprechenden Simulationseingabedaten vorhanden sein müssen. Außerdem wurden sie so gewählt, daß das Ergebnis auch gleichzeitig zur Validierung verwendet werden kann. So sind aber dennoch die wesentlichen Anwendungsfälle hinsichtlich der Oberflächen (einfache Kristallfläche, gestufte Oberfläche und Partikel) und der Reaktionen (mit und ohne Nachbarschaftswechselwirkungen) vertreten. Performanceziele hinsichtlich der Antwortzeit sind nicht genau setzbar, da die Anzahl der notwendigen Simulationsschritte stark von der Natur der simulierten Reaktion abhängig ist. Desweiteren kann beim Benutzer auch eine relativ hohe Akzeptanz von längeren Simulationszeiten für eine große Anzahl von Simulationen bzw. von komplexen Modellen vorausgesetzt werden. Besonders bei *ab-initio* Berechnungen zur Bestimmung der Eingabeparameter sind z.T. Wochen notwendig.

Aus anderen kMC-Simulationen ist bekannt, daß ein Durchsatz in der Größenordung von



Abbildung 4.1: Beispielhafte Übersicht über Oberflächen, die in kMC-Simulationen auftreten können.

 $10^{-5}$ s bis  $10^{-6}$ s pro Simulationsschritt [20] [30] erreicht werden kann. Da die Länge der Simulationszeit von der Größe der Oberfläche und von der Art der Reaktionen abhängt, läßt sich keine genaue Antwortzeit festlegen.

## 4.4 Entwurf

Der Entwurf gliedert sich in die Modellierung der Oberfläche, der Reaktionen mit ihren Edukten, Produkten und Raten, sowie der Reaktionsliste.

### 4.4.1 Modellierung der Oberfläche

Zur Beschreibung der verschiedenen Oberflächenkonfigurationen  $\alpha$  (vgl. Kap. 2) ist eine Datenstruktur notwendig. Diese Datenstruktur ordnet jedem Oberflächenplatz einen bestimmten Zustand zu. Eine bestimmte Oberflächenkonfiguration kann daher als Funktion  $\alpha : S \to \mathcal{A}$  aufgefaßt werden, wobei S die Menge der Oberflächenplätze und  $\mathcal{A} :=$  Menge aller Adsorbate  $\cup \{\varepsilon\}$  ist. Das Symbol  $\varepsilon$  repräsentiert einen leeren Oberflächenplatz.

Folgende grundlegende Funktionen ergeben sich für die Oberflächendatenstruktur: Sie muß feststellen können, ob eine Reaktion an einem bestimmten Ort möglich ist, sie muß eine Reaktion an einem bestimmten Ort durchführen können und im Falle von Reaktionen mit Nachbarschaftswechselwirkungen muß die Wechselwirkungsenergie bestimmbar sein. Diese Funktionen benötigen während der Auswertung die Besetzung der lokalen Nachbarschaft um einen Ort herum. Alle drei Funktionen sind performancekritisch.

Die Herleitung der Mastergleichung verlangt keine periodische Anordnung der Plätze. Daher sind kMC-Simulationen auch ohne periodisches Gitter möglich. Allerdings sind die lokalen Umgebungen so vielfältig, daß sich eine Reaktion mit einer bestimmten Geschwindigkeitskonstante nur auf wenige Plätze bezieht und meist die Geschwindigkeitskonstanten nicht vorher berechnet werden, sondern erst zur Simulationszeit. Dazu muß aber ein einfaches Modell für die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Wechselwirkung mit der Nachbarschaft vorliegen <sup>1</sup>.

Neben der geringeren Anzahl der Prozesse hat die Periodizität des Gitters den Vorteil, daß als Datenstruktur ein Feld der Form  $S = [0..L_0) \times [0..L_1) \times [0..P)$ , wobei  $L_0$  bzw.  $L_1$  die Dimensionen des Gitters und P die Anzahl der Plätze pro Elementarzelle sind (siehe Abb. 4.2a)), verwendet werden kann. Diese Datenstruktur wird bei einfachen Kristallflächen verwendet [20]. Betrachtet man nur einen Platz pro Elementarzelle, so kann sie auf  $S = [0..L_0) \times [0..L_1)$ reduziert werden.

Geht man davon aus, daß gar keine Periodizität vorliegt, modelliert man jeden Platz für sich und verbindet sie durch Zeiger miteinander (siehe Abb. 4.2 b)). Eine Alternative ist es, daß man evtl. vorhandene Elementarzellen für sich modelliert und dann ebenfalls durch Zeiger verbindet (siehe Abb. 4.2c)). Einen Nachtteil der beiden letztgenannten Möglichkeiten ist, daß das Modell nicht mehr kompakt im Speicher liegt und damit die Lokalität benachbarter Plätze sich nicht im Speicherabbild wiederspiegelt. Des weiteren ergibt sich die Orientierung bzw. Nachbarschaftsbeziehung der einzelnen Plätze nicht mehr implizit aus der Datenstruktur, sondern muß explizit modelliert werden. Verwendet man eine Datenstruktur in der eine Elementarzelle als Einheit vorkommt, kann man die Besetzung der Plätze dieser Elementarzelle als Bitmuster abspeichern. Dazu werden pro Platz  $\lceil \log_2 |\mathcal{A}| \rceil$  Bits benötigt. D.h. verwendet man z.B. vier Adsorbate, so werden 3 Bits benötigt. Das heißt, die Elementarzelle kann auf einem Rechner mit 32bit breiten Registern maximal 10 Plätze besitzen (vgl. Abb. 4.3). Diese Datenstruktur ist hinsichtlich der Anzahl der Adsorbate und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Dieses Problem taucht z.B. bei Simulationen von Phasenumwandlungen in Metallen auf. Dort liegt es in der Natur des Prozesses, daß keine Periodizität auftritt. Die Reaktionsgschwindigkeitskonstanten für die Umordnungsprozesse können hier mit zuvor trainierten neuronalen Netzen berechnet werden [32]





Abbildung 4.2: Verschiedene Datenstrukturen zur Modellierung der Oberfläche. Ein Kreis repräsentiert einen Adsorptionsplatz. Ein Paralellogramm steht für eine Elementarzelle.



Abbildung 4.3: Beispiel, wie eine Elementarzelle als Bitmuster abgelegt werden kann. Das zugrundeliegende Gitter einer (111)-Fläche hat pro Elemetarzelle sechs Gitterplätze. Diese sind farbig nach ihrem Typ (terminal - gelb, verbrückt- grün, fcc bzw. hcp - blau und rot) gekennzeichnet. Die Liste (rechts) zeigt die Zuordnung zwischen den möglichen Adsorbaten und deren Kodierung. Unten ist das Bitmuster für eine Elementarzelle mit einer bestimmten Besetzung gezeigt.

der Anzahl der Plätze nicht skalierbar. Allerdings liegt sie für typische Gitter in der richtigen Größenordnung und im Hinblick auf zunehmende Verbreitung von 64bit-Prozessoren, stellt diese Skalalierbarkeit kein sehr großes Hindernis dar.

Strukturierte Nanopartikel zeigen auf ihren Oberflächen innerhalb ihrer Kanten und Flächen Periodizität. Um diese Auszunutzen wurde zunächst versucht eine Datenstruktur zu entwerfen, die der in Abb. 3.5 bzw. 3.6 entspricht. Dies ist allerdings nicht möglich, wenn man die Anzahl der Plätze korrekt wiedergeben und dabei noch den Träger berücksichtigen möchte. Desweiteren ist solch ein Modell zu aufwendig, um Nanopartikel zu konstruieren, die sich zum Träger hin verjüngen.

Es wurde abschließend folgendes Modell entwickelt. Die Oberfläche S des Nanopartikels wurde zerlegt in *Oberflächenteile:*  $S_i$  Facetten, Kanten und Ecken. Diese werden für sich als Felder dargestellt. Für eine Facette erhält man  $S_i = [0..L_{i,0}) \times [0..L_{i,1}) \times [0..P_i)$ . Kanten und Ecken werden entsprechend um eine bzw. zwei Dimensionen reduziert modelliert. Da die Facetten nicht zwingend rechteckig sind, wird (neben dem leeren Platz  $\varepsilon$ ) eine weitere ausgezeichnete Besetzung  $\phi^2$  definiert, die einen unbenutzten Platz repräsentiert. Um festzustellen, ob sich eine Zelle am Rand eines Oberflächenteils befindet, wird ein Rand aus Elementarzellen mit unbenutzten Gitterplätzen um das Gitter der Seitenfläche gesetzt. So können alle Plätze eines Oberflächenteils mit ihren Nachbarschaftsbeziehungen modelliert werden. Ein einzelner Platz ist dabei durch die Angabe von  $S_i(x, y, platz)$  eindeutig bestimmt. Das Modell entspricht bis auf die Hinzunahme eines weiteren ausgezeichneten Besetzungszustands  $\phi$  dem oben vorgestellten Modell mit der Felddatenstruktur (siehe 4.2 a)).

Es fehlen noch die Nachbarschaftsbeziehungen zwischen den besetzten Plätzen am Rand des Oberflächenteils. Dazu werden *Oberflächenverbindungen* eingeführt. Diese verbinden zwei Elementarzellen zweier Oberflächenteile miteinander. D.h. sie entsprechen einer symmetri-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Das Symbol  $\phi$  soll einen durchgestrichenen Platz veranschaulichen.



Abbildung 4.4: Beispiel der entworfenen Datenstruktur für Oberflächen von Nanopartikeln. Gezeigt sind zwei Auschnitte von Oberflächenteilen - beides Seitenflächen. Die obere Seitenfläche besitzt eine quadratische Elementarzelle mit einem Gitterplatz. Die untere Seitenfläche eine Elementarzelle mit zwei Gitterplätzen. Unbenutzte Gitterplätze sind schwarz, leere weiß und besetzte rot ausgefüllt.

schen Relation  $\pi \subset \{id\} \times \{S_i\} \times ([0..L_{i,0}) \times [0..L_{i,1})) \times \{S_j\} \times ([0..L_{j,0}) \times [0..L_{j,1}))$ , wobei  $\{id\}$  eine Menge von Identifikationssymbolen ist. Die Nachbarschaftsbeziehung zwischen den Plätzen ergibt sich aus der Nachbarschaftsbeziehung zwischen den Elementarzellen. Ein Beispiel für diese Datenstruktur findet sich in Abb. 4.4.

Verschiedene Situationen, die beim Verknüpfen von Oberflächenteilen auftreten können, sind in Abb. 4.5 beispielhaft dargestellt. Im einfachsten Fall (vgl. Abb. 4.5 a)) verläuft die Kante der Seitenfläche entlang des Randes der Elementarzelle und die zu verbindenen Ränder der Elementarzellen sind gleich lang. Dabei können die Elementarzellen verschieden sein. Die in Abb. 4.5 a) dargestellte Verknüpfung tritt zum Beispiel bei der Verbindung von (111) mit (100) Flächen auf. Abb. 4.5 b) zeigt den Fall, daß die Kante innerhalb der Elementarzelle verläuft. Da die Kantenabschnitte innerhalb einer Elementarzelle gleich lang sind und die Elementarzellen alle identisch sind, lassen sie sich wie in a) verbinden. Abb. 4.5c) und d) zeigen den Fall, daß durch den Kantenverlauf verschiedene Elementarzellen entstehen, so daß auch zwei verschiedene Reaktionsarten an der Kante zu erwarten sind. Diese Situation kann im vorgestellten Modell auf zwei Arten repräsentiert werden: Zum einen (siehe Abb. 4.5 c) kann man eine Elementarzelle markieren (in der Abbildung durch einen grünen Hintergrund dargestellt) und dafür für alle Kanten, die gleiche id (Farbe der Kante) verwenden, zum anderen (siehe Abb. 4.5 d)) kann man für die Verbindung der beiden unterschiedlichen Elementarzelltypen verschiedene ids (durch verschiedene Farben der Kanten dargestellt) verwenden. In Abb. 4.5 e) besitzen die aneinandergrenzenden Ränder der Elementarzellen unterschiedliche Längen. Allerdings ist die eine ein Vielfaches der anderen. Dadurch läßt sich die Verbindung ähnlich wie in Abb. 4.5 d) modellieren. In Abb. 4.5 f) ist dies nicht der Fall, daher ergeben sich lokal viele verschiedene Nachbarschaften, die alle durch unterschiedliche a)



Abbildung 4.5: Beispiele für verschiedene Verbindung von Oberflächenteilen.

ids (dargestellt durch Zahlen) der Kanten repräsentiert werden müssen. Der Nachteil in dieser Situation ist nicht so sehr die Anzahl der Kanten, als vielmehr, daß für jede Kante auch entsprechende Reaktionen definiert werden müssen. Bei zwei Reaktionen an der Kante wären für die Situation in Abb. 4.5 a) auch nur zwei Reaktionen im Modell notwendig, dagegen sind es für die Verbindung in Abb. 4.5 e) sechzehn. Um die Anzahl der Kanten geringer zu halten, könnte man auch die Nachbarschaftsverhältnisse innerhalb der Seitenflächen ausnutzen, in Abb. 4.5 d) könnte man so einen Kantentypen entfernen. Der Nachteil wäre, daß die Eduktteilmuster größer werden. In der Modellierung von geträgertern Nanopartikeln ist die Beschreibung der Kanten zwischen den Oberflächenteilen gut lösbar, da über die Kantenatome ein definierter Zusammenhang zwischen den Elementarzellen besteht, so daß meist Situationen wie in Abb. 4.5 a)-d) auftreten. Nanopartikel, die inkommensurabel auf dem Träger sitzen, führen allerdings zu Situationen wie in Abb. 4.5 e).

