

УДК 519.245:004.94

DOI: 10.32626/2308-5878.2021-22.27-38

**Д. В. Гранкін**, канд. фіз.-мат. наук,

**М. В. Гранкін**, аспірант,

**В. П. Гранкін**, д-р фіз.-мат. наук, професор

ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»,  
м. Маріуполь

## **МЕТОД КЛІТИННИХ АВТОМАТІВ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА НАНОКАТАЛІЗАТОРІ**

У роботі розглянуто новий підхід для опису динамічних фізико-хімічних процесів на нанокатализаторі. Зростаючі труднощі опису каталізу гетерогенної хімічної реакції нанокатализаторами обумовлені тим, що описувані явища нелінійні, дисипативні, в ряді випадків супроводжуються автоколивальним і стохастичним характером протікання і не можуть бути описані застосовуваними традиційними математичними моделями, наприклад, заснованими на системах диференціальних рівнянь. Для вирішення розглянутого в публікації завдання в роботі запропоновано застосовувати, як альтернативу диференціальним рівнянням для неперервної математики, дискретні моделі, які є розширеннями класичного клітинного автомата фон Неймана. В цьому випадку клітинний автомат розглядається як дискретний вираз просторово-часової функції і виконує ту ж задачу, що і диференціальні рівняння в часткових похідних. Розроблено стадійний механізм реакції, що враховує рекомбінацію атомів, утворення коливально-збуджених молекул, їх дифузії і релаксацію, а також клітинно-автоматну модель гетерогенної хімічної реакції на нанокатализаторі з системою просторово розподілених нанокластерів на поверхні. Наводяться результати КА-моделювання та показано, що розроблений в роботі асинхронний клітинний автомат дозволяє моделювати хімічну реакцію, в тому числі рекомбінації атомів, на поверхні нанокатализатора з просторово розподіленими нанокластерами на поверхні. Побудована КА-модель описує кінетику процесу в реальному фізичному часі і використовує фізичні перетини і константи взаємодії.

**Ключові слова:** *клітинний автомат фон Неймана, клітинно-автоматна модель, метод Монте-Карло, асинхронні клітинні автомати, нанокатализатор, дифузія.*

**Вступ.** Одним із завдань, що потребує вирішення, є розробка механізму каталізу гетерогенної хімічної реакції твердотільними катализаторами з просторово неоднорідною поверхнею. Складність завдання полягає в тому, що рівень розуміння картини протікання фізико-

хімічних процесів при взаємодії реакційно активних частинок газу з поверхнею каталізатора залишається поки недостатнім. Це пов'язано, зокрема, зі слабкістю застосовуваних традиційних математичних моделей, наприклад, заснованих на системах диференціальних рівнянь, які не здатні описувати складні явища при протіканні хімічних реакцій. Ці явища часто нелінійні, дисипативні, можуть супроводжуватися автоколивальним і стохастичним характером протікання [1].

У зв'язку з розвитком комп'ютерної техніки для вирішення розглянутого в публікації завдання в роботі [2] запропоновано застосовувати, як альтернативу диференціальним рівнянням для неперервної математики, дискретні моделі, які є розширеннями класичного клітинного автомату (КА) фон Неймана [3]. В цьому випадку КА розглядається як дискретний вираз просторово-часової функції. У всіх точках дискретного простору (клітинах) значення цієї функції (стан клітин) змінюється за одними й тими ж правилами, які виражаються у вигляді булевих функцій від стану клітин з деякого околу [4]. Всі клітини можуть перейти в новий стан в будь-якому порядку або одночасно. Це призводить до зміни глобального стану КА і імітує просторово розподілений процес. Тобто КА виконує ту ж задачу, що і диференціальні рівняння в часткових похідних.

Дискретний характер постадійного протікання процесів є характерним для фізичних і хімічних процесів, в тому числі — хімічних реакцій на каталізаторах. Це визначає потенційне використання клітинних автоматів для імітації епітаксialного зростання плівок, кристалів, нановіскерів й ін., а також моделювання реакції на каталізаторах [5]. Саме переривчастість протікання подій у часі (наприклад, адсорбції, десорбції, дифузії, реакційних зіткнень атомів і молекул на поверхні каталізатора) має дискретний характер правил переходів і дозволяє описати фізико-хімічні процеси безпосереднім чином за допомогою клітинних автоматів. Такі КА називаються дифузійно-реакційними [6]. Дифузійна складова включає імітацію просторових переміщень частинок, а реакційна складова — хімічні перетворення на поверхні каталізатора. У випадку з ймовірнісними правилами переходів в нові стани (саме такі процеси описуються в цій публікації) дифузійно-реакційні КА називаються асинхронними КА або методом Монте-Карло [6]. На відміну від КА фон Неймана, в цих клітинних автоматах допускаються ймовірнісні функції переходів над підмножинами станів клітин, а також асинхронні і змішані режими функціонування.

