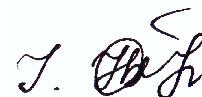


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

БЗОВСЬКА Ірина Степанівна



УДК 538.971

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ГЕТЕРОГЕННОГО
КАТАЛІЗУ НА ПРИКЛАДІ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ
МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ**

01.04.02 – теоретична фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

Науковий керівник: академік НАН України, доктор фізико-математичних наук **Мриглод Ігор Миронович**, директор Інституту фізики конденсованих систем Національної академії наук України (м. Львів)

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Костробій Петро Петрович**, завідувач кафедри прикладної математики Національного університету “Львівська політехніка” (м. Львів)

доктор фізико-математичних наук, професор **Харченко Дмитро Олегович**, завідувач відділу моделювання радіаційних ефектів та мікроструктурних перетворень у конструкційних матеріалах Інституту прикладної фізики Національної академії наук України (м. Суми)

Захист відбудеться “15” травня 2013 р. о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:
79011 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою:
79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат дисертації розісланий “12” квітня 2013 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,
кандидат фіз.-мат. наук



Т.Є. Крохмальський

Актуальність теми. Каталітичні процеси відіграють визначальну роль у сучасних хімічних технологіях. Близько 90% хімічних процесів, що використовуються сьогодні у промисловому виробництві, проходять за участю тих чи інших каталізаторів. Науковий інтерес до їх вивчення зумовлений великою різноманітністю фізико-хімічних явищ, що їх супроводжують і включають хаотичну поведінку, бістабільність, критичність і необоротні фазові переходи, поширення і інтерференцію хімічних хвиль адсорбату, коливну поведінку певних реакцій тощо. Хімічні реакції каталітичного синтезу репрезентують системи, що є далекі від термодинамічної рівноваги і відбуваються за умов обміну з навколишнім середовищем частинками та енергією.

Значні успіхи фундаментальних досліджень, які досягнуті в останні роки і пов'язані, насамперед, із прогресом фізики поверхневих явищ, розвитком квантово-хімічних підходів і нових методик комп'ютерного експерименту та досягненнями теорії багаточастинкових систем, створюють добрі передумови для розробки сучасної теорії каталітичних процесів, яка б могла бути використана як для аналізу прикладних проблем отримання нових перспективних каталізаторів, так і для розв'язання задач промислового каталізу. Необхідність у таких дослідженнях стимулюється також усезростаючими вимогами до підвищення селективності каталізаторів, зниження енергетичних затрат при реакціях промислового синтезу, а також вимогами щодо зменшення кількості екологічно-шкідливих викидів.

Переважає більшість промислово-значимих реакцій хімічного синтезу належить до реакцій гетерогенного каталізу, які відбуваються на поверхні або ж у приповерхневому шарі. Це обумовлює великий інтерес до розвитку теоретичних методів та підходів, що дозволяють адекватно враховувати низку важливих ефектів, які визначають перебіг каталітичних реакцій, серед яких реконструкція і зміна шорсткості поверхні, що стимулюються взаємодією адсорбованих частинок та частинок підкладки і приповерхневих шарів; вплив домішок на перебіг хімічних реакцій; топологія поверхні і структура приповерхневого шару тощо. Тому розвиток послідовних підходів, у рамках яких можливо врахувати вплив цих факторів на кінетику хімічних реакцій, – актуальна і важлива задача теорії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України в рамках держбюджетних тем “Розвиток фізичних підходів до моделювання процесів каталізу в хімічно-активних середовищах” (держреєстрація №0103U000662, 2003-2005 рр.), “Динамічні властивості багатокомпонентних флюїдів та особливості їх поведінки в просторово-обмежених системах” (держреєстрація №0106U001114, 2006-2008 рр.), “Розвиток і застосування методів аналітичної теорії та комп'ютерного експерименту для опису явищ переносу в іон-електронних системах” (держреєстрація №0107U002081, 2007-2011 рр.), “Розвиток теорії складних плинів і міжфазних областей: фазова поведінка, структурні, термодинамічні та динамічні властивості”

(держреєстрація №0109U001058, 2009-2013 рр.).

Мета і задачі дослідження. *Метою дисертаційної роботи є розробка простих модельних підходів для дослідження основних процесів гетерогенного каталізу на прикладі реакції окислення монооксиду вуглецю на поверхні металевого катализатора.*

Об'єктом дослідження дисертаційної роботи є процеси адсорбції-десорбції та каталітичного синтезу вуглекислого газу у ході реакції окислення монооксиду вуглецю на поверхні металевого катализатора, що супроводжується низкою фізико-хімічних явищ, які є типовими для багатьох каталітичних реакцій.

Предметом дослідження є прості моделі, що можуть використовуватися для опису основних процесів, які визначають механізми і перебіг каталітичної реакції, зокрема реакції окислення CO.

Методи дослідження. В основі цього дослідження лежать аналітичні та числові розрахунки, які базуються на методах хімічної кінетики та моделях ґраткового газу з використанням наближень типу середнього поля. При побудові фазових діаграм та дослідженні динаміки використовувались також методи теорії стійкості і варіаційного числення.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі з використанням простих моделей хімічної кінетики та ґраткового газу досліджуються основні процеси гетерогенного каталізу на прикладі реакції окислення монооксиду вуглецю на поверхні металевого катализатора. Зокрема, вперше побудовано діаграми основного стану при температурі $T = 0$ для ґраткової моделі реакції каталітичного окислення CO із врахуванням взаємодій на поверхні між найближчими сусідами. Прокласифіковано основні типи діаграм для моделей без домішок і у випадку присутності домішок та знайдено умови існування неоднорідних областей залежно від значень параметрів взаємодії.

В рамках кінетичної моделі вперше знайдено умову існування області біфуркацій, що впливає з кінетичного рівня опису. Початкову модель узагальнено на випадок врахування процесів реконструкції поверхні під впливом адсорбції-десорбції та обумовленої ними зміни імовірності налипання кисню на поверхнях різної конфігурації. В цьому випадку виявлено коливний режим типу граничного циклу у вузькій області фазової діаграми між двома однорідними стійкими станами високої і низької каталітичної активності, відповідно, та аналітично отримано умову виникнення граничного циклу.

З використанням ґраткової моделі показано, що врахування домішок на поверхні через ефекти зменшення ними числа активних центрів, а також через зумовлену ними модифікацію коефіцієнтів налипання CO та кисню зміщує область біфуркації на фазовій діаграмі до області нижчих температур та вищих тисків p_{CO} у порівнянні з випадком чистої поверхні. У випадку домішок із повільною власною динамікою виявлено суттєвіше звуження бістабільної області у порівнянні з випадком, коли

динаміка домішок є швидкою і її розподіл на поверхні можна вважати рівноважним.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані у дисертаційній роботі результати можуть бути використані при теоретичних і експериментальних дослідженнях каталітичних процесів на поверхнях металевих каталізаторів, зокрема процесу окислення монооксиду вуглецю на поверхні Pt. Результати моделювання можуть застосовуватися при описі багатьох інших реакцій каталітичного синтезу.