Da das Verhältnis von Rand zu Oberfläche zu groß ist, werden meist periodische Randbedingungen verwendet. Verwendet man Felder als Datenstruktur läßt sich das dadurch realisieren, daß man den nächsten Nachbarn nach  $(x + 1) \mod L_{i,0}$  berechnet. Damit lassen sich allerdings nur parallelogrammförmige Grundflächen realisieren. In unserem Modell wäre dies ein Sonderfall für eine Facette bzw. Kante. Die periodischen Randbedingungen sind auch mit den eingeführten Oberflächenverbindungen realisierbar, allerdings auf Kosten einer schlechteren Performance. Will man dies vermeiden muß man die Oberflächenteile verfeinern, indem man die entsprechenden Methoden überlädt. In dem vorliegenden Entwurf werden periodische Randbedingungen durch Oberflächenverbindungen modelliert.

Das vorgestellte Modell läßt sich auf *dreidimensionale Strukturen* erweitern, indem man übereinanderliegende Elementarzellen von in Schichten angeordneten Facetten über Oberflächenverbindungen miteinander verbindet. Möchte man eine höhere Performance erreichen, kann man die Datenstruktur der Facette, um eine Dimension erweitern. Eine weitere interessante Herausforderung an die Datenstruktur von Oberflächen ist das Wachstum von Facetten bzw. die Formänderung von Nanopartikeln. Diese kann über den Wechsel von unbenutzte in leere Plätze während der Simulation berücksichtigt werden.

### 4.4.2 Modellierung der Adsorbate

Im letzten Abschnitt wurde vorausgesetzt, daß man Adsorbate als Werte eines Feldes (bzw. eines Bitmusters) repräsentieren kann. Dies ist sehr effizient und gut, solange man nur Spezies modelliert, die höchstens eine Bindung zur Oberfläche ausbilden. Auch die Sauerstoffadsorption ist in diesem Modell möglich, da bei der Adsorption zwar pro Molekül zwei Bindungen zur Oberfläche ausgebildet werden, allerdings das Molekül dissoziert. Das Problem der Mehrfachadsorption mit der bisherigen Datenstruktur wird in Abb. 4.4.2 veranschaulicht. Zusammenfassend ist die intramolekulare Bindung der adsorbierten Spezies nicht berücksichtigt. Diese läßt sich durch Referenz auf die jeweils andere Adsorptionsstelle hinzufügen (siehe Abb. 4.4.2 d)). Diese Alternative hat den Vorteil, daß man die Besetzung immer noch als Wert speichern kann. Allerdings wird die Datenstruktur der Oberfläche bei Mehrfachadsorptionen sehr groß. Eine bessere Alternative ist es, der Natur entsprechend eine eigene Datenstruktur für die adsorbierte Spezies zu entwerfen und an dem Adsorptionsplatz eine Referenz darauf zu halten (siehe Abb. 4.4.2 c)).

Im hier vorgestellten Entwurf wird die Mehrfachadsorption nicht berücksichtigt, da für entsprechende Oberflächenreaktionen zur Zeit noch keine Geschwindigkeitskonstanten vorliegen.

### 4.4.3 Modellierung der Reaktionen

Eine Reaktion von Adsorbaten kann als eine Umbesetzung der Oberfläche unter bestimmten Voraussetzungen verstanden werden. Betracht man eine Diffusion, so wird der Platz, auf



Abbildung 4.6: Grenzen des Oberflächenmodells bzgl. der Mehrfachadsorption von Molekülen. Die Oberfläche ist schematisch in Form von fünf Atomen dargestellt, auf der zu Beginn (a) die Spezies A adsorbiert ist. Abb. b) beschreibt die Situation nach der Adsorption eines Moleküls AB auf der Oberfläche, das die Adsorbate als Werte eines Feldes speichert. Es ist unklar zu welchem Adsorbat der Sorte A der Adsorbat B eine Bindung besitzt. c) Mögliche Lösung durch Einführen einer Datenstruktur für Moleküle. d) Mögliche Lösung durch Ablegen der Bindung in der Oberflächendatenstruktur.

dem sich die Spezies vor der Diffusion befand, geleert, d.h. mit  $\varepsilon$  besetzt und der Platz, auf den die Spezies wechselt, mit dem Wert, der die Spezies repräsentiert, besetzt. Voraussetzung dazu ist, daß der erstgenannte Platz mit dieser Spezies besetzt, während letzterer frei sein muß.

Eine Reaktion läßt sich daher als Austausch von Teilbesetzungen der Oberfläche verstehen. Ein Ausschnitt der besetzten Oberfläche wollen wir Muster nennen. Eine Reaktion besteht aus zwei Mustern. Einem, das mit Eduktmuster bezeichnet wird, repräsentiert die Voraussetzung, daß die Reaktion an dieser Stelle möglich ist und muß daher lokal mit der Oberfläche übereinstimmen. Das zweite Muster, das sogenannte Produktmuster, legt fest wodurch bestimmte Platzbesetzungen auf der Oberfläche ersetzt werden sollen (siehe. Abb. 4.7). Die Datenstruktur der Muster ergibt sich aus der Datenstruktur der Oberfläche. Das heißt, ein Muster  $\mathcal{M}$  besteht aus Teilmustern  $\mathcal{M}_i$  entsprechend den Oberflächenteilen  $\mathcal{S}_i$ , die das Muster  $\mathcal{M}$  überdeckt. Ein Teilmuster ist also ein Feld mit  $\mathcal{M}_i = [-mx.mx'] \times [-my.my'] \times [0..P_i).$ Diese Struktur könnte nur rechteckige Teilmuster darstellen, daher besitzen Muster ein weiteres Symbol, das kennzeichnet, ob ein Platz zum Muster gehört. Die Elementarzelle (0,0)eines Teilmusters wird lokaler Ursprung des Teilmusters genannt. Durch Angabe eines Ortes, dem sogenannten Anlegepunkt, bestehend aus  $S_i$  und (x, y) auf der Oberfläche ist bestimmt, wo der lokale Ursprung des Teilmusters anzulegen ist. Alle anderen Elementarzellen und damit auch Plätze des Teilmusters sind dadurch den entsprechenden Elementarzellen bzw. Plätzen des Oberflächenteils  $\mathcal{S}_i$  eindeutig zugeordnet und können somit verglichen bzw. ersetzt werden. Es bleibt, die anderen Teilmuster auf ihre entsprechenden Oberflächenteile anzulegen.

Dazu wird im Teilmuster abgelegt, in welcher Elementarzelle der Oberfläche eine Oberflächenverbindung erwartet wird und mit welcher Elementarzelle auf dem Nachbarteilmuster diese verbunden ist. Dadurch können indirekt alle Anlegepunkte der Teilmuster bestimmt werden (siehe Abb. 4.8). Die Gesamtdatenstruktur des Musters ist ein zusammenhängender markierter Graph. Die Teilmuster entsprechen Knoten, die mit dem Oberflächenausschnitt markiert sind. Die indirekten Oberfächenverbindungen entprechen Kanten. Das Anlegen ei-



Abbildung 4.7: Reaktion als Austausch von Teilgebieten der Oberfläche am Beispiel einer Diffusion. Der Ort an dem das Eduktmuster b) auf die Oberfläche ist grün markiert.

nes Musters kann daher mit einer Breiten- bzw. Tiefensuche durchgeführt werden.

### Modellierung der Geschwindigkeitskonstanten und der Nachbarschaftswechselwirkungen

In dem bisher beschriebenen Modell der Reaktion besitzt jede Reaktion ein Edukt- und ein Produktmuster. Zu diesem Paar ordnet man im einfachsten Fall eine Geschwindigkeitskonstante zu Beginn der Simulation zu. Möchte man Nachbarschaftswechselwirkungen berücksichtigen, so müßte man für jede Nachbarschaftskonfiguration ein Eduktmuster bestimmen und diese Reaktion dann mit der entsprechenden Rate versehen. Dieser Ansatz hat den Nachteil, daß für jede Nachbarschaftskonfiguration eine Reaktion zum Modell hinzugefügt werden muß. Betrachtet man ein quadratisches Gitter und eine Desorptionsreaktion, wobei nur die nächsten Nachbarn und nur eine adsorbierte Spezies vorliegt, so erhält man bereits  $2^4$  Eduktmuster. Dies ist sowohl bei der Eingabe wenig praktikabel als auch rechenaufwendig. Daher wird die Störung erst berechnet, wenn die Reaktion ausgeführt werden soll.

Die Nachbarschaftswechselwirkung wird nicht auf einen bestimmten Näherungsansatz hin modelliert, sondern es werden folgende Grundannahmen getroffen. Sofern diese mit dem Ansatz vereinbar sind, läßt sie sich mit dem folgenden Modell umsetzen.

- die Nachbarschaftswechselwirkungen sind additiv
- die Nachbarschaftswechselwirkungen sind vollständig aus der Nachbarschaftskonfiguration vor der Reaktion berechenbar

Es wird angenommen, daß eine Nachbarschaftsgeschwindigkeitskonstante folgende Form hat

$$k = \nu_0 \exp\left(\frac{E_{\rm act} + \alpha \Delta E_{\rm NB}}{k_B T}\right),\tag{4.1}$$

wobei die Werte für  $\nu_0$ ,  $E_{act}$  und  $\alpha$  bzgl. einer Geschwindigkeitskonstante konstant sind. Das Eduktmuster wird um eine Nachbarschaft erweitert. Das Produktmuster und die Nachbarschaft dürfen sich nicht überlappen, das heißt, Nachbarschaftswechselwirkungen finden nur zwischen dem Produktmusterbereich als Ganzem und den einzelnen Adsorbaten in der Nachbarschaft statt, die dadurch auch von der Reaktion nicht betroffen sind. Diese Einschränkung ist möglich, da die Besetzungsänderung innerhalb des Produktmusters bei der


Abbildung 4.8: Beispiel zur Erläuterung des Anlegens von Mustern mit mehreren Teilmustern. Oben ist ein Eduktmuster  $\mathcal{M}$  gezeigt, das aus zwei Teilmustern  $M_1$  und  $M_2$  besteht, die über eine indirekte Oberflächenverbindung zusammenhängen. Im unteren Teil der Abbildung ist eine Oberfläche  $\mathcal{S}$  bestehend aus  $S_1$  und  $S_2$ , die über mehrere Oberflächenverbindungen verbunden sind. Der Anlegepunkt von  $\mathcal{M}$  sei durch Anlegen von  $M_1$  auf  $S_1$  auf die rote Zelle vorgegeben. Der Pfeil zeigt den Informationsfluß zum Auffinden des lokalen Anlegepunktes für  $M_2$ .



Abbildung 4.9: Beispiel für die Nachbarschaftswechselwirkung. Gezeigt ist ein Nachbarschaftsteil einer Diffusion eines Stickstoffatoms, dessen Produktmuster ebenfalls dargestellt ist. Für einen Nachbarplatz ist die Wechselwirkungsenergietabelle dargestellt. Für die anderen Plätze sind ebenfalls solche Tabellen definiert, aber hier zur besseren Übersicht fortgelassen.