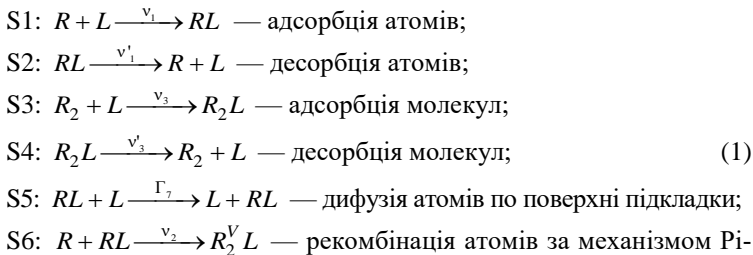
**Постановка задачі.** Необхідно промоделювати роботу нанокаталізатора, на поверхні якого протікає гетерогенна хімічна реакція рекомбінації атомів. Каталізатор має просторово розподілені нанокластери з металу на поверхні. Сумарна площа нанокластерів на кілька

порядків менше площі підкладки каталізатора. Підкладка і нанокластери виконують різні функції. На підкладці відбувається адсорбція і рекомбінація атомів з утворенням коливально-збуджених молекул (збуджених продуктів реакції). Ці збуджені («гарячі») молекули дифундують по поверхні і релаксують в результаті генерації фононів в підкладці в процесі руху, або в результаті передачі коливальної енергії електронам металу при зіткненні з нанокластерами. Останнє — це релаксація гарячої молекули за електронним каналом з утворенням продукту реакції (фізичний механізм каталізу).

Реакція може протікати за двома механізмами. Перший — це ударний механізм Ріділа-Ілі. За цим механізмом відбувається рекомбінація атома з газової фази з атомом на поверхні. Реакція за механізмом Ленгмюра-Гіншелвуда відбувається, коли рекомбінують адсорбовані атоми, які стикаються на поверхні в процесі дифузії. Швидкість реакції залежить від концентрації нанокластерів, їх діаметру, просторового розташування, дифузійної довжини пробігу частинок на поверхні, властивостей поверхні та ін. Такі задачі, що описують розподілені динамічні системи, принципово не можуть бути вирішені методами безперервної математики [6].

Поведінку аналізованої нелінійної динамічної системи, яка описує протікання реакції на мікрорівні на нанокаталізаторі, можна визначити простими локальними правилами в термінах клітинних автоматів. Динаміка гетерогенної рекомбінації атомів на нанокаталізаторі визначається взаємодією атомів і молекул на атомно-молекулярному рівні, впливом перенесення речовини і енергії реакції на швидкість реакції. Асинхронний ймовірнісний КА, який відомий також як кінетичний метод Монте-Карло, дозволяє вирішити поставлену задачу моделюючи взаємодію реальних атомів і молекул за допомогою дискретних правил переходів.

**Опис механізму реакції.** Стадійний механізм реакції, що враховує рекомбінацію атомів за двома механізмами, утворення коливально-збуджених молекул, їх дифузію і релаксацію за фононним (на підкладці) та електронним (на нанокластерах) механізмами має вигляд:



діла-Ілі;

S7:  $RL + RL \xrightarrow{k_1} R_2^{V-k}L + L$  — рекомбінація атомів за механізмом Ленгмюра-Гіншелвуда;

S8:  $R_2^V L \xrightarrow{\Gamma_1} R_2 L + ph$  — релаксація  $R_2^V L$  за фононним каналом;

S9:  $R_2^{V-k} L \xrightarrow{\Gamma_1'} R_2 L + ph$  — релаксація  $R_2^{V-k} L$  за фононним каналом;

S10:  $R_2^V L \xrightarrow{\mu_2} R + RL$  — нерівноважна дисоціація  $R_2^V L$ ;

S11:  $R_2^{V-k} L + L \xrightarrow{\mu_1} RL + RL$  — нерівноважна дисоціація  $R_2^{V-k} L$ ;

S12:  $R_2^V L + Me \xrightarrow{k_{21}} R_2 L + Me + (e - p)$  — релаксація  $R_2^V L$  за електронним каналом на нанокластері;

S13:  $R_2^{V-k} L + Me \xrightarrow{k_{21}'} R_2 L + Me + (e - p)$  — релаксація  $R_2^{V-k} L$  за електронним каналом на нанокластері;

S14:  $R_2^V L + L \xrightarrow{\Gamma_6} L + R_2^V L$  — дифузія  $R_2^V L$  по поверхні;

S15:  $R_2^{V-k} L + L \xrightarrow{\Gamma_6'} L + R_2^{V-k} L$  — дифузія  $R_2^{V-k} L$  по поверхні.