Особистий внесок здобувача. Всі наукові статті дисертанта, що містять основні результати роботи, опубліковані у співавторстві. У них автору належить:

- огляд існуючих моделей для опису процесів на поверхні каталізатора, зокрема тих, що використовувалися для моделювання реакції окислення монооксиду вуглецю;
- участь у постановці задач, а також в обговоренні та інтерпретації усіх результатів, що отримані при дослідженні;
- усі аналітичні та числові розрахунки, що проводилися у цьому дослідженні.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації представлялись на таких конференціях: Міжнародна конференція “Статистична фізика 2006. Конденсована речовина: теорія і застосування” (Харків, 2006 р.); Міжнародна наукова конференція “Фізика конденсованих систем та прикладне матеріалознавство” (Львів, 2007 р.); VII, IX та XI Всеукраїнські школи-семінари і конкурси молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини (Львів, 2007, 2009 та 2011 рр.); Міжнародні наукові конференції “Фізика рідкої речовини: сучасні проблеми” (Київ, 2008 та 2010 рр.); Міжнародна наукова конференція “Статистична фізика: сучасні напрямки та застосування” (Львів, 2009 р.); Конференція молодих вчених “Сучасні проблеми теоретичної фізики” (Київ, 2010 р.); 36-та Центральноевропейська конференція зі співпраці в галузі статистичної фізики (МЕСО) (Львів, 2011 р.); 4-та Міжнародна наукова конференція “Статистична фізика: сучасні напрямки та застосування” (Львів, 2012 р.), а також на семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 20 наукових праць, з них 1 розділ колективної монографії, 6 статей у фахових наукових виданнях, 2 препринти Інституту фізики конденсованих систем та 11 тез наукових конференцій.

Структура та об’єм дисертації. Дисертація складається із вступу, розділу з оглядом літератури та трьох основних розділів, у яких викладені результати досліджень дисертанта, а також висновків і списку цитованої літератури. Робота викладена на 117 сторінках і включає бібліографічний список покликів, що містить 133 найменування.

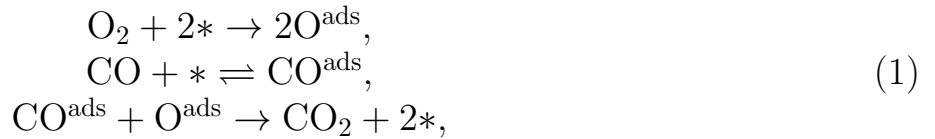
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дослідження, сформульовано мету роботи, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів та наведено стислу характеристику дисертації.

В **першому розділі** на підставі огляду літературних джерел проводиться порівняльний аналіз відомих методів і підходів, що використовуються при моделюванні в теорії гетерогенного каталізу.

У **другому розділі** з використанням простих ґраткових моделей каталітичного синтезу вуглекислого газу з кисню та чадного газу досліджуються діаграми основного стану при температурі $T = 0$ із врахуванням взаємодій на поверхні між найближчими сусідами.

Вважається, що реакція проходить лише на поверхні каталізатора, тобто взаємодії можливі лише між частинками, що адсорбовані на поверхні каталізатора. Адсорбція кисню відбувається через процес його швидкого розпаду біля поверхні каталізатора на два атоми, кожен з яких самостійно сідає на окреме вільне активне місце; молекули чадного газу CO сідають на поверхню і перебувають на ній, не розпадаючись на атоми. Перетворення частинок можливе лише в адсорбованому шарі між сусідніми молекулами. Тоді рівняння реакцій, які проходять при окисленні оксиду вуглецю на поверхні каталізатора, мають вигляд:



де символ “*” позначає вільне активне місце на каталітичній поверхні.

Нехай поверхня каталізатора моделюється як квадратна ґратка з N активних вузлів, кожен з яких може бути вільний чи зайнятий молекулою CO або ж атомом кисню O. Навколо кожного вузла маємо однакову кількість $z = 4$ зв’язків. Гамільтоніан системи записується у вигляді:

$$H^* = -\mu_1 \sum_i n_i^1 - \mu_2 \sum_i n_i^2 + w_1^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^1 + w_2^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^2 + \varepsilon_{12}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^2, \quad (2)$$

де сумування ведеться по усіх вузлах, n_i^1 та n_i^2 – числа заповнення i -того вузла адсорбованою молекулою CO або киснем, відповідно; μ_1 і μ_2 – хімічні потенціали адсорбованих CO та O, відповідно; w_1^* , w_2^* , ε_{12}^* – енергії взаємодії між найближчими сусідами CO-CO, O-O, CO-O, відповідно, а $\langle ij \rangle$ передбачає сумування за сусідніми вузлами на ґратці.

Для дослідження основних станів перепишемо гамільтоніан (2) у формі суми за зв’язками між найближчими сусідами на ґратці [Yu.I. Dublenych // *Phys. Rev. B*,

2005, **71**, 012411]:

$$H = -\mu_1 \sum_{\langle ij \rangle} (n_i^1 + n_j^1) - \mu_2 \sum_{\langle ij \rangle} (n_i^2 + n_j^2) + w_1 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^1 + w_2 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^2 + \varepsilon_{12} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^2, \quad (3)$$

де введено позначення $w_1 = 2dw_1^*$, $w_2 = 2dw_2^*$ і $\varepsilon_{12} = 2d\varepsilon_{12}^*$, а сумування ведеться за усіма можливими зв'язками між найближчими сусідами.

Для кожного двовузлового блоку розв'язуємо систему нерівностей, що отримується з умови мінімуму енергії на зв'язку. Розглядаючи всі можливі варіанти вибору параметрів взаємодії, знаходимо при цьому умови існування відповідної конфігурації з мінімальною енергією на зв'язку. На основі отриманих результатів маємо змогу побудувати діаграми основного стану в площині (μ_1, μ_2) . Кожна область на цій площині відповідає окремому двовузловому блоку, для якого реалізується умова мінімуму енергії.

Як показали наші дослідження, однорідні області $* - *$, $\text{CO} - \text{CO}$ і $\text{O} - \text{O}$ існують завжди, тоді як область $\text{CO} - \text{O}$, у якій проходить реакція окислення монооксиду вуглецю, існує лише при умові $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$. Неоднорідні області $* - \text{CO}$, $* - \text{O}$ існують при умовах $w_1 > 0$, $w_2 > 0$, відповідно. Зростання параметрів взаємодії w_1 і w_2 веде до відповідного розширення областей $* - \text{CO}$, $* - \text{O}$, а область $\text{CO} - \text{O}$, навпаки, розширюється при зменшенні параметра ε_{12} . При $\varepsilon_{12} > \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$, $w_1 < 0$, $w_2 < 0$ жодна з неоднорідних областей не проявляється.