Definition der Reaktion bekannt ist. Damit erhält man

$$\Delta E_{\rm NB} = \sum_{i} \phi(i, \mathcal{S}(i)). \tag{4.2}$$

Dabei gibt  $\phi : S \times A \to R$  die Wechselwirkungsenergie, des Platzes *i*, der mit S(i) besetzt ist, mit dem Produktmusterbereich an. Diese Funktion wird ähnlich dem eines Musters angelegt, mit dem Unterschied, daß zu jedem Platz für jeden Adsorbaten ein Energiebeitrag in der Nachbarschaft gespeichert wird (siehe Abb. 4.9). Für die im Kap. 2 vorgestellte Brønstedt-Polanyi-Näherung würde  $\phi(i) = \phi_{\text{produkt}}(i) - \phi_{\text{edukt}}(i)$  entsprechen.

Da laterale Wechselwirkungen auch über die Grenzen von Oberflächenteilen hinweg auf andere Oberflächenteile betrachtet werden müssen, ist eine Nachbarschaft in Nachbarschaftsteile für die entsprechenden Oberflächenteile aufgespalten. Da Nachbarschaften auch in unterschiedlichen Abständen zum Rand des Oberflächenteils wirken, entstehen sehr viele Nachbarschaftsteile.

Möchte man die Nachbarschaftswechselwirkung als *Hartkugelmodell* nähern, so ist der vorgestellte Ansatz nicht sinnvoll, da hierbei keine Energien berücksichtigt werden müssen, sondern dies regelbasiert geschieht. D.h. man ergänzt die Eduktmuster um Bedingungen, daß ein bestimmter Platz *nicht* mit einem bestimmten Adsorbat besetzt sein darf.

Da viele kMC-Implementierungen RSM-(ähnliche)-Algorithmen verwenden, findet man häufig auch algorithmenbasierte Nachbarschaftswechselwirkungen. Sie lauten z.B. "besetzen mehr als zwei bestimmte Adsorbate die unmittelbaren Nachbarplätze, so findet die Reaktion nicht statt". Solche Art von Reaktionen sind nicht direkt mit dem vorgestellten Modell umsetzbar, sondern müßten durch Wechselwirkungsenergie realisiert werden.

#### 4.4.4 Umsetzung der Einzelschritte der Algorithmen

Von den vorgestellten Algorithmen werden im weiteren nur VSSM und FRM betrachtet, da bei RSM die Reaktion und der Anlegepunkt zufällig ausgewählt werden, ist die Wahrscheinlichkeit bei Nanopartikeln sehr hoch, daß die Reaktion auf dem entsprechenden Oberflächenteil nicht möglich ist. Daher muß sehr oft iteriert werden, bis eine passende Reaktion gefunden ist. Dies macht das Verfahren zu aufwendig. Auch wenn es einfacher zu implementieren ist und weniger Speicher verwendet, da keine Liste  $E(\alpha)$  verwendet wird.

Unabhängig davon, ob VSSM oder FRM eingesetzt wird, müssen auf der Oberfläche folgende Funktionen bereitstehen

• Prüfen, ob ein Eduktmuster an einem bestimmten Ort der Oberfläche passt



Abbildung 4.10: Beispiel zum Prüfen mit Bitmustern, ob ein Eduktmuster an einem bestimmten Ort auf die Oberfläche paßt.

- Durchführen einer Reaktion an einem bestimmten Ort der Oberfläche, d.h. anlegen eines Produktmusters und ändern der Platzbesetzung
- Berechnen der Nachbarschaftsschaftswechselwirkungen

Dies läßt sich alles mit entsprechenden Tiefen- bzw. Breitensuchen durchführen. Die letzten beiden Punkte werden pro Schritt höchstens einmal durchgeführt. Daher sind für diese Fälle Optimierungen nicht so relevant. Beim Überprüfen, ob neue Reaktionen vorliegen, muß die erste Funktion sehr oft ausgeführt werden. Dieser Vorgang wird daher näher erläutert, um ihn dann zu optimieren.

Setzt man als Kodierung für die Elementarzellen Bitmuster ein, so kann man diese, wie in Abb. 4.10 dargestellt, zum Vergleichen von Eduktmuster und Oberfläche verwenden. Allerdings muß dann dennoch über alle Eduktmuster der Reaktionen iteriert werden. Weiterhin muß über alle Anlegepunkte iteriert werden, bei denen eine Überlappung zwischen Eduktmuster der evtl. neu ermöglichten Reaktionen und dem Produktmuster der gerade durchgeführten Reaktion besteht. Passt das Eduktmuster, so wird die Reaktion der Liste  $E(\alpha)$  hinzugefügt. Die Aktualisierung findet also immer nur lokal statt und es wird sehr häufig mit denselben Oberflächenplätzen verglichen. Des weiteren sind einige Reaktionen von vornherein ausgeschlossen. Zum einen dadurch, daß sie gar nicht für die entsprechenden Oberflächenteile bestimmt sind, zum anderen weil das Produktmuster die Plätze gerade so besetzt hat, daß sie den Eduktmustern der zu prüfenden Reaktionen widersprechen.

Daher wird diese Überprüfung während der Initialisierung auf einem kleinen *Oberflächen*stück (siehe Abb. 4.11), soweit es möglich ist, vorher durchgeführt. Das Oberflächenstück enthält das Produktmuster und evtl. vorhandene weitere Informationen des Eduktmusters der durchgeführten Reaktion sowie weitere Plätze, die zum Anlegen der Eduktmuster benötigt werden. Für Plätze, für die noch keine Information vorliegen, wird je ein *Plan* erstellt, der für jede denkbare Besetzung eine Auflistung von Reaktionen enthält, die aufgrund dieser Besetzung nicht passen. Mögliche Reaktionen werden mit ihren relativen Anlagepunkten bzgl. des Oberflächenauschnittes in einer Liste (der Hoffnungsträger) gehalten.

Wird eine Reaktion durchgeführt, so wird danach nur noch dieses kleine Oberflächenstück mit der Oberfläche verglichen. Es werden dazu nacheinander die Plätze des Oberflächenstücks mit der Oberfläche abglichen. Wird dabei eine bestimmte Besetzung auf dem Oberflächenplätz gefunden, so kann an Hand des Plans dieses Platzes festgestellt werden, welche Reaktionen aus der "Liste der Hoffnungsträger" zu entfernen sind, da deren Eduktmuster dort eine andere Besetzung verlangen. Danach sind in der "Liste der Hoffnungsträger" nur noch Reaktionen enthalten, die auf die Oberfläche passen. Einige dieser Reaktionen können noch Eduktteilmuster haben, die nicht von dem Oberflächenstück berücksichtigt wurden. Diese fehlenden Teilmuster werden dann noch direkt mit der Oberfläche verglichen und evtl. die zugehörige Reaktion von der Liste gestrichen. Abschließend sind in der Liste nur noch mögliche Reaktionen enthalten. Diese werden der Reaktionsliste  $E(\alpha)$  hinzugefügt. Dabei werden die relativen Anlegepunkte auf dem Oberflächenstück in absolute auf der Oberfläche umgerechnet.

Dieses Verfahren läßt sich allerdings nicht sinnvoll mit der Verwendung von Bitmustern kombinieren. In dem oben beschriebenen Algorithmus wird für jeden Platz des Oberflächenstücks ein Plan gehalten. Bei der Verwendung von Bitmustern, die eine gesamte Elementarzelle, repräsentieren, müßte man für jeden möglichen Wert des Bitmusters einen Plan halten. Das wäre zu speicheraufwendig. (Für den RSM-Algorithmus wären allerdings Bitmuster sehr vorteilhaft, da dort immer nur ein Eduktmuster mit der Oberfläche verglichen wird. Man könnte die Bitmuster dazu noch um die Indizes der Oberflächenverbindungen erweitern.)

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, daß Eduktmuster, die doppelt passen, schon vorher aus der "Liste der Hoffnungsträger" ausgeschlossen werden können. Die Mehrdeutigkeit hat ihre Ursachen in Graphisomorphismen der Eduktmuster, die auf zwei Weisen so auf die Oberfläche passen, daß dabei das Produktmuster identisch angelegt ist. Man muß dazu die Reaktion



"Liste der Hoffnungsträger"

Oberflächenstück und Pläne



Abbildung 4.11: Das schnelle Hinzufügen neu ermöglichter Reaktionen am Beispiel einer Adsorptionssreaktion des ZGB-Modells. Die Reaktionen des ZGB-Modells sind in Abb. 5.1 aufgeführt. Auf der gezeigten Oberfläche (unten rechts) wurde an der rot markierten Zelle die Adsorption durchgeführt. Darauf wird das vorbereitete Oberflächenstück (rechts mitte) angelegt und die Plätze der Oberfläche mit den vier Plänen verglichen. Als Beispiel ist eine blaue Zelle markiert. Sie ist mit  $\varepsilon$  besetzt, d.h. leer. Der entsprechende Eintrag in dem Plan (ebenfalls blau markiert) gibt die Information, daß daher Reaktion III aus der "Liste der Hoffnungsträger" gestrichen werden muß.

"Liste der Hoffnungen" nach Graphisomorphismen durchsuchen. Da die Eduktmuster relativ klein und sehr unterschiedlich markiert sind, ist dies gut möglich und kann zudem noch in der Initialisierung durchgeführt werden. Durch geschickte Umrechnung der Geschwindigkeitskonstanten könnte man dieses Problem (vermutlich) auch lösen.

Die Berücksichtigung von *Hartkugelpotentialen* läßt sich mit dem Verfahren sehr gut umsetzen. Wenn ein bestimmtes Adsorbat nicht an einem bestimmten Platz im Eduktmuster ausgeschlossen ist, so trägt man diese Regel direkt in den entsprechenden Plan ein.

Die Liste  $E(\alpha)$ , die die aktuell möglichen Reaktionen im VSSM- und FRM-Verfahren führt, muß für die jeweilige Methode unterschiedlich entworfen werden. Die FRM-Methode verwendet eine *Priority Queue*, das ist eine Datenstruktur zur Speicherung von Elementen, für die eine Ordnung definiert ist [54]. Für die VSSM-Methode gibt es mehrere Möglichkeiten, ein Feld, eine Liste, eine Baumstruktur oder eine gruppierte Liste. Je nach Größe der Liste und Streuung der Geschwindigkeitskonstanten der enthaltenen Reaktionen ein bestimmter Ansatz besser als die anderen. Kritischer Punkt ist bei allen Listen die schnelle zufällige Wahl einer nächsten Reaktion nach

$$\sum_{i=1}^{n} k_i \le r \cdot R \le \sum_{i=1}^{n+1} k_i$$
(4.3)

mit einer Zufallszahl  $r \in (0, 1]$  und  $R = \sum_i k_i$ . Die Berechnung der beiden Summen ist relativ aufwendig. Hat man sehr ähnliche Reaktionsraten kann ein Verfahren, das *Over*sampling genannt wird, verwendet werden. Dabei wird jede Reaktion mit einer einheitlichen Geschwindigkeitskonstante abgelegt. Das Ziehen einer Reaktion ist dann sehr einfach, da es nicht notwendig ist, die beiden Grenzraten zu berechnen. Allerdings muß noch eine weitere Zufallszahl zur Entscheidung, ob die Reaktion auch verwendet wird, berechnet werden. In einer Baumstruktur hält man in den Blättern die Reaktionen und markiert die Knoten mit den Summen der Geschindigkeitskonstanten in diesem Ast. Dadurch kann die Summe effizienter gebildet werden. Allerdings ist das Einfügen und Löschen von Reaktionen langsamer. Eine gruppierte Liste kombiniert beide Ansätze. Alle Reaktionen mit der gleichen Geschwindigkeitkonstante werden in einer Liste abgelegt. So kann man innerhalb der Liste, die zuvor bestimmt werden muß, schnell eine Reaktion auswählen. Dies ist allerdings auch sehr effizient möglich, da sich die Gesamtrate der Listen direkt aus der Anzahl der Elemente darin ergibt. Allerdings verwendet dieses Verfahren auch zwei Zufallszahlen. Für die Simulation von Nanopartikeln eignet es sich aber besonders, da es viele Reaktionen mit gleichen Raten gibt, da manche Facetten sich wiederholen.