Символ  $L$  означає вільний від атомів і молекул центр (клітинку) поверхні,  $R$  і  $R_2$  — атом і молекула в газовій фазі,  $RL$ ,  $R_2L$  — адсорбовані на поверхні атом і молекула,  $Me$  — нанокластер з металу — катализатору,  $R_2^V L$  — утворена в реакції Ріділа-Ілі коливально-збуджена молекула на  $V$ -коливальному рівні, а  $R_2^{V-k} L$  — утворена в реакції Ленгмюра-Гіншелвуда молекула на  $v-k$ -коливальному рівні. Тут враховано, що енерговиділення в реакції Ріділа-Ілі більше, ніж в реакції Ленгмюра-Гіншелвуда. На одному центрі (клітці) може адсорбуватися тільки одна молекула або атом (одношарова адсорбція). Адсорбція на одному центрі не впливає на ймовірність адсорбції на сусідніх центрах поверхні катализатора. Центри поверхні, на яких відбувається адсорбція частинок або інші процеси, описувані стадіями S1-S6, вибираються випадковим чином. При цьому ймовірність тієї чи іншої стадії S1-S6 визначається відношенням відповідної описуваної стадії величини  $v_i$ ,  $v_i'$  або  $\Gamma_i$  до сумарної ймовірності протікання процесів S1-S6. Стадія S7 — рекомбінація атомів, реалізується відразу ж після вибору стадії S5 — дифузія атомів. Це пов'язано з тим, що взаємодія між атомами, що опинилися на сусідніх центрах (в сусідніх клітках, а також між атомом на поверхні і атомом, що налетів на нього з газової фази) відбувається миттєво (в порівнянні з іншими процесами).

**Клітинно-автоматна модель гетерогенної хімічної реакції на нанокатализаторі з системою просторово розподілених нанокласте-**

**рів на поверхні.** Розглянуту реакцію можна моделювати за допомогою асинхронного КА. Він є єдиною можливим для представлення поведінки частинок на мікрорівні, коли описується їх взаємодія на просторово неоднорідній поверхні нанокаталізатора. Поверхні нанокаталізатора відповідає клітинний масив. Молекули і атоми, які беруть участь в реакції — це стани клітин. Елементарні стадії  $S_f$  описуються імовірнісними правилами переходів КА. Асинхронний режим роботи клітинного автомату передбачає випадковий вибір активних центрів поверхні (клітин), які беруть участь в даний момент часу в реакції.

Асинхронний КА визначається трійкою понять  $N_\alpha = (A, X, \Theta)$ , де  $A$  — це алфавіт станів клітин,  $X$  — безліч імен клітин,  $\Theta$  — безліч локальних операторів клітин,  $\alpha$  — позначає асинхронний режим функціонування КА [7].

Алфавіт станів обраний відповідно до реагентів, які беруть участь в реакції:

$$A = \{L, RL, R_2L, R_2^V L, R_2^{V-k} L, Me\}. \quad (2)$$

Символ  $L$  позначає вільний активний центр поверхні,  $RL, R_2L$  — атом і молекула водню, відповідно, адсорбовані на поверхні,  $R_2^V L, R_2^{V-k} L$  — коливально-збуджені молекули водню на  $v$  і  $v-k$  коливальних рівнях,  $Me$  — нанокластер з металу-каталізатору.

Множина імен  $X = \{(i, j) : i = 1, \dots, M_i, j = 1, \dots, M_j\}$  визначається координатами клітин в дискретному просторі, відповідному поверхні нанокаталізатора. Клітиною називається пара  $(u, (i, j))$ , де  $u \in A$  — це стан клітини,  $(i, j) \in X$  — ім'я клітини. На множині імен  $X$  вводяться іменуючі функції  $\varphi(i, j)$ , що визначають імена сусідніх клітин для клітини  $(i, j)$  [7]. Кінцева множина  $\varphi(i, j)$  називається шаблоном сусідства  $T(i, j)$ , що ставить у відповідність кожній клітині масиву її сусідів.