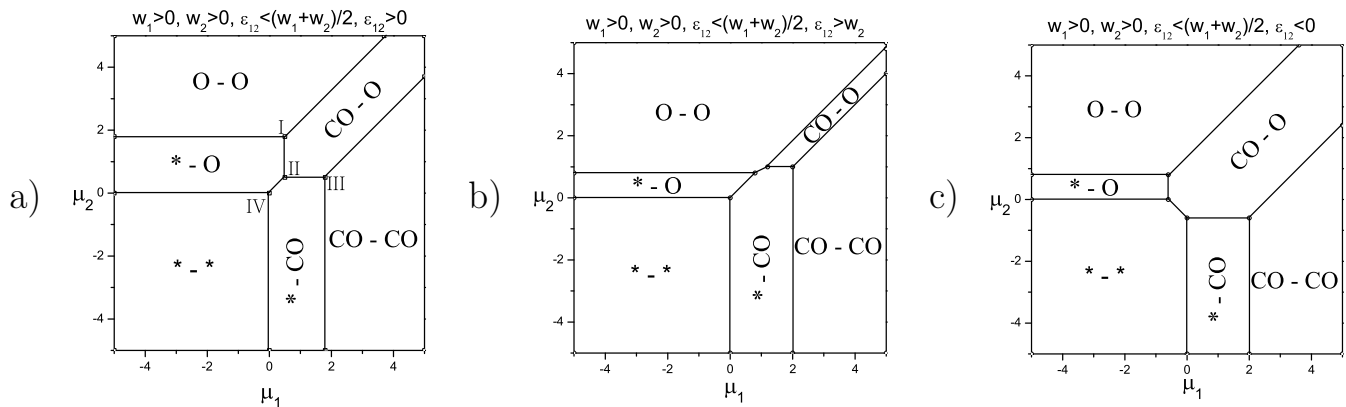


Рис. 1: Діаграми основного стану моделі для випадку $w_1 > 0$, $w_2 > 0$, $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$. Параметри подані в ккал/моль. (а) $w_1 = 1.8$, $w_2 = 1.8$, $\varepsilon_{12} = 0.5$; (б) $w_1 = 2$, $w_2 = 0.8$, $\varepsilon_{12} = -0.6$; (в) $w_1 = 2$, $w_2 = 0.8$, $\varepsilon_{12} = 1$.

Діаграми основного стану для моделі (3), на яких представлено всі неоднорідні області, зображені на Рис. 1. Координати точок перетину на діаграмах можна розрахувати аналітично. Як приклад, наведемо їх для діаграми 1(а), що має чотири

точки перетину з такими координатами: точка I – (ε_{12}, w_2) , II – $(\varepsilon_{12}, \varepsilon_{12})$, III – (w_1, ε_{12}) і IV – $(0, 0)$. Координати точок перетину для інших діаграм також можна легко отримати.

Зауважимо, що усі діаграми є симетричними щодо бісектриси кута $\mu_2 O \mu_1$. Тобто, замінюючи осі μ_1 і μ_2 та позначки CO і O, ми отримуємо однакові діаграми. Загалом отримано дванадцять топологічно нееквівалентних діаграм: вісім типів діаграм при умові $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$, коли існує область CO – O, і чотири типи діаграм при $\varepsilon_{12} > \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$ без цієї області. Зазначимо, що модель (2) є тристановою і математично ізоморфною до моделі Ізінга зі спіном $s = 1$.

Аналіз основного стану реакції каталітичного окислення CO проводився в роботі і для випадку присутності на поверхні каталізатора хімічно неактивних домішок. Гамільтоніан такої системи

$$H^* = -\mu_1 \sum_i n_i^1 - \mu_2 \sum_i n_i^2 - \mu_3 \sum_i n_i^3 + w_1^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^1 + w_2^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^2 + w_3^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^3 n_j^3 + \varepsilon_{12}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^2 + \varepsilon_{13}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^3 + \varepsilon_{23}^* \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^3, \quad (4)$$

де μ_3 – хімічний потенціал адсорбованої домішки, w_3^* , ε_{13}^* і ε_{23}^* – енергії взаємодії між найближчими сусідами домішка-домішка, домішка-CO та домішка-O, відповідно, n_i^3 – число заповнення i -того вузла для адсорбованої домішки ($n_i^3 = [0, 1]$).

У такій моделі однорідні області CO-CO і O-O існують завжди, а неоднорідна область CO-O, у якій можлива реакція окислення монооксиду вуглецю, існує в обох моделях за однієї і тієї ж умови $\varepsilon_{12} < \frac{1}{2}(w_1 + w_2)$. Відмінності виникають при аналізі решти конфігурацій, що реалізуються на поверхні, зокрема у випадку моделі з домішками умови їх існування залежать ще й від значень хімпотенціалу домішки μ_3 та потенціалів взаємодії домішка-домішка w_3 , домішка-CO ε_{13} і домішка-O ε_{23} . Зокрема, область *-d існує при умові $0 < \mu_3 < w_3$, тобто лише за умови, коли взаємодія домішка-домішка є відштовхувальною.

Отримані результати можуть бути корисними при їх співставленні із експериментальними даними чи результатами комп'ютерного моделювання, оскільки дозволяють одержати певні оцінки при виборі модельних параметрів (1).

Для загальної ґраткової моделі розглянуто найпростіше наближення – наближення середнього поля, в якому реальні взаємодії частинок описуються дією на кожну частинку середнього поля, що не залежить від положення частинки та її найближчого оточення. В рамках цього наближення отримано основні аналітичні вирази, що дозволяють розрахувати фізичні характеристики системи, які будуть використані в наступних розділах.

У третьому розділі досліджується кінетика хімічних реакцій каталітичного синтезу на прикладі реакції окислення CO на поверхні Pt. Рівняння реакцій, які

можуть проходити при окисленні оксиду вуглецю на поверхні каталізатора, записуються у вигляді (1). Часова еволюція покриттів CO і кисню на поверхні визначається такими кінетичними рівняннями [F. Chavez, L. Vicente, A. Perera, M. Moreau // *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 8617]:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = p_{CO}k_{CO}s_{CO}(1 - \theta_{CO} - \theta_O) - d\theta_{CO} - k\theta_{CO}\theta_O, \quad (5)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 2p_{O_2}k_Os_O(1 - \theta_{CO} - \theta_O)^2 - k\theta_{CO}\theta_O, \quad (6)$$

де $d = d_0 \exp(-\beta E_d)$ – швидкість десорбції CO, p_{CO} і p_{O_2} – питомі тиски CO і кисню, відповідно, k_{CO} і k_O – частоти зіткнень молекул CO і кисню з поверхнею, відповідно, а s_{CO} і s_O – так звані коефіцієнти налипання. Коефіцієнт k характеризує швидкість реакції, $k = k_{CO_2} \exp(-\beta E_0)$, де E_0 – енергія активації реакції. Рівняння (5) описує зміну кількості адсорбованого CO з врахуванням хімічної реакції з адсорбованим киснем та десорбції CO з константою d . Перший доданок у рівнянні (6) описує дисоціативну адсорбцію кисню, а другий – реакцію окислення CO.