Nach einer Reaktion müßten alle unmöglich gewordenen Reaktionen aus der Liste  $E(\alpha)$ entfernt werden. Da jedoch auf der Oberfläche nicht gespeichert wird (obwohl man dies prinzipiell machen könnte), welche Reaktionen in welcher Elementarzelle möglich sind, müßte man die gesamte Liste durchsuchen, um die jetzt unpassenden Reaktionen zu finden. Dies wäre sehr aufwendig. Daher läßt man solche Reaktionen in der Liste und überprüft dagegen erst vor der Reaktion [55], ob diese möglich ist. Dazu speichert man in jeder Elementarzelle (oder in jedem Gitterplatz) den Zeitpunkt der letzen Änderung ab. Außerdem legt man in die Liste  $E(\alpha)$  noch den Erstellungszeitpunkt jeder Reaktion ab. Ist eine Elementarzelle bzw. Platz mit einem jüngeren Zeitpunkt als die Reaktion markiert, so ist die Reaktion nicht möglich. Mit diesem Ansatz erweitern sich die grundlegenden Anforderungen an die Oberfläche um eine Funktion, die zu einem gegebenen Eduktpattern und einem Anlegepunkt die letzte Änderung auf den entsprechenden Teilen der Oberfläche, bestimmt.

## 4.5 Modellierung und Analyse der Software

In diesem Abschnitt wird das Performance Software Engineering beschrieben, dessen Ergebnis, der Entwurf, bereits vorgestellt wurde. Von den im Kapitel 2 vorgestellten Algorithmen zur Lösung der Mastergleichung wird der VSSM-Algorithmus gewählt, da er bei zeitunabhängigen kMC-Simulationen effizienter ist [20].

Von dem VSSM-Algorithmus wurde ein Ausführungsgraph (siehe Abb. 4.12) entworfen. Die Softwareresourcen der Anwendung lassen sich in vier Gruppen teilen : Reaktionsliste, Oberfläche, Zufallszahlengenerator und Protokollierung. Die Reaktionsliste stellt die Softwareresourcen zur Wahl einer Reaktion und zum Einfügen einer Reaktion bereit. Die Auf der Oberfläche kann ein Reaktion durchgeführt werden, überprüft werden, ob ein Eduktmuster paßt, ermittelt werden, was die letzte Änderung in einem bestimmen Bereich ist, berechnet werden, wie groß Nachbarschaftswechselwirkungsenergie ist. Außerdem könne einzelne Plätze besetzt und abgefragt werden.. Der Zufallsgenerator stellt eine Zufallszahl zur Verfügung. Die Protokollierung schreibt bestimmte Simulationsergebnisse auf die Festplatte.

Die Zuordnung der einzelnen Prozeßschritte des Ausführungsgraphen zu Softwareresourcen ist sehr gut durchführbar. Nur das Finden neu ermöglichter Reaktionen hängt von der gewählten Strategie ab.

Die Zuordnung der Computerresourcen zu den einzelnen Softwareresourcen ist auf den Prozessor und die Festplatte beschränkt. Die Anforderungen der einzelnen Softwareresourcen lassen sich nur teilweise gut bestimmen. Während die Protokollierung und die Zufallszahlen gut zu messen sind, hängen die Methoden der Reaktionsliste und der Oberfläche stark von dem kinetischen Modell ab, insbesondere der Anzahl der Elementarzellen und der Reaktionen, der typischen Größe der Edukt- und Produktmuster und der Anzahl der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten. Es besteht zudem kein einfacher Zusammenhang zwischen z.B. der Anzahl der Reaktionen und Anzahl der Elementarzellen zu der Größe der Reaktionsliste. Diese Werte können nur grob abgeschätzt werden.

Der Ausführungsgraph wird auf den Durchsatz analysiert. Unter dem *Durchsatz* ist dabei die Zeit pro durchgeführten Reaktionen zu verstehen. In einem ersten Modell konnte der Aufwand für das Auffinden von neu ermöglichten Reaktionen abgeschätzt und als unzureichend beurteilt werden. Dies führte zum oben beschriebenen Verfahren, das einen großen Teil der Last während der Initialisierung durchführt. So konnte das gewählte Performanceziel erreicht werden.

## 4.6 Diskussion des Entwurfs

Der vorgestellte Entwurf erlaubt das effiziente Simulieren von Oberflächen, die aus verbundenen Teilen mit teilweise unterschiedlichen Elementarzellen und unterschiedlichen Dimensionen zusammengesetzt sind. Die Reaktionen dazu werden über die Eduktmuster, Produktmuster, die Nachbarschaftswechselwirkungen und Geschwindigkeitskonstanten definiert und sind Teil der Eingabe und nicht der Implementierung. Damit ist eine hohe Wiederverwendbarkeit gewährleistet. Die "Gestaltungsfreiheit" wird durch die begrenzte Anzahl von Geschwindigkeitskonstanten und das verwendete Nachbarschaftswechselwirkungsmodell eingeschränkt. Besonders im Vergleich zur algorithmischen Definitionen von Nachbarschaftswechselwirkungen stellt dies eine Einschränkung dar. So ist keine Nachbarschaftswechselwirkung beschreibbar, die sich allein auf die Anzahl der Adsorbate in einem bestimmten Abstand bezieht.

Das vorgestellte Verfahren zum Feststellen neu ermöglichter Reaktionen, nutzt die schon bereits bekannten Informationen aus dem Produktmuster aus und fragt jeden Oberflächenplatz dabei nur ein einziges Mal ab. Auf der anderen Seite verbraucht das Verfahren deutlich mehr Speicher. Eine weiterer Nachteil ist, daß es garantiert alle Plätze, die zum Oberflächenstück gehören, besucht. Dies wird zum Nachteil, wenn ein Oberflächenstück mit einem einzelnen großen Eduktmuster neben vielen kleinen vorliegt. Dann werden bestimmte Plätze nur für dieses eine Muster besucht, obwohl es an anderer Stelle schon nicht paßte. Hier sollte



Abbildung 4.12: Ausführungsgraph des VSSM-Algorithmus. Die Variable p bezeichnet die Wahrscheinlichkeit ein noch gültige Reaktion aus der Liste zu wählen.

man evtl. zu Hybridansätzen übergehen, die verschiedene Strategien zum Mustervergleich kombinieren.

Eine Mehrfachadsorption von Adsorbaten wurde nicht berücksichtigt, da sie einen deutlichen Mehraufwand darstellen. Denn der Vergleich eines einzelnen Platzes mit dem Platz eines Musters wird aufwendiger.

Das entworfene Modell unterstützt auch Markierungen, das bedeutet, daß man Elementarzellen durch eine bestimmtes Attribut voneinander differenziert. Dies kann durch die Verwendung eines Adsorptionsplatzes als Attribut durchgeführt werden.

## 4.7 Implementierung

Die Implementierung des Entwurfs wurde in C++ durchgeführt. Der vorgestellte Entwurf wurde weitestgehend umgesetzt.

Um die Speicherlokalität auszunutzen ist die Anzahl der Plätze pro Elementarzelle beschränkt worden, ist aber durch eine Konstante im Programm definierbar.

Für die Eingabedateien der Oberfläche und der Reaktionen wurde ein XML-Schema definiert, das mit einem validierenden SAX-Parser [56] eingelesen werden kann. Dies hat den Vorteil, daß ein Format vorliegt, für das ein existierender Parser verwendet werden kann und nicht neu implementiert werden muß. Des weiteren ist das Format sowohl vom Menschen als auch vom Computer lesbar und veränderbar.

Zur Berechnung von Zufallszahlen wurde die GNU Scientific Library [57] verwendet. Dies hat allerdings Performance Nachteile, wurde hier allerdings trotzdem gewählt, um eine korrekte und sichere Implementierung einzusetzten. In diesem Punkt ist eine eigene Implementierung des Zufallszahlengenerators vorteilhafter. Zur Darstellung der Ergebnisse wurde eine kleines Betrachtungsprogramm geschrieben, das es erlaubt die Trajektorien zu verfolgen. Es verwendet die Grafikbibliothek OPENGL zur dreidimensionalen Darstellung der Oberflächen. Dieser Betrachter kann noch deutlich verbessert werden und könnte zu einem Editor erweitert werden. Im Rahmen der Diplomarbeit war dies allerdings nicht möglich. Der Quellcode wurde mit doxygen dokumentiert [58]

# 4.8 Validierung

Die Korrektheit des Programmes wurde durch kleinere Simulationen, bei denen nur Diffusionsreaktionen verwendet wurden, überprüft. Denn bei diesen Simulationen ist die Teilchenzahl eine Erhaltungsgröße. Weiterhin wurde das ZGB-Modell [10] und eines TPDs von  $N_2$  auf gestuftem Rh(111) [49] berechnet und diese mit den veröffentlichten Ergebnissen verglichen (siehe Kapitel 5).

### 4.9 Performance Vergleich

Die Messungergebnisse für den Durchsatz der einzelnen Softwareresourcen bewegten sich in der Größenordung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$ s. Es konnte eine Performance in der Größenordung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$ s für den Durchsatz vorhergesagt werden, wobei insgesamt eher pessimistische Angaben gemacht wurden. Diese Daten beziehen sich nur auf zeitunabhängige Simulationen. Messung ergeben eine Performance von  $5 \cdot 10^{-6}$  und liegt damit in dem vorhergesagten Bereich. Dieses gute Ergebnis täuscht aber über die Probleme bei der Performancevorhersage hinweg, da gerade die Rate mit der eine Reaktion erfolgreich gezogen wird nur schlecht vorhergesagt werden kann, das Ergebnis der Vorhersage aber deutlich beeinflußt.

Insgesamt hat sich die Methode zum Entwurf der Software aber dennoch bewährt, da sie dem



Abbildung 4.13: Konfliktwahrscheinlichkeit der Pd-Partikelsimulation. Sie gibt an, wie wahrscheinlich es ist, daß man zum Anlegen des Eduktmusters auf die Oberfläche Informationen aus dem genau n-ten Schritt davor benötigt.

Entwickler schon während des Entwurfs mit Informationen über die Leistungsfähigkeit ein besseres Gespür für den Aufwand verschiedener Ideen und Engpunkte vermittelte. So besteht z.B. ca. die Hälfte des Simulationsaufwandes darin die Daten auf die Festplatte zu schreiben, so daß zur Planung einer größeren Simulation auch die Frage nach den notwendigen Daten vorher überlegt werden sollte. Da man sich evtl. einen großen Teil des Aufwandes sparen kann.

# 4.10 Diskussion der Möglichkeit einer Parallelisierung

Eine Parallelisierung mit Threads auf einem Mehrkernprozessor wäre wünschenswert. Geht man von der Idee aus, daß jeder Thread für sich den VSSM-Algorithmus durchführt, so stellt die Oberfläche eine Resource dar, die sich die Threads teilen. Es wurde untersucht, wie wahrscheinlich es ist, daß ein Reaktionsversuch Information aus dem n-ten Schritt zuvor benötigt. Daraus läßt sich ermitteln, wie oft es zu einem Konflikt auf der Oberfläche kommen kann. Ist die Konfliktrate zu hoch würde sich keine Parallelisierung lohnen.

Die Messung wurde am Beispiel der Pd-Partikelsimulation durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.13 dargestellt und zeigt, daß die Konfliktwahrscheinlichkeit relativ gering ist und man eine Parallelisierung mit Threads nicht ausschließen sollte. So wird in nur 0,7% der Reaktionsversuche eine Konflikt auftreten. Solch eine Verteilung ist vermutlich für Modelle mit Diffusionen typisch. Für eine Entscheidung müßte auch der Aufwand für das Synchronisieren der Oberfläche berücksichtigt werden.

# Kapitel 5 Simulationen

In diesem Kapitel werden kinetische Monte Carlo Simulationen vorgestellt. Da für eine kinetische Monte Carlo Simulation die Geschwindigkeitskonstanten der elementaren Reaktionen im voraus bekannt sein müssen und dies meist nur für Systeme der Fall ist, die bereits simuliert wurden, werden bereits gerechnete Systeme erneut simuliert. Dies dient auch der Validierung der Anwendung.