Для вирішення поставленого завдання застосовані стандартні [7] шаблони сусідства (рис. 1):

$$\begin{aligned}
 T_1(i, j) &= \{\varphi_0(i, j)\}, \\
 T_5(i, j) &= \{\varphi_0(i, j), \varphi_1(i, j), \dots, \varphi_4(i, j)\}, \\
 T_{13}(i, j) &= \{\varphi_0(i, j), \varphi_1(i, j), \dots, \varphi_{12}(i, j)\}.
 \end{aligned} \quad (3)$$

The diagram illustrates three neighborhood templates for a cellular automaton model.  $T_1(i, j)$  is represented by a single square cell labeled  $i, j$ .  $T_5(i, j)$  is represented by a cross shape with five cells: a central cell  $i, j$  and four adjacent cells labeled  $i-1, j$ ,  $i+1, j$ ,  $i, j-1$ , and  $i, j+1$ .  $T_{13}(i, j)$  is represented by a larger cross shape with thirteen cells: a central cell  $i, j$ , four cells in the horizontal row ( $i-2, j$ ,  $i-1, j$ ,  $i+1, j$ ,  $i+2, j$ ), four cells in the vertical column ( $i, j-2$ ,  $i, j-1$ ,  $i, j+1$ ,  $i, j+2$ ), and the central cell  $i, j$ .

**Рис. 1.** Шаблони сусідства для КА-моделі гетерогенної хімічної реакції рекомбінації атомів H на нанокаталізаторі

Тут іменовані функції представляються наступним чином, наприклад:  $\{\varphi_0(i, j), \varphi_1(i, j), \dots, \varphi_4(i, j)\} = \{(i, j), (i, j - 1), (i + 1, j), (i, j + 1), (i - 1, j)\}$ . Іменована функція для шаблону  $T_{13}(i, j)$  має вигляд:  $\{\varphi_0(i, j), \varphi_1(i, j), \dots, \varphi_{12}(i, j)\} = \{(i, j), (i, j - 1), (i + 1, j), (i, j + 1), (i - 1, j), (i - 1, j - 1), (i + 1, j - 1), (i + 1, j + 1), (i - 1, j + 1), (i, j - 2), (i + 2, j), (i, j + 2), (i - 2, j)\}$ .

Локальний оператор  $\Theta(i, j)$  визначає правила зміни станів клітин відповідно до стадій реакцій (1) і є складною комбінацією підстановок і суперпозицій підстановок:

$$\Theta(i, j) = \{\theta_{(1,7)}, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_{(5,7)}, \theta_{(6,8)}, \theta_{(6,10)}, \theta_{(6,12)}, \theta_{(6,14)}, \theta_{(7,9)}, \theta_{(7,11)}, \theta_{(7,13)}, \theta_{(7,15)}, \theta_{(14,8)}, \theta_{(14,10)}, \theta_{(14,12)}, \theta_{(14,14)}, \theta_{(15,9)}, \theta_{(15,11)}, \theta_{(15,13)}, \theta_{(15,15)}\} \quad (3)$$

де  $\theta_f, f \in \{2, 3, 4\}$  — підстановки, відповідні стадіям реакції:  $\theta_{(f, \gamma)} = \theta_\gamma(\theta_f), f \in \{1, 5\}$  — суперпозиція двох підстановок:  $\theta_f$  та  $\theta_\gamma$ ;  $\theta_{(6, j)} = \theta_6(\theta_f), f \in \{8, 10, 12, 14\}$  — суперпозиція підстановок  $\theta_6$  та  $\theta_f$ ;  $\theta_{(14, f)} = \theta_{14}(\theta_f), f \in \{8, 10, 12, 14\}$  — суперпозиція підстановок  $\theta_{14}$  та  $\theta_f$ ;  $\theta_{(7, j)} = \theta_7(\theta_f), f \in \{9, 11, 13, 15\}$  — суперпозиція підстановок  $\theta_7$  та  $\theta_f$ ;  $\theta_{(15, f)} = \theta_{15}(\theta_f), f \in \{9, 11, 13, 15\}$  — суперпозиція підстановок  $\theta_{15}$  та  $\theta_f$ .

У даній моделі клітинних автоматів для реакції рекомбінації атомів (водню) на нанокатализаторі кожної елементарної стадії  $S_f$  відповідає підстановка  $\theta_f$ . Підстановки і суперпозиція підстановок змінюють стан клітин в залежності від стану сусідніх клітин, які належать одному з розглянутих вище шаблонів моделювання (рис. 1). Підстановка  $\theta_f, f \in 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10$  застосовується до однієї клітки, тому для них використовується шаблон  $T_1(i, j)$ . Для застосування підстановок  $\theta_f, f \in 5, 11, 12, 13$  потрібен стан двох  $(i, j)$  та однієї з чотирьох сусідніх клітин  $\varphi_k(i, j), k = 1, 2, 3, 4$ . Тут сусідня клітина  $\varphi_k(i, j)$  вибирається за шаблоном  $T_5(i, j)$  з ймовірністю 0,25.