В загальному випадку, модель, що описується рівняннями (5), (6), характеризується чотирма стаціонарними точками. Одна з них є тривіальною $\theta_{CO}^s = 0$, $\theta_O^s = 1$ і відповідає випадку отруєння каталізатора киснем. Слід зазначити, що цей розв'язок не спостерігався експериментально. Інші три знаходимо як корені кубічного рівняння для θ_{CO} , що отримується з умови стаціонарності,

$$A(\theta_{CO}^s)^3 + B(\theta_{CO}^s)^2 + C\theta_{CO}^s + D = 0, \quad (7)$$

з відповідною концентрацією кисню

$$\theta_O^s = \frac{p_{CO}k_{CO}s_{CO}(1 - \theta_{CO}^s)}{p_{CO}k_{CO}s_{CO} + k\theta_{CO}^s} - \frac{d\theta_{CO}^s}{p_{CO}k_{CO}s_{CO} + k\theta_{CO}^s}. \quad (8)$$

Коефіцієнти кубічного рівняння (7) виражаються через модельні параметри наступним чином:

$$\begin{aligned} A &= 2p_{O_2}k_Os_Ok^2, \\ B &= -4p_{O_2}k_Os_Ok(k + d) + k^2(p_{CO}k_{CO}s_{CO} + d), \\ C &= 2p_{O_2}k_Os_Ok(k + 2d) + 2p_{O_2}k_Os_Od^2 + kp_{CO}k_{CO}s_{CO}(p_{CO}k_{CO}s_{CO} + d - k), \\ D &= -p_{CO}^2k_{CO}^2s_{CO}^2k. \end{aligned} \quad (9)$$

У загальному випадку, для числових значень адсорбційних констант існує лише один додатній дійсний розв'язок рівняння (7), а два інших – комплексно-спряжені. Всі корені будуть дійсними при умові

$$\left(\frac{C}{3A} - \left(\frac{B}{3A} \right)^2 \right)^3 + \left(\left(\frac{B}{3A} \right)^3 - \frac{BC}{6A^2} + \frac{D}{2A} \right)^2 < 0. \quad (10)$$

З фізичної точки зору, якщо всі корені кубічного рівняння є дійсними, то на фазовій діаграмі буде існувати бістабільна область. Тобто, нерівність (10) є фактично умовою існування області біфуркацій, яка впливає з кінетичного рівня опису. Для модельних параметрів $p_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ Торр, $k_O = 7.8 \cdot 10^5$ c^{-1} Торр $^{-1}$, $k_{CO} = 7 \cdot 10^6$ c^{-1} Торр $^{-1}$, $k = 598$ c^{-1} , $d = 0.27$ c^{-1} , $s_{CO} = 0.9$, $s_O = 0.06$, які відповідають поверхні Pt(111) [N. Pavlenko, P.P. Kostrobij, Yu. Suchorski, R. Imbihl // *Surf. Sci.*, 2001, **489**, 29], знаходимо, що бістабільна область існує у такому діапазоні тисків p_{CO} :

$$p_{CO}^{(min)} < p_{CO} < p_{CO}^{(max)} \quad (11)$$

з $p_{CO}^{(min)} = 1.53 \cdot 10^{-7}$ Торр і $p_{CO}^{(max)} = 2.05 \cdot 10^{-7}$ Торр.

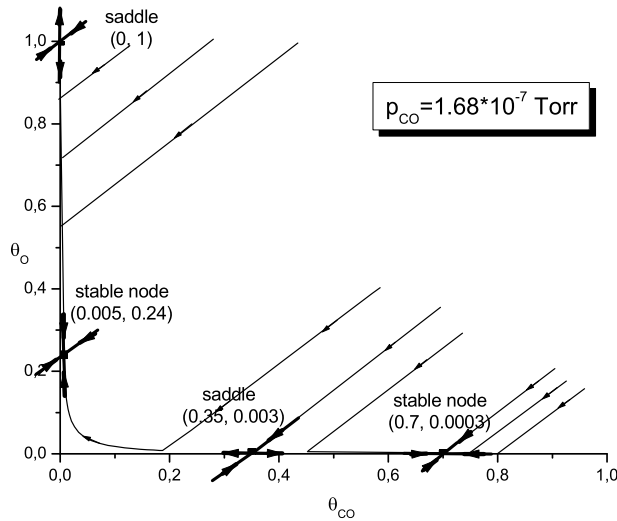


Рис. 2: Фазовий портрет і типові траєкторії моделі в координатах (θ_{CO}, θ_O) при $p_{CO} = 1.68 \cdot 10^{-7}$ Торр.

На рисунку 2 для випадку проміжних питомих тисків p_{CO} ($p_{CO}^{(min)} < p_{CO} < p_{CO}^{(max)}$) зображено фазовий портрет та деякі типові траєкторії моделі в координатах (θ_{CO}, θ_O) . Як бачимо, при тиску $p_{CO} = 1.68 \cdot 10^{-7}$ Торр система має два стійкі вузли $(\theta_{CO}=0.005, \theta_O=0.24)$ і $(\theta_{CO}=0.7, \theta_O=0.0003)$, що розділені на фазовій площині ділянками з точками типу сідла, а, отже, система може перебувати в бістабільному стані з можливими перескоками з однієї стійкої гілки на іншу. Крім того, спостерігається велика різниця у власних значеннях, що відповідають кожній стаціонарній точці.

Фазова діаграма в координатах $(p_{CO}, 1/T)$, що зображена на рисунку 3, виявляє область бістабільності. Нижня і верхня гілки біфуркаційних кривих визначені з рівняння (10).