## 5.1 Einfache Oberflächen

#### 5.1.1 Das ZGB-Modell

Das ZGB-Modell beschreibt eine irreversible Oberflächenreaktion basierend auf der Reaktion von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff auf einer Katalysatoroberfläche. Es wurde zuerst von Ziff et al. [53] beschrieben und nach ihnen benannt. Es beschreibt keine Reaktion auf einem Nanopartikel, sondern auf einer einfachen Oberfläche. Im Laufe der letzten Jahre hat es sich zu einem Referenzmodell entwickelt, daß wiederholt [20] gerechnet wurde, so daß ein gesichertes Ergebnis für Vergleiche vorliegt.

Es wird angenommen, daß die Oberflächenreaktionen nach den folgenden drei Schritten verlaufen :

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{CO} & \longrightarrow & \mathrm{CO}(\mathrm{ads}) \\ \mathrm{O}_2 & \longrightarrow & \mathrm{O}(\mathrm{ads}) \\ \mathrm{CO}(\mathrm{ads}) + \mathrm{O}(\mathrm{ads}) & \longrightarrow & \mathrm{CO}_2 \end{array}$$

Dabei werden Desorptions- und Diffusionsreaktionen vernachlässigt. Dies stellt somit nur ein sehr grobes Modell dar.

#### Modellierung

Die Oberfläche wird durch ein Gitter aus 256x256 quadratischen Elementarzellen mit je einem Adsorptionsplatz modelliert. Die periodischen Randbedingungen werden durch Oberflächenverbindungen repräsentiert, indem die entsprechenden Randzellen verknüpft werden. Für die Reaktionsschritte wurden Edukt- und Produktmuster erstellt, die in Abb. 5.1 dargestellt sind. Da die Originalliteratur einen RSM-artigen Algorithmus verwendet, werden die Reaktionsraten entsprechend umgerechnet. Die Wahrscheinlichkeit, daß CO adsorbiert, ist dort  $x_{CO}$  und, daß O<sub>2</sub> adsorbiert, ist  $x_O = 1 - x_{CO}$ . Mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k_{CO} = x_{CO}$  muß letztere im Rahmen unseres Algorithmus auf eine Rate von  $k_O = \frac{1-x_{CO}}{2}$ gesetzt werden. Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist im Literaturmodell  $x_{CO_2} = 1$ . Dies



Abbildung 5.1: Auflistung der Reaktionen des ZGB-Modells. Gezeigt sind die Edukt- und Produktmuster. Ein  $\varepsilon$  steht für einen leeren Platz. Das Dreieck in der Elementarzelle zeigt den Ursprung des Musters an.



Abbildung 5.2: Gleichgewichtsbedeckungen von CO (schwarz) und O (rot) und CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeit pro Elementarzelle (grün) für das ZGB-Modell als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{CO}$ .

entspricht einer unmittelbaren Reaktion und wird durch eine hohe reaktive Desorptionsgeschwindigkeitskonstante von  $k_{CO_2} = 10000$  wiedergegeben.

Die Reaktion wurde im Bereich von  $k_{CO} = 0.350$  bis  $k_{CO} = 0.600$  simuliert. Dabei wurde von einer leeren Oberfläche ausgegangen. Ein einzelner Simulationslauf umfaßte 3000000 Schritte, sofern nicht schon vorher eine Vergiftung der Oberfläche auftrat.

Die Bedeckungen im stationären Zustand wurden durch Mitteln über die jeweils letzten 100000 Schritte ermittelt. Die Reaktionsraten wurden durch Mitteln über die letzten 10000 Schritte berechnet. Der Bereich von  $r_A = 0.500$  bis  $r_A = 0.550$  wurde ein weiteres Mal mit ca.  $3 \cdot 10^8$  Schritten simuliert, da für diese Fälle kein stationärer Zustand erreicht wurde.

#### Ergebnisse

In Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{CO}$  geht das System in drei Gleichgewichtsphasen über. Für  $k_{CO} \leq k_1 = 0,383 \pm 0,001$  ist die Oberfläche im Gleichgewicht mit CO vergiftet. Es sind keine Adsorptionsplätze für  $O_2$  verfügbar und damit keine Reaktion mehr möglich. Für  $k_{CO} \geq k_2 = 0,528 \pm 0,001$  ist die Oberfläche mit O vergiftet. Die reaktive Phase befindet sich zwischen  $k_1$  und  $k_2$  (siehe Abb. 5.2).

#### Diskussion

Für die Grenzen der reaktiven Phase wird in der Literatur  $k_1 = 0,389 \pm 0,005$  und  $k_2 = 0,052560 \pm 0,00001$  angegeben. Die Werte  $k_1$  und  $k_2$  unterscheiden sich von den Literaturwerten. Für  $k_2$  kann dies an der begrenzten Zahl der Simulationsschritte liegen, da sich

das System nahe der Phasenintervallgrenze  $k_2$  nur sehr langsam dem Gleichgewichtszustand nähert. In der Literatur wird zur genauen Ermittlung des Wertes eine andere Anfangsbedeckung gewählt und genau das erwähnte Problem beschrieben. Weitere Ursachen für die Unterschiede können die verschiedenen Gittergrößen und die endliche Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion sein. Insgesamt liegen die Ergebnisse im richtigen Bereich.

# 5.2 Oberflächen mit Defekten

# 5.2.1 Temperaturprogrammierte Desorption des $N_2$ von gestuftem Rh(111)

Aus experimentellen multiisothermen Desorptionsmessungen des  $N_2$  auf Rh(111) wurde von Jansen et. al. [49] ein Satz von lateralen Wechselwirkungsenergien bestimmt und damit eine temperaturprogrammierte Desorption von  $N_2$  auf Rh(111) berechnet. Im folgenden wird dieses TPD zur Validierung der Nachbarschaftswechselwirkungen nachgerechnet.

#### Modellierung

Die Oberfläche des Literaturmodells besteht aus einer einzelnen Ebene mit 256x128 Elementarzellen, die jeweils zwei Adsorptionsplätze enthalten. Die Ebene ist in Streifen von 29x256 Elementarzellen, die durch Streifen von 3x256 Elementarzellen unterbrochen werden, zerlegt. Durch den kleinen Streifen werden ungenutzte Zellen zwischen die Terrassenzellen geschoben, so daß Nachbarschaftswechselwirkungen nur innerhalb einer Terrasse möglich sind.

Dieses Modell könnte mit der in dieser Diplomarbeit entwickelten Anwendung direkt übernommen werden. Um die Oberflächenverbindungen zu prüfen, wird ein anderes Modell verfolgt. Dazu wird jede Terrasse als einzelne Facette von 29x256 Elementarzellen mit je zwei Plätzen repräsentiert. An der Kante werden die Facetten durch Oberflächenverbindungen miteinander verbunden (siehe Abb. 5.2.1). Die periodischen Randbedingungen werden ebenfalls durch Oberflächenverbindungen erstellt. Zwischen den hcp und fcc Plätzen wird wie in der Literatur nicht unterschieden. Neben der Oberflächendiffusion und der Desorption von N<sub>2</sub> an der Kante wurden keine weiteren Reaktionen betrachtet. Für die Diffusion wird die Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\rm diff} = k_{\rm diff}^0 \exp\left(-\frac{\alpha \delta E}{RT}\right) \tag{5.1}$$

mit der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{diff}}^0$  und dem Brønstedt-Polanyi-Koeffizienten  $\alpha = 0.5$ . Für die Desorption wird die Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\rm des} = \nu \exp\left(-\frac{E_{\rm act}^0 + \alpha \delta E}{RT}\right) \tag{5.2}$$

verwendet, wobei  $\nu$  und  $E_{\rm act}^0$  die Arrheniusparameter ohne laterale Wechselwirkungen sind und der Brønstedt-Polanyi-Koeffizient  $\alpha = 0.2$  ist. Die Energiebeiträge der lateralen Wechselwirkungen sind in Abb. 5.4 aufgeführt.

#### Ergebnisse

Es wurde je ein TPD mit und ohne Nachbarschaftswechselwirkungen simuliert (siehe Abb. 5.5 bzw. Abb. 5.6). Eine Anfangsbedeckung von 0.38 ML wurde durch eine Adsorptionssimulation, die bei Erreichen des Bedeckungsgrades abbricht, vorgelegt.

Für die Simulation ohne Nachbarschaftswechselwirkungen wurde eine Aktivierungsenergie



Abbildung 5.3: Ausschnitt aus dem Oberflächenmodell für eine (111)-Stufe. Dabei sind die beiden Ebenen durch verschiedene Facetten (hier blau und rot) repräsentiert. Zur Veranschaulichung wurden im unteren Bereich ein Teil der Rh(111)-Atome gezeichnet.

 $E_{\rm act}^0$ von 120 kJ / mol und ein Vorfaktor  $\nu=30\cdot10^{10.5}$ verwendet. Für die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante wurde eine Wert von  $k_{\rm diff}^0=1000~s^-1$ eingesetzt. Für die Simulation mit Nachbarschaftswechselwirkungen wurde eine Aktivierungsenergie

Für die Simulation mit Nachbarschaftswechselwirkungen wurde eine Aktivierungsenergie  $E_{\rm act}^0$  von 156 kJ / mol und ein Vorfaktor log  $\nu = 13.5$  verwendet. Für die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante wurde ein Wert von  $k_{\rm diff}^0 = 100 \ s^{-1}$  eingesetzt.

#### Diskussion

Die TPD-Simulation ohne Nachbarschaftswechselwirkungen ergab eine Kurve, die mit der in der Literatur vorgestellten übereinstimmt. Somit ist gezeigt, daß TPDs ohne Nachbarschaftswechselwirkungen richtig simuliert werden.

Bei der TPD-Simulation mit Nachbarschaftswechselwirkungen konnte das Literaturergebnis nicht reproduziert werden. Die Verschiebung der Desorption zu höheren Temperaturen liegt in der gleichen Größenordnung. Allerdings desorbieren die Stickstoffmoleküle erst bei höheren Temperaturen und das Maximum ist niedriger wird und später erreicht.

Dieses entspricht dem Verhalten bei niedrigeren Bedeckungen. Daher wurde untersucht, ob ein fehlerhafter Mechanismus formuliert wurde. Dazu wurden die Diffusionsreaktionen allein simuliert, um zu überprüfen, ob "Teilchen verloren gehen". Da nur eine Reaktionsart vorliegt, die die Stickstoffbedeckung mindert, wurde das TPD auch aus dem Verlauf der Stickstoffbedeckung gegen die Zeit berechnet. Es stimmt mit dem aus den Desorptionsvorgängen berechneten überein.

Die spätere Desorption kann zwei Ursachen haben, zum einen gibt es eine Konkurrenz zwischen Desorption und Diffusion an der Kante, zum anderen werden durch die Nachbarschaftswechselwirkungen die Stickstoffatome an die Kante gedrängt. Ein Eingabefehler der Nach-



Abbildung 5.4: Nachbarschaftswechselwirkungen, die in der Simulation verwendet wurden. Die Zahlen geben, den Wechselwirkungsbeitrag in kJ/mol an, den ein Stickstoffatom an dieser Stelle mit dem gezeigten zentralen Stickstoffatom besitzt.

barschaftswechselwirkungen kann aufgrund der komplexen Wechselwirkungen über Kanten hinweg möglich sein. Weiterhin ist unklar, ob in der Literatur der Wert  $k_{\rm diff}^0 = 100s^{-1}$  verwendet wird. Dies ist der Wert mit dem der Satz an Wechselwirkungsenergien an experimentelle Ergebnisse angepaßt wurde. Andere Simulationen wurden mit einem Wert von  $k_{\rm diff}^0 = 1000s^{-1}$  durchgeführt.

Damit bleibt die Validierung der Nachbarschaftswechselwirkungen offen und sollte an einem anderen Literaturbeispiel versucht werden.

## 5.3 Nanopartikel

#### 5.3.1 CO-Oxidation auf einem Pd-Partikel

Die CO-Oxidation auf Pd-Partikeln wurde in den letzten Jahren mit Molekularstrahltechniken untersucht [47][38][59][60]. Die Form dieser Partikel ist mit STM für einige Trägermaterialien untersucht worden [61][36][62] und größtenteils bekannt (siehe Abb. 3.1), auch wenn die (100)-Seitenfacetten noch nicht atomar aufgelöst werden konnten.