Суперпозиція підстановок  $\theta_{(f, \gamma)} = \theta_\gamma(\theta_f), f \in \{1, 5\}$  передбачає застосування підстановки  $\theta_\gamma$  до результату виконання  $\theta_f, f = 1, 5$ . Необхідність використання суперпозиції пов'язана з особливостями реалізації стадії  $S_7$ . У цьому випадку спочатку здійснюється суперпозиція  $\theta_{(f, \gamma)} = \theta_\gamma(\theta_f), f = 5$  до клітин з іменем  $(i, j)$  й застосовується підстановка  $\theta_5$ , яка за шаблоном  $T_5(i, j)$  обирає одну з чотирьох сусідніх клітин  $\varphi_k(i, j), k = 1, 2, 3, 4$ . Відразу ж після застосування  $\theta_5$  до обраних клітин  $(i, j)$  та  $\varphi_k(i, j)$  застосовується підстановка  $\theta_7$ , яка також за шаблоном  $T_5(i, j)$  обирає одну з чотирьох сусідніх клітин. Об'єднання цих двох шаблонів призводить до необхідності використання шаблону  $T_{13}(i, j)$ . З іншого боку, при застосуванні суперпозиції  $\theta_{(1, \gamma)} = \theta_\gamma(\theta_1)$  достатньо використовувати шаблон  $T_5(i, j)$ , так як підстановка  $\theta_1$  змінює стан тільки однієї клітини, а потім до цієї ж клітини застосо-

ується підстановка  $\theta_7$ , яка за шаблоном  $T_5(i, j)$  обирає одну з чотирьох сусідніх клітин  $\varphi_k(i, j)$ .

Асинхронний КА, який використовується для вирішення поставленого завдання, працює так, щоб лінійний оператор  $\Theta(i, j)$  застосовувався по черзі до випадково вибраних клітин масиву. Вибір клітини робиться за допомогою генератора випадкових чисел. При цьому обрана клітина миттєво змінює свій стан на новий, або залишається в колишньому стані. Це залежить від того, чи відбувся акт реакції на даній клітині чи ні. У свою чергу ймовірність цього процесу визначається вже константами швидкостей і перетинами відповідної стадії реакції.

Особливість даної реакції полягає в тому, що швидкості протікання окремих стадій реакції сильно розрізняються. Так час життя коливально-збуджених молекул на поверхні близько  $10^{-12}$  секунди, тоді як час життя адсорбованих атомів в залежності від температури каталізатора становить секунди або доли секунд. Тобто відрізняється від 8 до 12 порядків величини.

Час в КА-моделі є дискретним і, як правило, є відносним і цілочисельним. Процес моделювання за допомогою КА розбивається на ітерації. У нашому випадку обов'язковим є отримання кінетики процесу. Тобто крім чисельних значень необхідно отримати залежності того, як змінюються концентрації реагентів, продукту реакції і швидкості реакції від часу. При цьому час має бути не відносним, а фізичним (в секундах). Константи швидкостей, ймовірності процесів і перетини взаємодій також не повинні бути відносними і безрозмірними, а реальними — фізичними. Так як лінійний оператор  $\Theta(i, j)$  застосовувався по черзі до випадково вибраних клітин масиву, то час ітерації має визначатися найбільш швидкими процесами. Час ітерації в моделі з коливально-збудженими молекулами має бути на 8-12 порядків менше, ніж для моделі без  $R_2^V L$ . В цьому випадку час моделювання для моделі з  $R_2^V L$  із часом ітерації, обумовленим процесами релаксації коливально-збуджених молекул, на 8-12 порядків буде більше, ніж в моделі без  $R_2^V L$ . Це пов'язано з тим, що в останньому випадку час ітерації на таку ж величину буде більше. Час ітерації близько  $10^{-12}$  секунди призводить до неможливості моделювання таких процесів на реальних часових інтервалах протікання кінетики реакції (секунди, хвилини, години) навіть при дуже обмеженому клітинному масиві в КА.

Проблема, яка виникла, вирішується наступним чином. Щоб глобальні переходи в КА-моделі відбувалися коректно, не повинно бути жодної спроби змінити стан однієї й тієї ж клітини більш ніж один раз за час ітерації  $\Delta t$ . Для цього час ітерації обчислюється рівним часу між двома послідовними актами адсорбції атомів на клітинний масив  $\Omega$ , який використовується в моделюванні. Наприклад, при

щільності потоку  $R$ -атомів  $j = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  на клітинний масив з  $10^3$  клітин величина  $\Delta t = 10^{-5}$  секунди. У порівнянні з цією величиною час життя  $R_2^V L$  ( $10^{-12}$  с) на 7 порядків менше. Тобто релаксація  $R_2^V L$  відбувається практично миттєво, в порівнянні з  $\Delta t$ . Тому в КА-моделі при виникненні в інтервалі  $\Delta t$  в результаті реакції коливально-збудженої молекули  $R_2^V L$  ( $R_2^{V-k} L$ ) миттєво (без часу) здійснюються підстановки і суперпозиції підстановок, відповідні стадіям S8-S15 до тих пір, поки не відбудеться повна релаксація  $R_2^V L$  ( $R_2^{V-k} L$ ). Тобто процеси, відповідні стадіям S1-S7 і S8-S15, протікають паралельно. В цьому випадку практично не відбувається зменшення точності розрахунку, але на кілька порядків зростає швидкість моделювання кінетики.