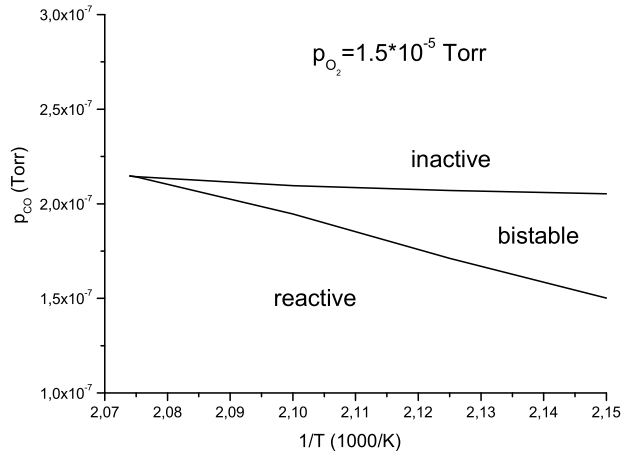


Рис. 3: Фазова діаграма $(p_{\text{CO}}, 1/T)$ моделі при питомому кисневому тиску $p_{\text{O}_2} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Відомо, що в системі, яка знаходиться в бістабільному стані, можуть виникати коливання, якщо система залежить від параметра, що повільно змінюється в часі. Це може бути параметр, пов'язаний зі зміною середніх покриттів і структурних змін поверхні з часом, оскільки в експериментальних умовах в залежності від покриття CO реконструйована поверхня Pt може повертатися до своєї об'ємної конфігурації. Розглянемо більш детально цей механізм виникнення кінетичних коливань у реакції каталітичного окислення CO на Pt(110), для якої характерними є процеси реконструкції поверхні. Система диференціальних рівнянь, що описує динамічну поведінку моделі [M. Vertram, A.S. Mikhailov // *Phys. Rev. E*, 2003, **67**, 036207]:

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = F_1(\theta_{\text{CO}}, \theta_{\text{O}}) = p_{\text{CO}} k_{\text{CO}} s_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}}^q) - d\theta_{\text{CO}} - k\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}}, \quad (12)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = F_2(\theta_{\text{CO}}, \theta_{\text{O}}) = p_{\text{O}_2} k_{\text{O}} s_{\text{O}} (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{O}})^2 - k\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}}. \quad (13)$$

Відмінність моделі (12)-(13) від (5)-(6) полягає в тому, що в цій моделі враховується механізм прекурсора для кінетики адсорбції CO через експоненту $q = 3$ у правій частині рівняння (12). Це робить модель більш реалістичною, оскільки пригнічення адсорбції для CO і O₂ є асиметричним – адсорбований CO блокує адсорбцію кисню, а не навпаки.

Структурний фазовий перехід $1 \times 2 - 1 \times 1$ на поверхні Pt(110) можна описати таким рівнянням [M. Vertram, A.S. Mikhailov // *Phys. Rev. E*, 2003, **67**, 036207]:

$$\frac{d\theta_{1 \times 1}}{dt} = F_3(\theta_{\text{CO}}, \theta_{1 \times 1}) = k_5 (p[\theta_{\text{CO}}] - \theta_{1 \times 1}). \quad (14)$$

Змінна $\theta_{1 \times 1}$ – це частка поверхні нереконструйованої структури 1×1 , а $p[\theta_{\text{CO}}] = \left[1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{\text{CO}}}{\delta u}\right) \right]^{-1}$ – неспадна гладка функція інтервалу $[0, 1]$; $u_0, \delta u$ – пара-

метри структурного фазового переходу. Коефіцієнт налипання кисню s_O у рівнянні (13) модифікується і записується як лінійна комбінація значень для структур $1 \times 2 - 1 \times 1$: $s_O = s_{1 \times 1} \theta_{1 \times 1} + s_{1 \times 2} (1 - \theta_{1 \times 1})$.

Стаціонарні стани системи визначаються як розв'язки кінетичних рівнянь (12)-(14), що не залежать від часу, тобто

$$F_i((\theta_{CO})_{ss}, (\theta_O)_{ss}, (\theta_{1 \times 1})_{ss}) = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (15)$$

Аналіз стійкості вимагає розв'язку секулярного рівняння для кожного стану, що є розв'язком рівняння (15):

$$\det \left\| \left(\frac{\partial(F_1, F_2, F_3)}{\partial(\theta_{CO}, \theta_O, \theta_{1 \times 1})} \right)_{ss} - \lambda \right\| = 0. \quad (16)$$

Ми розв'язали рівняння (15) і (16) та отримали кілька типів стаціонарних точок залежно від характеру їхньої стійкості на поверхні. При низьких тисках p_{CO} стаціонарні точки будуть стійкими вузлами. В цьому випадку в системі буде існувати стійкий режим вузлового типу із аперіодичним загасаючим рухом до положення рівноваги. При подальшому збільшенні тиску p_{CO} з'являється інший тип стаціонарних точок – стійкі фокуси. Маємо стійкий режим фокального типу, коли система здійснює періодичні загасаючі коливання і асимптотично наближається до положення рівноваги. Подальше зростання тиску p_{CO} призводить до втрати стійкості стаціонарних точок та появи нестійких фокусів. Це є нестійкий режим фокального типу, що характеризується періодичним коливанням зі зростаючою амплітудою. В реальних системах наростання амплітуди обмежено дисипативними процесами, тому в системі може виникати стійкий періодичний рух зі сталою амплітудою. Фазова траєкторія при цьому накручується на замкнуту криву, що відповідає стійким автоколиванням. Така замкнута траєкторія, яку ще називають граничним циклом, зображена на фазовому портреті (рис. 4) для тиску $p_{CO} = 3.6 \cdot 10^{-5}$ Торр. Умова виникнення граничного циклу у системі є

$$\begin{aligned} & -3p_{CO}k_{CO}s_{CO} + \frac{1}{\delta u} p_{O_2}k_O(s_{1 \times 1} - s_{1 \times 2}) \frac{\exp\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}^s}{\delta u}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}^s}{\delta u}\right)\right)^2} \\ & \times \left(\frac{1}{\delta u} \tanh\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}^s}{2\delta u}\right) (1 - \theta_{CO}^s - \theta_O^s) + 2 \right) < 0. \end{aligned} \quad (17)$$

При високих тисках p_{CO} стаціонарна точка знову стає стійким вузлом.

Система диференціальних рівнянь (12)-(14) виявляє однорідні періодичні хімічні коливання покриттів CO, кисню та частки поверхні нереконструйованої структури 1×1 у вузькій області фазової діаграми між двома однорідними стабільними

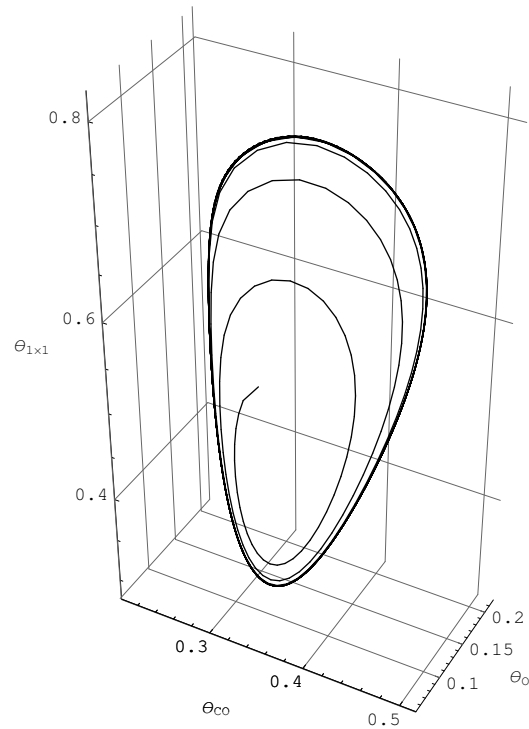


Рис. 4: Фазовий портрет системи при $p_{CO} = 3.6 \cdot 10^{-5}$ Торр.