Dennoch stellt die CO-Oxidation auf Pd-Partikeln ein gut untersuchtes System dar. Da aber die Form des Partikels noch nicht unter Reaktionsbedingungen bestimmt wurde, wird in dieser Simulation davon ausgegangen, daß die Form dem Ergebnis der STM-Messung entspricht und sich unter den Reaktionsbedingungen nicht ändert. Das System wurde bereits vorher mit einer kMC-Simulation analysiert [47]. Dabei wurde ein hexagonales Gitter (siehe Abb. 3.4) und ein RSM-artiger Algorithmus verwendet. Daher lassen sich die dort verwendeten kinetischen Geschwindigkeitskonstanten nicht direkt auf das hier vorgestellte Modell übertragen. Ein kMC-Modell für Pd(100)-Kristallflächen wurde von Evans vorgeschlagen [63], für Pd(111)-Kristallflächen ist kein solches Modell bekannt.

Ziel der Modellierung ist keine vollständige Entwicklung eines Modellssystems, da nicht genügend Daten zu kinetischen Geschwindigkeitskonstanten vorliegen. Vielmehr soll gezeigt werden, daß es grundsätzlich möglich ist ein solches Modellsystem zu entwickeln.

#### Beschreibung der Oberfläche des Partikels

Die kMC-Simulation beschränkt sich auf die Beschreibung der Oberfläche des Partikels und erstreckt sich damit nicht auf den Träger. STM-Aufnahmen (siehe Abb. 3.1) zeigen, daß  $Al_2O_3$ -getragene Pd-Partikel eine (111) Deckfacette aufweisen, an die abwechselnd (100)



Abbildung 5.5: Temperaturprogrammierte Desorption des N<sub>2</sub> ohne Berücksichtigung von Nachbarschaftswechselwirkungen (rot) im Vergleich zum Literaturergebnis (gestrichelt). Die Heizrate beträgt 10 K s<sup>-1</sup> und die Anfangstemperatur ist T = 400K.

und (111)-Seitenfacetten angrenzen. Entsprechend wird der Partikel modelliert. Es wird eine Höhe von sieben Palladiumlagen angenommen. Die längeren Kanten zum Träger hin entsprechen 18 Atomen und die kürzeren Kanten vier Atomen (siehe Abb. 5.7). Insgesamt besteht der Partikel aus sieben Facetten: einer Deckfacette (111) und sechs Seitenfacetten, wovon je drei identisch sind. Die Grenzen der Facetten bilden Kanten. Davon existieren zwei verschiedene Typen: (100)Seitenfläche-(111)Seitenfläche bzw. (100)Seitenfläche-(111)Deckelfläche und (111)Seitenfläche-(111)Deckelfläche. Insgesamt liegen zwölf Kanten vor. Schließlich existieren noch sechs Ecken.

Zur Modellierung des Gitters müssen die Adsorptionsplätze der aufgezählten Oberflächenteile beschrieben werden. Dabei werden die Kanten- und Eckenadsorptionsplätze vernachlässigt, da keine kinetischen Daten bekannt sind. Auf (100)-Flächen existieren vierfach koordinierte Mulden-, verbrückte und terminale Plätze. Das kMC-Modell von Evans [63] berücksichtigt alle Plätze für CO und die Muldenplätze für atomaren Sauerstoff. Da die (100)-Flächen einen geringen Anteil an der Oberfläche haben und nur eine niedrige Bedeckung für CO betrachtet wird, werden die terminalen Plätze nicht berücksichtigt. Damit ergibt sich für das Gitter der (100)-Facetten die in Abb.5.8 a) dargestellte Elementarzelle.

Auf (111)-Flächen gibt es pro Elementarzelle zwei verschiedene dreifach und drei zweifach verbrückte sowie einen terminalen Adsorptionsplatz. Es wurde gefunden, daß CO und O bevorzugt auf den dreifach verbrückten Stellen (Muldenplätze) adsorbieren [64]. Von den beiden dreifach verbrückten Stellen bevorzugt CO die fcc-Stelle bei tiefen Temperaturen die hcp-Stelle. Terminale Stellen und zweifach verbrückte können von CO ebenfalls eingenommen werden. In der vorliegenden Simulation werden jedoch nur die dreifach verbrückten



Abbildung 5.6: Temperaturprogrammierte Desorption des N<sub>2</sub> ohne Berücksichtigung von Nachbarschaftswechselwirkungen mit Nachbarschaftswechselwirkungen (durchgezogen) im Vergleich zum Literaturergebnis (gestrichelt). Die Heizrate beträgt 10K s<sup>-1</sup> und die Anfangstemperatur ist T = 500K.

Stellen betrachtet. Diese hcp und fcc Plätze werden als identisch angenommen. Damit ergibt sich für das Gitter die in Abb. 5.8 b) dargestellte Elementarzelle.

In Abb. 5.9 ist das vollständige Gitter des Pd-Partikels dargestellt. Die Deckelfläche weist 262 Adsorptionsplätze auf. Die drei (100)-Seitenflächen sind durch jeweils 18 Muldenplätze und 27 verbrückte Plätze und die drei (111)-Seitenflächen durch jeweils 168 verbrückte Plätze repräsentiert. Insgesamt stehen atomarem Sauerstoff 820 und Kohlenmonoxid 901 Adsorptionsplätze zur Verfügung.

#### Laterale Wechselwirkungen

Da keine Informationen zu lateralen Wechselwirkungen auf Pd-Facetten vorliegen wird angenommen, daß die Größen von Kristallflächen gute Näherungen darstellen.

Für (100)-Flächen sind die lateralen Wechselwirkungen von Evans berechnet und durch Anpassen an TPDs bestimmt worden [63].

Für Pd(111)-Flächen sind jediglich die CO-CO Wechselwirkungen mit DFT berechnet und experimentell mit STM bestimmt worden [65] [66]. Laterale Wechselwirkungen zwischen O-O und CO-CO führen zu Überstrukturen in den entsprechenden einkomponentigen Systemen [67], die sich bei Coadsorption gegenseitig verdrängen. (Da die Übergangstemperaturen für die Überstrukturen mit STM bestimmt wurden, könnten sie neben TPDs zur empirischen Bestimmung der restlichen Wechselwirkungsenergien verwendet werden.)



Abbildung 5.7: Die Oberflächenatome des simulierten Pd-Nanopartikels (hell). Zur Orientierung wurde ein Träger angedeutet (dunkel). Die Gitterstellen sind zwischen den Atomen durch blaue Punkte dargestellt.



Abbildung 5.8: Elementarzellen der Gitter, die in der Simulation auftreten. Die (100)-Flächen (a) weisen zwei verbrückte (grün), einen terminalen (gelb) und einen vierfach verbrückten (rot) Adsorptionsplatz auf. Davon werden in der Simulation nur die beiden verbrückten sowie der vierfach verbrückte Platz berücksichtigt. Die (111)-Flächen (b) weisen drei verbrückte (grün), einen terminalen (gelb) und zwei dreifach verbrückte hcp bzw. fcc Adsorptionsplätze (blau bzw. rot) auf. Davon werden nur die beiden dreifach verbrückten Plätze berücksichtigt.



Abbildung 5.9: Gitter der Oberfläche des simulierten Nanopartikels.

Da die Wechselwirkungsenergien nur unvollständig bekannt sind, vor allen Dingen für die dominierenden (111)-Flächen, werden sie nur durch Hartkugelwechselwirkungen beschrieben, wie sie in den Reaktionen (siehe Abb. 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 und 5.14) gezeigt sind.

Auf (111)-Flächen werden Sauerstoffatome in der nächsten Nachbarschaft von Sauerstoffatomen ausgeschlossen. Auf (100) Flächen schließen sich Atome gegenseitig aus, wenn sie weniger als eine Gitterlänge auseinanderliegen. Zusätzlich schließen sich Sauerstoffatome von benachbarten Muldenplätzen aus.

#### Reaktionen auf Pd(100)-Facetten

Es wird die Modellierung der Reaktionen von Evans übernommen mit Einschränkung der Reaktionen, an denen terminale Adsorptionsplätze beteiligt sind, und der Desorption von Sauerstoff, da sie im betrachteten Temperaturbereich von 400-500K nicht abläuft [47]. Insgesamt ergeben sich 32 Reaktionen (siehe Abb. 5.10, 5.11 und 5.12).

Für die Diffusion der Adsorbate kann ein Arrheniusansatz gewählt werden. Allerdings stellt die Diffusion den mit Abstand häufigsten Prozeß dar und es wird eine feste Geschwindigkeitskonstante gewählt, die 100-1000fach über der schnellsten Reaktion liegt. Die Deservisiongeschwindigkeitskonstante ist geschen durch

Die Desorptiongeschwindigkeitskonstante ist gegeben durch

$$k_{CO}^{\text{des}} = \nu_{CO} \exp\left(-\frac{E_{st}^{CO}}{k_B T}\right).$$
(5.3)

mit  $\nu_{CO}=10^{16}s^{-1}$  und  $E_{br}^{CO}=1.60eV$  für die verbrückten Plätze bzw.  $E_{\rm 4fh}^{CO}=1.42eV$  für die Muldenplätze.

Die Reaktion von CO und O kann aus zwei verschiedenen Konfigurationen heraus erfolgen. In der einen liegen CO und O auf benachbarten Muldenplätzen, in der anderen liegt O auf einem Muldenplatz und CO auf einem  $\frac{\sqrt{5}}{2}$  entfernten verbrückten Platz. Für erstere wird eine Aktivierungsenergie von 0.73eV und letzere eine Energie von 1.00eV mit  $\nu = 10^{13}$  angenommen. Die Adsorptiongeschwindigkeit wird nicht von Evans übernommen, sondern durch Gleichung (2.17) mit S = 0.5 und  $A_{ez} = 7.61 \cdot 10^{-20}m^2$  [36] verwendet. Es wird also angenommen, daß  $\Delta E_{CO}^{\rm ad} = \Delta E_{O_2}^{\rm ad} = 0$  und f = 1 ist[16]. Die Gleichung schätzt die Adsorption zu hoch ein, da für die Facetten die Näherung einer unendlich ebenen Kristallfläche nicht gegeben ist und der Fluß der Adsorbate auf die Facetten durch andere Facetten oder den Träger abgeschirmt sein kann.

#### Reaktionen auf Pd(111)-Facetten

Auf den Pd(111)-Facetten werden die Adsorption und Diffusion von CO und O, sowie die Desorption von CO und die Oxidation von CO berücksichtigt (siehe Abb. 5.13 und 5.14) Zur Beschreibung der Adsorption wird Gleichung (2.17) verwendet. Dazu wird f = 1 und  $\Delta E_{CO}^{\rm ad} = \Delta E_{O_2}^{\rm ad} = 0$  angenommen. Die Elementarzelle wird in zwei reaktive Flächen aufgeteilt  $A = 0.5A_{ez}$ . Die Größe der Elementarzelle ergibt sich mit einem Pd-Pd-Abstand von d = 2.76 [36] zu  $A_{ez} = 6.5510^{-20}m^2$ .

Die Diffusion wird wie im Fall der Pd(100)-Facetten nicht physikalisch beschrieben. Als Desorptiongeschwindigkeitskonstante von CO wird durch ein Arrheniusansatz mit

$$k = \nu_{\rm des} \exp\left(-\frac{E_{CO}}{RT}\right) \tag{5.4}$$

mit  $E_{CO}^{\text{des}} = 1.77eV$  [65] und  $\nu_{des} = 10^{13}$  verwendet. Die Oxidation von CO wird ebenfalls durch einen Arrheniusansatz beschrieben. Von Hu et al. sind zwei Übergangszustände bestimmt worden, die allerdings über verbrückte Plätze verlaufen [64]. Es wird für die Reaktion der Mittelwert der beiden Barrieren 0.93eV und 1.02eV sowie ein Vorfaktor von  $10^{13}$ .

# Adsorptionen



Abbildung 5.10: Edukt- und Produktmuster, der in der Simulation berücksichtigten Adsorptionen und Desorptionen auf den Pd(100)-Facetten. Ein  $\varepsilon$  bezeichnet einen leeren Platz. Ein durchgestrichenes O bedeutet, daß dort kein Sauerstoff adsorbiert sein darf, damit das entsprechende Eduktmuster paßt.

# Diffusionen



Abbildung 5.11: Edukt- und Produktmuster, der in der Simulation berücksichtigten Diffusionen auf den Pd(100)-Facetten.