За ітерацію клітинний масив  $\Omega$  переходить з одного глобального стану  $\Omega(t_m)$  до іншого  $\Omega(t_m + \Delta t)$ . Послідовність переходів з одного стану в інший, яка виходить в результаті ітеративного функціонування клітинного автомата, призводить до еволюції системи. У термінах реакції — це кінетика або залежність досліджуваної величини від фізичного часу. Число ітерацій в досліді розраховується за формулою  $t / \Delta t$ , де  $t$  — фізичний (реальний) час досліду.

**Результати КА-моделювання гетерогенної хімічної реакції рекомбінації атомів  $H$  на нанокаталізаторі.** Залежно від досліджуваної величини і необхідної точності обчислень комп'ютерне моделювання за допомогою послідовної реалізації асинхронного КА виконувалося на клітинних масивах розміром  $M_i \times M_j = 100 \times 100$  до  $1000 \times 1000$  клітин з періодичним розміщенням нанокластерів. Розмір клітини становив  $0.5 \times 0.5$  нм, діаметр нанокластера змінювався від 0.5 нм до 30 нм, відстань між нанокластерами встановлювалася від 1 нм до 200 нм. Розрахунок часу ітерації для даної КА-моделі проводиться таким чином. Введемо нормований потік атомів  $j_{\text{норм}} = j_H / N_0 \text{ с}^{-1}$  — потік атомів на один центр поверхні в секунду. Тут  $N_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$  число атомів на 1 квадратному сантиметрі твердого тіла (твердотільного каталізатора),  $j_H$  ( $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) — щільність потоку атомів  $H$  на поверхню. Якщо поверхня нанокаталізатора в моделюванні містить  $N_0'$  клітин, то потік атомів на цю поверхню буде дорівнювати  $j_{\text{норм}}' = \frac{j_H}{N_0} \cdot N_0'$  (число атомів, що впали на  $N_0'$  клітин за одну секунду). Тоді

$$\Delta t = \frac{1}{j_{\text{норм}}'} = \frac{N_0}{j_H \cdot N_0'} \text{ , с.}$$



Аналогічним чином переводяться в параметри асинхронного КА-методу і інші реальні фізичні константи і перетини взаємодії розглянутої кінетичної моделі. Ймовірності процесів розраховувалися за формулами, наприклад,  $\nu_1$  — віднесена до одиниці часу ймовірність адсорбції атомів  $R$ :

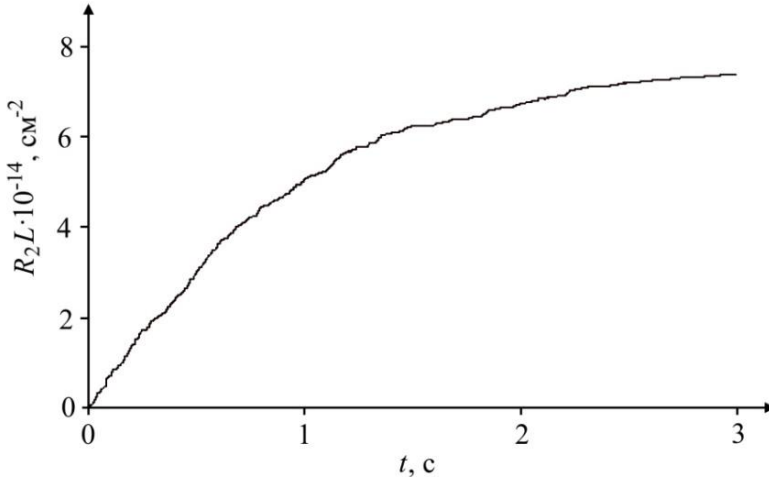
$$\nu_1 = j_H \cdot \sigma_1 = j_H \cdot \sigma_{10} \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right),$$

де  $\sigma_1$  — перетин адсорбції атома  $R$ , см<sup>2</sup>;  $E_1$  — енергія активації адсорбції атомів;  $T$  — температура, К;  $k$  — постійна Больцмана.