станами високої і низької каталітичної активності (рис. 5). Як видно з рисунка, θ_{CO} і θ_0 коливаються в строго протилежних фазах, а змінна $\theta_{1 \times 1}$ досягає свого максимуму після θ_{CO} . Відмінність між випадками (a) і (b) полягає у тому, що в останньому випадку для вищих питомих тисків p_{CO} коливання відбуваються із більшим періодом. Подібна тенденція спостерігається також на експерименті, де період коливань збільшується (за винятком області біля правої гілки біфуркації) при збільшенні тиску p_{CO} [E.S. Kurkina, N.V. Peskov, M.M. Slin'ko // *Physica D*, 1998, **118**, 103].

Отже, при досить високих температурах для певних орієнтацій поверхні відносно кристалу в об'ємі присутність адсорбату веде до зміни фази, тобто до перебудови атомів Pt на поверхні, і, як наслідок, до появи часових коливань на поверхні.

В четвертому розділі вивчався вплив хімічно неактивних домішкових атомів на протікання каталітичної реакції синтезу вуглекислого газу у рамках ґраткової моделі із взаємодіями на поверхні.

У випадку, коли отруєння поверхні каталізатора є суттєвим, то до рівнянь (1) необхідно додати ще одне рівняння, яке враховує кінетику домішки:



У ролі каталізатора вибрано просту кристалічну поверхню Pt(111). Поверхня каталізатора моделюється як квадратна ґратка з N активних вузлів, кожен із яких

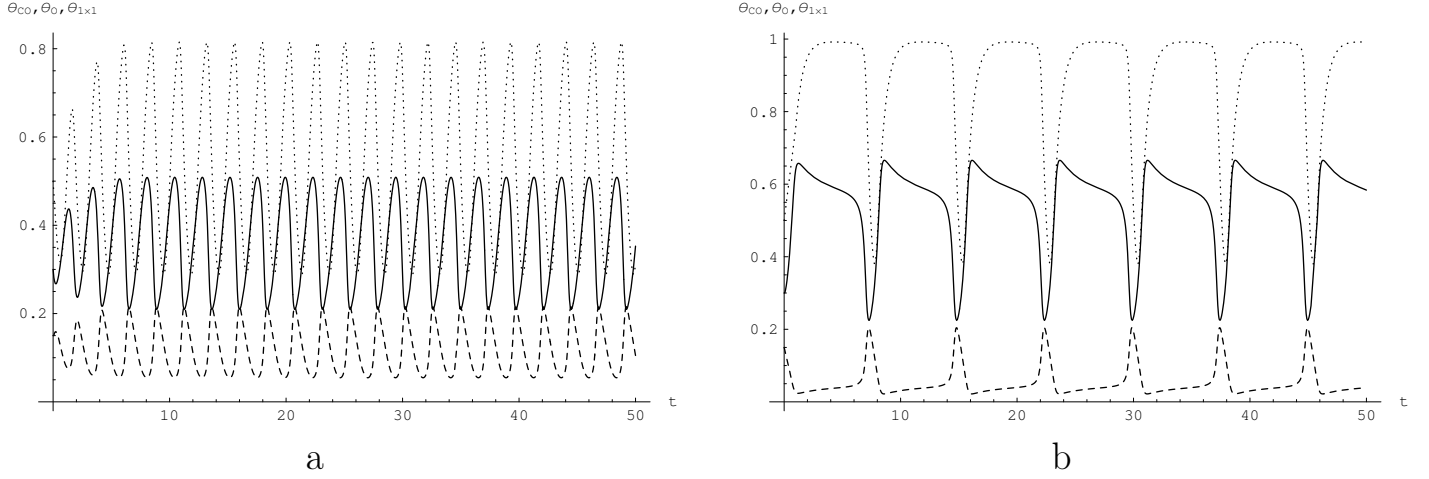


Рис. 5: Приклади коливних розв'язків, що отримані з рівнянь (12)-(14) для $p_{O_2} = 9.75 \cdot 10^{-5}$ Торр. Рисунок (а) і (b) відповідають значенням $p_{CO} = 3.6 \cdot 10^{-5}$ Торр та $p_{CO} = 3.71 \cdot 10^{-5}$ Торр, відповідно, при $T=540$ К. Приведено результати для: $\theta_{CO}(t)$ (суцільна лінія), $\theta_O(t)$ (штрихована лінія) і $\theta_{1 \times 1}(t)$ (пунктирна лінія).

може бути зайнятий молекулою CO, атомом кисню O або ж атомом чи молекулою домішки. Розглядається лише випадок моношарової адсорбції.

При розгляді моделі реакції окислення CO із врахуванням присутності домішок на поверхні враховуємо також взаємодію між найближчими сусідами адсорбату. Взаємодіями домішка-домішка можна знехтувати, виходячи із припущень про їх малу концентрацію на поверхні. Гамільтоніан такої системи запишеться у вигляді

$$\begin{aligned}
 H = & -\mu_1 \sum_i n_i^1 - \mu_2 \sum_i n_i^2 - \mu_3 \sum_i n_i^3 + w_1 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^1 + w_2 \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^2 \\
 & + \varepsilon_{12} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^2 + \varepsilon_{13} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^1 n_j^3 + \varepsilon_{23} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^2 n_j^3, \quad (19)
 \end{aligned}$$

де n_i^3 – число заповнення i -того вузла адсорбованою домішкою; μ_3 – хімічний потенціал адсорбованої домішки, w_1 , w_2 , ε_{12} , ε_{13} і ε_{23} – енергії взаємодії між найближчими сусідами CO-CO, O-O, CO-O, CO-домішка та O-домішка, відповідно.