# Reaktive Desorption



Abbildung 5.12: Edukt- und Produktmuster, der in der Simulation berücksichtigten reaktiven Desorptionen auf den Pd(100)-Facetten.



Abbildung 5.13: Edukt- und Produktmuster, der in der Simulation berücksichtigten Adsorptionen auf den Pd(111)-Facetten.

#### Reaktionen

со



Abbildung 5.14: Edukt- und Produktmuster, der in der Simulation berücksichtigten Reaktionen und Desorptionen auf den Pd(111)-Facetten.



Abbildung 5.15: Edukt- und Produktmuster, der in der Simulation berücksichtigten Diffusionen auf den Pd(111)-Facetten.

#### Reaktionen an den Kanten

Es werden nur Diffusionen über die Kante hinweg betrachtet. Als Geschwindigkeitskonstante wird der gleiche Wert wie der der Facetten verwendet.

#### Simulationsergebnisse

Es wurde das Übergangsverhalten eines mit Sauerstoff gesättigten Pd-Partikels simuliert (siehe Abb. 5.16) bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Zunächst wird die Sauerstoffläche über einen Zeitraum von 20s mit einem Partialdruck von  $p_{O_2} = 0, 2 \cdot 10^{-6}$ mbar bedeckt. Die Nachbarschaftswechselwirkungen verhindern eine vollständige Bedeckung. Somit ist die Hartkugelwechselwirkung über Ausschlußmuster validiert.

Nach 20<br/>s wird ein Kohlenmonoxidpartialdruck von  $p_{CO}=0,8\cdot10^{-6}{\rm mbar}$ hinzugenommen. Dabei zeigt sich zunächst eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, die innerhalb von ca. 15<br/>s auf den Wert des stationären Zustands abfällt.

#### Diskussion der Pd-Partikel Simulation

Das Simulationsergebnis entspricht qualitativ und von den Größenordnungen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen von Hoffmann [47]. Eine tiefergehende quantitative Interpretation der Simulationsergebnisse wäre aufgrund der vorgenommen Näherungen nicht gerechtfertigt und war auch nicht Ziel der Simulation.

Damit ist gezeigt, daß die kMC-Anwendung, Simulationen mit verschiedenen kommunizierenden Oberflächenteilen möglich macht und trotz der 256 betrachteten Reaktionen durchführbar bleibt. Allerdings wird während der Modellierung deutlich, wie wichtig kinetische Daten zu den einzelnen Reaktionen sind. Zu Reaktionen, an denen Kanten beteiligt sind, gibt es keine Erkenntnisse. Daher kann nur die Diffusion berücksichtigt werden. Dies kann einen großen Fehler darstellen, wenn eine Reaktion an der Kante bevorzugt abläuft.

Daher kann das hier vorgestellte Modell nur als Ausgangspunkt eines exakteren und vollständigen Modells verstanden werden. Eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Reaktionen und Wechselwirkungen ist hierzu notwendig.

Gegenüber ebenen Kristallflächen ist eine empirische Bestimmung der benötigten Parameter deutlich aufwendiger, da über die statistische Verteilung von Partikelgröße und -form gemittelt werden muß.



Abbildung 5.16: Übergangsverhalten der CO-Oxidation auf dem beschriebenen Pd-Partikel. Zunächst wurde der Partikel mit Sauerstoff gesättigt, indem 20s lang ein Sauerstoffdruck von  $p_{O_2} = 0, 2 \cdot 10^{-6}$ mbar simuliert wurde. Danach wurde zusätzlich ein Kohlenmonoxiddruck von  $p_{CO} = 0, 8 \cdot 10^{-6}$ mbar

hinzugenommen. Das obere Diagramm zeigt die Reaktionsrate während der Oxidationsphase (rot). Die schwarze Linie stellt eine Mittelung dar. Die Reaktionsrate wurde durch die Anzahl der Elementarzellen geteilt und beschreibt daher den Umsatz pro Elementarzelle pro Sekunde. Das untere Diagramm beschreibt den Verlauf der Bedeckung an Sauerstoff (blau) und CO (grün).

# Kapitel 6 Diskussion und Ausblick

Kinetische Monte Carlo Simulationen bieten die Möglichkeit, Eigenschaften von Systemen, die sich aus dem komplexen Zusammenspiel vieler Prozesse ergeben, nachzuvollziehen und vorherzusagen. Dazu ist eine genaue Beschreibung der einzelnen Prozesse und deren Zusammenhang untereinander notwendig, wie dies im vorigen Kapitel beispielhaft vorgestellt wurde. Allerdings gibt es dabei drei hauptsächliche Herausforderungen: Genauigkeit, Diskretisierung und Effizienz[5].

Eine zuverlässige Modellierung des Systems setzt eine genaue Beschreibung der Prozesse voraus. Dabei kann eine relative Genauigkeit ausreichen, um den Zusammenhang zwischen den Prozessen wiederzugeben. Zur Zeit wird untersucht, inwiefern sich Fehler aus DFT-Berechnungen in der Beschreibung der Prozesse auf die Genauigkeit der Eigenschaften des Systems auswirken. Dabei hat man festgestellt, daß diese sich zum Teil kompensieren. Dominiert ein Prozess die anderen, so ist von diesem eine genaue absolute Beschreibung notwendig. Da der Konfigurationsraum vieler Systeme sehr groß ist, wird zur Auswertung der Potentialhyperfläche, der Hamiltonoperator in kMC-Simulationen durch einzelne Prozesse diskretisiert. Da die Diskretisierung nicht beliebig detailliert durchgeführt werden kann, besteht die Möglichkeit, daß man einflußreiche Prozesse übersieht mit der Folge einer fehlerhaften Modellierung. Ein Kriterium für wichtige oder unwichtige bzw. ein systematisches Verfahren zur Erkennung der Prozesse gibt es nicht.

Wie in der vorliegenden Arbeit am Beispiel des Pd-Partikels gesehen, erfordern komplexere Systeme, die durch eine Vielzahl von Prozessen beschrieben werden müssen, effiziente Algorithmen, um den großen Konfigurationsraum zu simulieren. Auch wenn im vorliegenden Beispiel viele der 256 Prozesse aufgrund von Symmetrie etc. identisch sind, so wurden damit noch nicht alle Prozesse an Kanten, Ecken und auf dem Träger berücksichtigt. Ein vollständiges Modell würde in der Größenordnung von ca. 1000 Prozessen liegen. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu die effiziente VSSM-Methode auf teilweise heterogene Oberflächen erweitert.

Unkenntnisse der Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse an Kanten und Ecken, sowie der vollständigen Nachbarschaftswechselwirkungen verhinderten eine vollständige Ausnutzung des vorgestellten Oberflächenmodells. Die Voraussetzung, daß zu einer kMC-Simulation ein vollständiger Satz an Geschwindigkeitskonstanten bekannt sein muß, stellt das größte Hindernis für deren Einsatz dar. Bei der Simulation von Nanopartikeln wird dieses Problem besonders deutlich. Auf der einen Seite zwingt die niedrigere Symmetrie der Oberfläche zu einer Vielzahl an Prozessen, auf der anderen Seite sind Nanopartikel rechnerisch und experimentell schwerer zugänglich. So konnten z.B. die Seitenflächen des Pd-Partikels noch nicht atomar aufgelöst werden. Es bleibt nur, anzunehmen, daß die kinetischen Daten der entsprechenden ebenen Kristallflächen gute Näherungen für die Facetten der Partikel darstellen. Der gesamten Modellierung muß eine genaue Analyse der Struktur unter den Reaktionsbe-

dingungen vorausgehen, da es z.B. bei Pd(100) und Pd(111) zu einer Oberflächenoxidbildung kommen kann bzw. zu einer Sauerstoffspeicherung zwischen Träger und Partikel [39]. Auch der Abstand der Pd-Atome ist von der Größe des Partikels abhängig und kann sich um 5% von der Metallstruktur unterscheiden [36]. Darüber sollten auch die Energiebarrieren der elementaren Prozesse von der Größe abhängig sein und die Annahme, daß man die Geschwindigkeitskonstanten von ebenen Kristallflächen auf Facetten von Nanopartikeln, mag für solche Fälle nicht gerechtfertigt sein.

Die Effizienz der kMC-Simulationen ist stark von der Streuung der Geschwindigkeitskonstanten abhängig. Dieses Problem konnte auch in dieser Arbeit nicht gelöst werden und ist auch nicht ohne Annahme von Näherungen möglich. Diffusionen die im Bereich von  $10^{10}s^{-1}$ lägen, können daher nicht physikalisch beschrieben werden, da die meisten Reaktionen viel langsamer ablaufen.

Die Pd-Partikelsimulation hat gezeigt, daß viele Prozesse zu berücksichtigen sind. Dies ist auch in der Berechnung gut möglich. Dennoch ist die Niederschrift der Edukt- und Produktmuster in einer Textdatei unübersichtlich. Ein Editor dür die Edukt- und Produktmuster würde die Modelleingabe und Fehlersuche erheblich erleichtern.

Die Simulation dynamischer Oberflächen wurde mit dem Konzept der unbenutzten Plätze ermöglicht. Damit lassen sich einzelne Plätze zum Gitter hinzunehmen und auch wieder entfernen. Dies wird sich bei einfachen Oberflächenmodellen gut umsetzen lassen. Eine wesentliche Herausforderung wird hierbei die Berücksichtigung der globalen Struktur. Bildet sich zum Beispiel während des Wachstums einer Schicht ein Hohlraum, so können Adsorptionen nicht mehr nach Gleichung (2.17) beschrieben werden, wenn der Hohlraum klein ist. Dazu muß aber in jedem Schritt geprüft werden, ob ein solcher Hohlraum entstanden ist. Für die Adsorption auf Facetten von Nanopartikeln muß versucht werden einen ähnlich Ausdruck, wie Gleichung (2.17) herzuleiten, um den Einfluß des "Schattens" anderer Facetten auf die Auftreffrate zu beschreiben.

Die entwicklete Anwendung konnte nicht für Nachbarschaftswechselwirkungen validiert werden. Da dies nur an einem Beispiel erfolgte, müssen weitere Rechnungen dazu durchgeführt werden. Die Verwendung von Nachbarschaftswechselwirkungen über periodische Randbedingungen hinweg als sich als unpraktisch erwiesen. Daher ist eine Verfeinerung der Oberflächenteile mit periodischen Randbedingungen empfehlenswert. Die Anwendung läßt sich gut um die FRM und RSM Methode ergänzen. Erstere bietet eine bessere Effizienz von zeitabhängigen Simulationen [20] wie z.B. TPDs und Cyclovoltagrammen.

# Kapitel 7

# Zusammenfassung

Kinetische Monte Carlo Simulationen haben sich über die letzten zwei Jahrzehnte zu einer wichtigen Methode zur detaillierten theoretischen Untersuchung von Oberflächenreaktionen entwickelt. Dabei waren die Untersuchungen meist auf homogene Kristallflächen beschränkt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode auf Oberflächen erweitert, die aus Flächen, Kanten und Ecken zusammengesetzt sind, wie dies z.B. bei kleinen strukturierten Metallpartikelkatalysatoren der Fall ist. Dabei konnte das effiziente Verfahren des stochastischen Zeitschrittes (VSSM) eingesetzt werden. Die implementierte Anwendung verfolgt einen allgemeinen Ansatz, der sich nicht auf eine bestimmte Oberfläche oder eine bestimmte Reaktion beschränkt und stellt damit einen einfacheren Zugang zu kinetischen Monte Carlo Simulationen dar. Neben dem entworfenen Verfahren konnte dies beispielhaft an drei Simulationen vorgestellt werden. Zwei dieser Simulationen konnten Literaturergebnisse wiederholen und validieren somit die Implementierung. Jediglich die Validierung von Nachbarschaftswechselwirkungen steht noch aus. Hartkugelwechselwirkungen können bereits berücksichtigt werden. An experimentellen Methoden können Molekularstrahluntersuchungen und TPDs simuliert werden. Aufgrund der Struktur des Programmes sind in naher Zukunkt auch Cyclovoltagramme von Partikeln möglich.