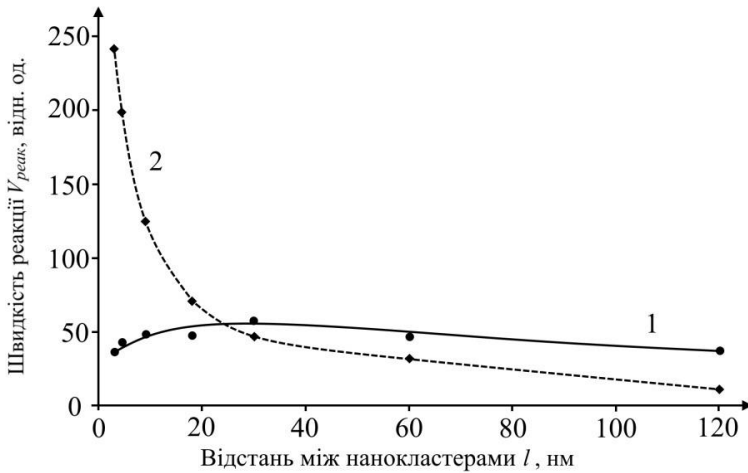
Характеристиками КА-моделювання реакції рекомбінації атомів на нанокаталізаторі є такі величини: концентрації атомів і молекул на поверхні, швидкість реакції (загальна, за механізмом Ріділа-Ілі і Ленгмюра-Гіншелвуда), в тому числі обумовлена фононним і електронним каналом акомодатії коливальної енергії, довжина пробігу гарячої молекули по поверхні. При цьому, концентрація адсорбованих атомів і молекул на поверхні каталізатора обчислюється після кожної ітерації, як добуток  $N_0$  і відношення кількості клітин, що знаходяться в стані, відповідному даному реагенту, до розміру клітинного масиву  $M_i \times M_j$ . Швидкість реакції обчислюється, як добуток  $N_0 / \Delta t$  і відношення числа застосувань підстановок  $\theta_8, \theta_{12}$ , а також  $\theta_9, \theta_{13}$  або їх суми за ітерацію до розміру клітинного масиву  $M_i \times M_j$ . Довжина пробігу  $R_2^V L$  дорівнює розміру клітини на число стрибків  $R_2^V L$  по поверхні до повної релаксації коливально-збудженої молекули.

На рисунку 2 наведена кінетика адсорбції молекул водню на поверхні нанокаталізатора. Кінетика адсорбції молекул має досить плавний вигляд вже при розмірі клітинного масиву  $M_i \times M_j = 10^4$ . Для більш точного моделювання кінетики розмір клітинного масиву збільшувався. Для збільшення точності розрахунку чисельних величин крім збільшення клітинного масиву здійснювалося кілька моделювань і визначалося середнє значення величини. До збільшення точності також призводило збільшення числа ітерацій для розрахунку величини.

На рисунку 3 наведена розрахована залежність швидкості реакції рекомбінації атомів водню на нанокаталізаторі  $ZnS$  с нанокластерами  $Au$  діаметром 3 нм при різних конфігураціях нанокластерів на поверхні. При малих відстанях між нанокластерами  $l$  основний внесок в швидкість реакції  $V_{реак}$  надає електронний канал акомодатії енергії реакції, тоді як при великих  $l$  основним є фононний канал. Зі зменшенням константи швидкості акомодатії енергії реакції за фононним каналом збільшувалася довжина пробігу коливально-збуджених молекул по поверхні  $ZnS$ .



**Рис. 2.** Залежність від часу концентрації адсорбованих молекул водню на поверхні нанокаталізатора.  $T = 300 \text{ K}$ ,  $j_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Розрахунок



**Рис. 3.** Залежність швидкості реакції рекомбінації атомів водню на нанокаталізаторі ZnS с нанокластерами Au діаметром 3 нм, що визначається фононним (1) та електронним (2) каналами акомодатії енергії реакції від відстані між нанокластерами.  $M_i \times M_j = 2.5 \cdot 10^5$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $j_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$ ,  $j_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Розрахунок

**Висновки.** Розроблений в роботі асинхронний клітинний автомат дозволяє моделювати хімічну реакцію, в тому числі — рекомбінації атомів, на поверхні нанокаталізатору з просторово розподіленими нанокластерами на поверхні. Побудована КА-модель описує

кінетику процесу в реальному фізичному часі й використовує фізичні перетини і константи взаємодії. Це дозволяє моделювати не тільки власне реакцію, але і сам нанокаталізатор. Наприклад, визначити його оптимальні параметри (як для підкладки, так і нанокластерів) хімічний склад, структуру, конфігурацію, режими протікання реакції та ін., використовуючи реальні перетини і константи взаємодії з експериментів і літератури.