Гамільтоніан системи в наближенні середнього поля має вигляд

$$H_{MF} = -\tilde{\mu}_1 \sum_i n_i^1 - \tilde{\mu}_2 \sum_i n_i^2 - \tilde{\mu}_3 \sum_i n_i^3 + AN, \quad (20)$$

де введено такі позначення:

$$A = -w_1 z \langle n^1 \rangle^2 - w_2 z \langle n^2 \rangle^2 - \varepsilon_{12} z \langle n^1 \rangle \langle n^2 \rangle - \varepsilon_{13} z \langle n^1 \rangle \langle n^3 \rangle - \varepsilon_{23} z \langle n^2 \rangle \langle n^3 \rangle, \quad (21)$$

$$\tilde{\mu}_1 = \mu_1 - 2w_1 z \langle n^1 \rangle - \varepsilon_{12} z \langle n^2 \rangle - \varepsilon_{13} z \langle n^3 \rangle, \quad (22)$$

$$\tilde{\mu}_2 = \mu_2 - 2w_2 z \langle n^2 \rangle - \varepsilon_{12} z \langle n^1 \rangle - \varepsilon_{23} z \langle n^3 \rangle, \quad (23)$$

$$\tilde{\mu}_3 = \mu_3 - \varepsilon_{13} z \langle n^1 \rangle - \varepsilon_{23} z \langle n^2 \rangle, \quad (24)$$

де $z = 4$ – число найближчих сусідів. Для великого термодинамічного потенціалу системи (20) маємо

$$\Omega = -Nw_1z\theta_1^2 - Nw_2z\theta_2^2 - \varepsilon_{12}z\theta_1\theta_2N - \varepsilon_{13}z\theta_1\theta_3N - \varepsilon_{23}z\theta_2\theta_3N - k_B T N \ln \left[1 + \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_1}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_2}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_3}{k_B T}\right) \right]. \quad (25)$$

Виходячи з цієї формули, можемо розрахувати всі термодинамічні функції системи в наближенні середнього поля. Скориставшись термодинамічною формулою $\theta_\alpha = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_\alpha} \right)_T$, отримуємо наступну систему рівнянь для величин покриття $\theta_\alpha = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i n_i^\alpha \right\rangle$:

$$\theta_\alpha = \frac{\exp\left(\frac{\tilde{\mu}_\alpha}{k_B T}\right)}{1 + \sum_{\alpha=1}^3 \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_\alpha}{k_B T}\right)}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (26)$$

Рівняння для θ_α є самоузгоджені, оскільки середня величина покриття є параметром розподілу, за допомогою якого обчислюються відповідні середні.

Еволюцію величин покриття CO та O в часі аналізуємо з кінетичних рівнянь (5) і (6), що включають в себе процеси адсорбції, десорбції і реакцію окислення. При цьому множник $(1 - \theta_O - \theta_{CO})$ замінюється на $(1 - \theta_O - \theta_{CO} - \theta_d)$, що враховує ефекти подавлення хімічно-активних центрів пасивними домішками.

Для врахування впливу домішок на динаміку реакції окислення CO розглядалися окремо два випадки, що відповідають умовам швидкої та повільної динаміки домішок. У випадку, коли швидкість реакції є нижчою, ніж швидкості адсорбції та десорбції домішок, динаміку домішки вважаємо швидкою та припускаємо, що її розподіл на поверхні стає рівноважним швидше, ніж відбуваються будь-які помітні зміни в системі. Тому в цьому випадку немає необхідності записувати кінетичне рівняння для динаміки домішок. Щоб проаналізувати стійкі стани системи у випадку присутності на поверхні домішок зі швидкою власною динамікою, треба розв'язати систему рівнянь (26), отриману у середньо-польовому наближенні з використанням ґраткової моделі впорядкування на поверхні, при врахуванні стаціонарних розв'язків модифікованих домішками рівнянь хімічної кінетики відносно величин покриття CO і кисню.

У випадку домішок із повільною власною динамікою, коли швидкість реакції є вищою, ніж швидкості адсорбції та десорбції домішок, їхній розподіл на поверхні вже не буде рівноважним, як у попередньому випадку, тому величина покриття

домішок буде описуватися окремим кінетичним рівнянням, що включає процеси адсорбції та десорбції домішок. Часова еволюція покриття для таких домішок запишеться у вигляді

$$\frac{d\theta_3}{dt} = k_a(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_d\theta_3, \quad (27)$$

де коефіцієнти k_a і k_d – це швидкості адсорбції та десорбції домішок. Щоб проаналізувати стійкі стани системи, знаходився розв'язок системи рівнянь (26) та модифікованих домішкою рівнянь хімічної кінетики, що доповнені рівнянням (27), в границі часів $t \rightarrow \infty$.

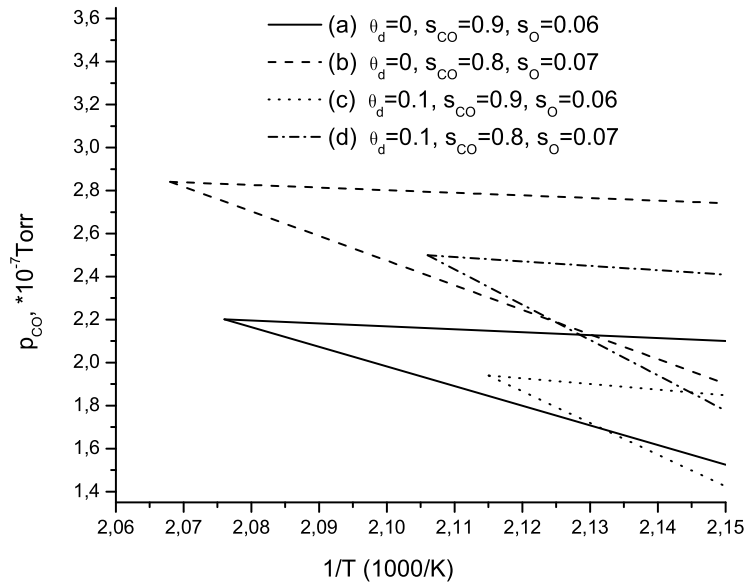


Рис. 6: Фазові діаграми ($p_{CO}, 1/T$), отримані для випадку рівноважної домішки при різних значеннях θ_d, s_{CO} і s_O .

Нами проведено числові розрахунки фазових діаграм моделі в координатах ($p_{CO}, 1/T$) та залежностей середніх величин покриття CO і кисню від тиску p_{CO} при різних значеннях параметрів моделі для випадків швидкої і повільної динаміки домішок. На рисунку 6 зображено фазові діаграми ($p_{CO}, 1/T$) для різних значень s_{CO} і s_O у випадку чистої поверхні Pt (випадки *a* та *b*) та поверхні, що містить рівноважні домішки зі швидкою власною динамікою (випадки *c* і *d*). Як слідує із відомих експериментальних результатів [I.N. Yakovkin, V.I. Chernyi, A.G. Naumovets // *Surf. Sci.*, 1999, **442**, 81], наявність домішкових атомів на поверхні змінює коефіцієнти налипання молекул CO та атомів кисню у такий спосіб, що s_{CO} зменшується, тоді як s_O , навпаки, зростає. Зауважимо, що врахування домішок на поверхні і через покриття θ_d , і через модифікацію коефіцієнтів s_{CO} та s_O (випадок *d*) зміщує біфуркаційну область на фазовій діаграмі до області нижчих температур та вищих тисків p_{CO} у порівнянні з випадком чистої поверхні (випадок *a*).