# Literaturverzeichnis

- Alexis T. Bell. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. Science, 299:1688– 1691, 2003.
- [2] Axel Groß. Theorie heterogener reaktionen. Nachrichten aus der Chemie, 50:342–345, 2002.
- Baumer M. and Freund H.-J. Metal deposits on well-ordered oxide films. Progress in Surface Science, 61:127–198, 1999.
- [4] Jörg Libuda. Molecular beams and model catalysis: Activity and selectivity of specific reaction centers on supported nanoparticles. *Chem Phys Chem*, 5(4):625–631, 2004.
- [5] Karsten Reuter, Catherine Stampfl, and Matthias Scheffler. Handbook of Materials Modeling Vol.1 Fundamental Models and Methods, chapter Ab initio atomistic thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions.
- [6] Connie U. Smith and Lloyd G. Williams. Performance Solutions A Practical Guide to Creating Responsive, Scalable Software. Pearson Education, Inc., 2002.
- [7] N.C. Metropolis et al. Equation of state calculations by fast computing machines. J. Chemical Physics, 21:1087–1092, 1953.
- [8] P. A. Flinn and G. M. McManus. Monte carlo calculation of the order-disorder transformation in the body-centered cubic lattice. *Phys. Rev.*, 124(1):54-, October 1961.
- [9] W. M. Young and E. W. Elcock. Monte carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys: I. Proc. Phys. Soc., 89:735-746, 1966.
- [10] A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz. A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems. *Journal of Computational Physics*, 17(1):10–18, January 1975.
- [11] Kristen A. Fichthorn and W.H. Weinberg. Theoretical foundations of dynamical monte carlo simulations. J. Chem. Phys, 95(2):1090-1096, July 1991.
- [12] A. P. J. Jansen. Monte carlo simulations of chemical reactions on a surface with timedependent reaction-rate constants. *Computer Physics Communications*, 86(1-2):1-12, April 1995.
- [13] Jacques G. Amar. The monte carlo method in science and engineering. Computing in Science & Engineering, 8(2):9–19, 2006.
- [14] A. P. J. Jansen. An introduction to monte carlo simulations of surface reactions. 2003.
- [15] A. P. J. Jansen. Compensating hamiltonian method for chemical reaction dynamics : Xe desorption from pd(100). J. Chem. Phys., 94:8444, 1991.

- [16] Karsten Reuter and Matthias Scheffler. First -principles kinetic monte carlo simulations for heterogenous catalysis: Application to the co-oxidation at ruo<sub>2</sub>(110). *Phys. Rev. B*, 73:045433, 2006.
- [17] Masanari Nagasaka, Hiroshi Kondoh, Ikuyo Nakai, and Toshiaki Ohta. Oxygen island formation on pt(111) studied by dynamic monte carlo simulation. *The journal of Chemical Physics*, 122:044715, 2005.
- [18] Josef Honerkamp. Stochastische Dynamische Systeme : Konzepte, numerische Methoden, Datenanalysen. Weinheim VCH, 1990.
- [19] D.T. Gillespie. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. J. Chem. Phys., 81:2340-2361, 1977.
- [20] John Peter Leon Segers. Algorithms for the simulation of surface processes. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1999.
- [21] P.A.J. Hilbers J. Segers, J.J. Lukkien. Parallel monte carlo simulations of chemical surface reactions: A case study. In H. Liddell et. al, editor, *High Performance Computing* and networking, volume 1067 of LNCS, 1996.
- [22] S. V. Nedea, J. J. Lukkien, A. P. J. Jansen, and P. A. J. Hilbers. Methods for parallel simulations of surface reactions. 2002.
- [23] Jacques G. Shim, Yunsic; Amar. Synchronous sublattice algorithm for parallel kinetic monte carlo. 2004.
- [24] Yunsic Shim and Jacques G. Amar. Recent Advances in Parallel Kinetic Monte Carlo: Synchronous Sublattice Algorithm, chapter Recent Advances in Parallel Kinetic Monte Carlo: Synchronous Sublattice Algorithm. Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics XVI. Springer-Verlag, 2006.
- [25] Yunsic Shim and Jacques G. Amar. Semirigorous synchronous sublattice algorithm for parallel kinetic monte carlo simulations of thin film growth. *Phys. Rev. B*, 71:125432, 2005.
- [26] Yunsic Shim and Jacques G. Amar. Rigorous synchronous relaxation algorithm for parallel kinetic monte carlo simulations of thin film growth. *Phys. Rev. B*, 71:115436, 2005.
- [27] Yunsic Shim and Jacques G. Amar. Hybrid asynchronous algorithm for parallel kinetic monte carlo simulations of thin film growth. J. Comput. Phys., 212(1):305–317, 2006.
- [28] Travis Shim. Parallel kinetic monte carlo simulations on a shared memory multiprocessor system. 2003.
- [29] Oleg Trushin, Abdelkader Kara Altaf Karim, and Talat S. Rahman. Self-learning kinetic monte carlo method: Application to cu(111). Phys. Rev. B, 72:115401, September 2005.
- [30] Ralf Kissel-Osterrieder. Ein Konzept zur Schlie
  ßung von Druck- und Strukturl
  ücke in der heterogenen Katalyse. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universit
  ät Heidelberg, 2000.
- [31] R. Lam and D. G. Vlachos. Multiscale model for epitaxial growth of films: Growth mode transition. *Phys. Rev. B*, 64(3):035401-, June 2001.
- [32] Cornelis Bos. Atomistic simulation of interface controlled solid-state phase transformations. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2005.

- [33] Corbett C. Battaile and David J. Srolovitz. Kinetic monte carlo simulation of chemical vapor deposition. Annual Review of Materials Research, 32:297–319, 2002.
- [34] A. P. J. Jansen. Monte carlo simulations of temperature-programmed desorption spectra. Phys. Rev. B, 69:035414, 2004.
- [35] M.T.M. Koper, J. J. Lukkien, A.P.J. Jansen, and R. A. van Santen. Lattice gas model for co-electroxidation on pt-ru bimetallic surfaces. J. Phys. Chem B, 103:5522-5529, 1999.
- [36] K. Hojrup Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Laegsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher, and I. Stensgaard. Palladium nanocrystals on al<sub>2</sub>o<sub>2</sub>: Structure and adhesion energy. *Physical Review Letters*, 83(20):4120-4123, 1999.
- [37] Poul L. Hansen, Jakob B. Wagner, Stig Helveg, Jens R. Rostrup-Nielsen, Bjerne S. Clausen, and Henrik Topsoe. Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. *Science*, 295(5562):2053–2055, 2002.
- [38] V. Johanek, M. Laurin, A. W. Grant, B. Kasemo, C. R. Henry, and J. Libuda. Fluctuations and bistabilities on catalyst nanoparticles. *Science*, 304(5677):1639–1644, 2004.
- [39] Tobias Schalow, Mathias Laurin, Björn Brandt, Swetlana Schauermann, Sebastien Guimond, Helmut Kuhlenbeck, David E. Starr, Shamil K. Shaikhutdinov, Jörg Libuda, and Hans-Joachim Freund. Sauerstoffspeicherung an der metall-oxid-grenzfläche von katalysatornanopartikeln. Angewandte Chemie, 117:7773 – 7777, 2005.
- [40] V.P. Zhdanov and B. Kasemo. Monte carlo simulation of the kinetics of rapid reactions on nanometer catalyst particles. *Surface Science*, 405(1):27–37, May 1998.
- [41] V. P. Zhdanov and B. Kasemo. Kinetics of rapid heterogeneous reactions accompanied by the reshaping of supported catalyst crystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 81(12):2482–, September 1998.
- [42] H. Persson, P. Thormählen, V. P. Zhdanov, and B. Kasemo. Monte carlo simulations of the kinetics of catalytic reactions on nanometer-sized particles, with diffusion over facet boundaries. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17:1721–1726, 1999.
- [43] S. Johansson, K. Wong, V. P. Zhdanov, and B. Kasemo. Nanofabrication of model catalysts and simulations of their reaction kinetics. J. Vac. Sci. Technol. A, 17:297– 302, 1999.
- [44] V. P. Zhdanov and B. Kasemo. Simulation of co adsorption and oxidation on pt(110). The Journal of Chemical Physics, 114(12):5351-5357, March 2001.
- [45] V.P. Zhdanov and B. Kasemo. Pattern formation in the a + b2 reaction with anisotropic lateral adsorbate-adsorbate interactions. *Eur. Phys. J.*, 27:541-547, 2002.
- [46] V.P. Zhdanov and B. Kasemo. Fluctuations in kinetic oscillations on nm-sized catalyst particles. Surface Science, 588(1-3):L220–L226, August 2005.
- [47] Jens Hoffmann. Methanol-Oxidation an getragenen Pd-Modellkatalysatoren. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2003.
- [48] Bernhard Andreaus and Michael Eikerling. Kinetic modeling of particle size effects in fuel cells electrocatalysts.

- [49] C. G. M. Hermse, A. P. van Bavel, B. E. Nieuwenhuys, J. J. Lukkien, R. A. van Santen, and A. P. J. Jansen. Lateral interactions and multi-isotherms: Nitrogen recombination from rh(111). *Langmuir*, 21(18):8302–8311, 2005.
- [50] V. Bustos, R. O. Unac, G. Zgrablich, and Claude R. Henry. Lattice-gas study of the kinetics of the no-co catalytic reaction on pd nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 5:2906-2912, 2003.
- [51] Varun Rai, Masoud Aryanpour, and Heinz Pitsch. Pemfc electrochemistry: Simulation of nonequilibrium surface chemistry on 3-dimensional geometries.
- [52] Evgenii V. Kovalyov, Evgenii D. Resnyanskii, Vladimir I. Elokhin, Bair S. Bal'zhinimaev, and Aleksandr 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. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5:784 790, 2003.
- [53] Robert M. Ziff, Erdagon Gulari, and Yoav Barshad. Kinetic phase transitions in an irreversible surface-reaction model. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2553–, 1986.
- [54] Thomas H. Cormen, Charles E. Leiserson, and Ronald L. Rivest. Introductions to Algorithms. MIT Press, 1997.
- [55] J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers, R. J. Gelten, and A. P. J. Jansen. Efficient monte carlo methods for the simulation of catalytic surface reactions. *Phys. Rev. E*, 58(2):2598–2610, Aug 1998.
- [56] xml.apache.org/xerces-c/.
- [57] www.gnu.org/software/gsl.
- [58] www.doxygen.org.
- [59] V. Johanek, M. Laurin, J. Hoffmann, S. Schauermann, A. W. Grant, B. Kasemo, J. Libuda, and H. J. Freund. Adsorbate mobilities on catalyst nanoparticles studied via the angular distribution of desorbing products. *Surface Science*, 561(2-3):L218–L224, July 2004.
- [60] H.-J. Freund, J. Libuda, M. Bäumer, T. Risse, and A. F. Carlsson. Cluster, facets, and edges: site-dependent selective chemistry on model catalysts. *The Chemical Record*, 3:181–200, 2003.
- [61] Fabien Silly and Martin R. Castell. Selecting the shape of supported metal nanocrystals: Pd huts, hexagons, or pyramids on srtio<sub>3</sub>(001). *Phys. Rev. Lett.*, 94:046103, 2005.
- [62] Sh. K. Shaikhutdinov, R. Meyer, D. Lahav, M. Bäumer, T. Klüner, and H.-J. Freund. Determination of atomic structure of the metal-oxide interface: Pd nanodeposits on an feo(111) film. *Phys. Rev. Lett.*, 91:076102, 2003.
- [63] Da-Jiang Liu and J.W. Evans. Atomistic lattice-gas modeling of co-oxidation on pd(100)
   : Temperature-programed spectroscopy and steady-state behavior. The Journal of Chemical Physics, 124:154705, 2006.
- [64] M. Lynch and P. Hu. A density functional theory study of co and atomic oxygen chemisorption on pt(111). Surface Science, 458(1-3):1-14, 2000.
- [65] Karoliina Honkala, Paivi Pirila, and Kari Laasonen. Coadsorption of co and no on the pd(111) surface : Combined *ab initio* and monte carlo study. *Physical Review Letters*, 86(26):5942–5945, 2001.
- [66] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. Diffusion and pair interactions of co molecules on pd(111). *Phys. Rev. Lett.*, 94:036101, 2005.
- [67] Javier Mendez, Sang Hoon Kim, Jorge Cerda, Joost Witterlin, and Gerhard Ertl. Coadsorption phases of co and oxygen on pd(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 71:085409–1, 2005.