### Список використаних джерел:

1. Grankin D. V., Styrov V. V., Simchenko S. V., Grankin V. P., Gural'nik O. A. Oxidation of Hydrogen on Palladium: Chemicurrents in the Schottky Nanodiode. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91. № 2. P. 295-300.
2. Toffoli T. Cellular Automata as an Alternative to (rather than an Approximation of) Differential Equations in Modeling Physics. *Physica D*. 1984. Vol. 10. P. 117-127.
3. Фон Нейман Дж. Теория самовоспроизводящихся автоматов. Москва: Мир, 1971. 384 с.
4. Wolfram S. Statistical mechanics of Cellular automata. *Reviews of Modern Physics*. 1993. Vol. 35. P. 601-643.
5. Bandman O. Cellular Automata Composition Techniques for Spatial Dynamics Simulation. In A. G. Hoekstra, J. Kroc, P. M. A. Sloot (eds). *Simulating Complex Systems by Cellular Automata*. Berlin: Springer, 2010. P. 81-116.
6. Bandman O. L. Cellular-automata models of natural processes; implementation on supercomputers. *Prikladnaya Diskretnaya Matematika*. 2017. Vol. 35. P. 102-121.
7. Sharifulina A. E. Parallel implementation of catalytic reaction ( $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) by asynchronous cellular automata. *Вестник ЮУрГУ. Серия: Вычислительная математика и информатика*. 2012. № 47 (306). С. 112-126.

### METHOD OF CELLULAR AUTOMATA FOR SIMULATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES ON NANOCATALYST

The paper considers a new approach to describe dynamic physicochemical processes on a nanocatalyst. The growing difficulties in describing the catalysis of a heterogeneous chemical reaction by nanocatalysts are due to the fact that the described phenomena are nonlinear, dissipative, in some cases accompanied by self-oscillating and stochastic flow and cannot be described by traditional mathematical models, such as systems of differential equations. To solve the problem considered in the publication, it is proposed to use, as an alternative to differential equations for continuous mathematics, discrete models, which are extensions of the classical von Neumann's cellular automaton. In this case, the cellular automaton is considered as a discrete expression of the space-time function and performs the same task as the differential equations in partial derivatives. A stepwise reaction mechanism has been developed that takes into account the recombination of atoms, the formation of vibrationally excited molecules, their diffusion and relaxation, and a cellular automaton model of a heterogeneous chemical reaction on a nanocatalyst

with a system of spatially distributed nanoclusters on the surface. The results of CA-modeling are presented and it is shown that the asynchronous cellular automaton developed in the presented work allows modeling a chemical reaction, including recombination of atoms, on the surface of a nanocatalyst with spatially distributed nanoclusters on the surface. The constructed CA-model describes the kinetics of the process in real physical time and uses physical cross sections and interaction constants.

**Key words:** *Von Neumann cellular automaton, cellular automaton model, Monte Carlo method, asynchronous cellular automata, nanocatalyst, diffusion.*

Отримано: 29.10.2021

УДК 517.5

DOI: 10.32626/2308-5878.2021-22.38-54

**У. В. Гудима**, канд. фіз.-мат. наук,

**В. О. Гнатюк**, канд. фіз.-мат. наук

Кам'янець-Подільський національний університет  
імені Івана Огієнка, м. Кам'янець-Подільський

## **ЧИСЕЛЬНИЙ МЕТОД ОДНОЧАСНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧІ ВІДШУКАННЯ ВІДСТАНІ МІЖ ОПУКЛИМ МНОГОГРАННИКОМ І СКІНЧЕННОВИМІРНИМ ПІДПРОСТОРОМ ЛІНІЙНОГО НОРМОВАНОГО ПРОСТОРУ ТА ДВОЇСТОЇ ДО НЕЇ ЗАДАЧІ**

Відомо, що одним із напрямів математики, який найбільш інтенсивно розвивається в даний час, є теорія наближень, у тому числі теорія наближень функцій, яка має своїм початком задачу П. Л. Чебишова про рівномірне (чебишовське) наближення неперервної на відрізьку дійснозначної функції множиною алгебраїчних многочленів степеня, що не перевищує  $n$ .

Пізніше розглядалась низка й інших постановок задач про найкраще наближення функцій, однією з яких є задача про рівномірне наближення неперервної на компактї функції скінченновимірним підпростором, породженим іншими неперервними на цьому компактї функціями.

Важливе місце в теорії наближення займає задача апроксимації фіксованого елемента лінійного нормованого простору елементами його скінченновимірного підпростору, частинними випадками якої є задачі, про які йшла мова вище.

Задачу апроксимації фіксованого елемента лінійного нормованого простору елементами його скінченновимірного підпростору можна розглядати як задачу відшукування найкращої відстані між фіксованою точкою та скінченновимірним підпростором.