На рисунку 7 зображено залежності середніх покриттів CO та кисню від тиску p_{CO} для трьох різних випадків – для чистої поверхні без домішок, для поверхні зі швидкими домішками з постійною їх концентрацією θ_d на поверхні, $\theta_d = 0.1$, і для поверхні з повільними домішками, концентрація яких визначається з кінетичного рівняння (27). Коефіцієнти налипання s_{CO} , s_O є постійними для всіх трьох випадків і мають наступні значення: $s_{CO} = 0.9$ та $s_O = 0.06$. Як видно з рисунка, присутність

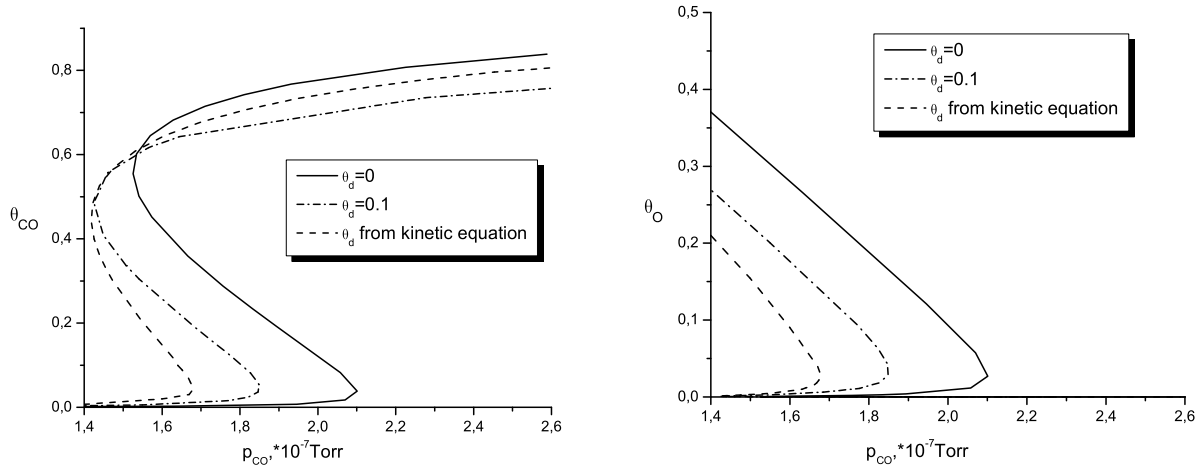


Рис. 7: Середні покриття CO і кисню як функції p_{CO} при $T=466$ K і для різних значень концентрацій θ_d .

домішок звужує бістабільну область та зміщує її до ділянки нижчих тисків p_{CO} , але у випадку домішок з повільною власною динамікою бістабільна область звужується значно більше, ніж у випадку, коли динаміка домішок є швидкою.

Отже, присутність домішок на поверхні значно впливає на кінетику реакції каталітичного окислення CO. Домішки зміщують бістабільну область і змінюють середні покриття на поверхні. Важливу роль при цьому відіграють спричинені наявністю поверхневих домішок зміни коефіцієнтів налипання молекул CO s_{CO} та атомів кисню s_O у такий спосіб, що s_{CO} зменшується, тоді як s_O , навпаки, зростає.

Основні результати та висновки

1. Побудовано та прокласифіковано основні типи діаграм основного стану для двох ґраткових моделей реакції каталітичного окислення CO із врахуванням взаємодій на поверхні між найближчими сусідами на чистій поверхні катализатора та в присутності неактивних домішок. Для обох моделей знайдено умови існування однорідних і неоднорідних фаз залежно від значень параметрів взаємодії.
2. Для кінетичної моделі реакції каталітичного окислення CO на поверхні Pt досліджено спектр власних значень матриці лінеаризованої версії рівнянь динаміки поблизу кожної із стаціонарних точок. При цьому розглянуто три різні

випадки, а саме області низьких, проміжних та високих значень тисків p_{CO} , що відповідають різним топологіям фазових портретів. Виявлено, що при проміжних тисках існують два стійкі стани, і в системі можуть відбуватися перескоки з однієї стійкої гілки на іншу (явище бістабільності). Аналітично отримано умову існування бістабільної області для моделі і побудовано біфуркаційну діаграму.

3. Початкову модель узагальнено на випадок врахування процесів реконструкції поверхні під впливом адсорбції-десорбції та обумовленої ними зміни імовірності налипання кисню на поверхнях різної конфігурації. В цьому випадку виявлено коливний режим типу граничного циклу у вузькій області фазової діаграми між двома однорідними стійкими станами високої і низької каталітичної активності, відповідно, та аналітично отримано умову виникнення граничного циклу.
4. В рамках ґраткової моделі досліджено вплив хімічно неактивних домішок на кінетику процесу окислення вуглекислого газу, зокрема проаналізовано випадки домішок зі швидкою (в порівнянні зі швидкістю реакції) та повільною власними динаміками. Показано, що врахування домішок на поверхні через ефекти зменшення ними числа активних центрів, а також через зумовлену ними модифікацію коефіцієнтів налипання CO та кисню, зміщує біфуркаційну область на фазовій діаграмі до області нижчих температур і вищих тисків p_{CO} . У випадку, коли концентрація домішки змінюється на поверхні досить повільно, область бістабільності звужується значно більше, ніж коли динаміка домішки є швидкою і її розподіл на поверхні можна вважати рівноважним. Знайдено критичну концентрацію домішок, при якій усе ще спостерігається область бістабільності.

Результати дисертації опубліковано в таких роботах

1. Бзовська І.С. Моделювання кінетики хімічних реакцій при гетерогенному каталізі на прикладі реакції окислення монооксиду вуглецю / І.С. Бзовська, І.М. Мриглод // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах: Монографія / За заг. ред. П.П. Костробія. – Львів: Видавництво Растр-7, 2012. – Розд. 6. – С. 226-257.
2. Mryglod I.M. Effect of adsorbed impurities on catalytic oxidation of CO: a lattice-gas model / I.M. Mryglod, I.S. Bzovska // Ukr. J. Phys. – 2007. – Vol. 52, no. 5. – Pp. 466-471.
3. Mryglod I.M. Ground-state diagrams for lattice-gas models of catalytic CO oxidation / I.M. Mryglod, I.S. Bzovska // Condens. Matter Phys. – 2007. – Vol. 10, no. 2(50). – Pp. 165-172.
4. Mryglod I.M. Kinetics of the processes of catalytic CO oxidation / I.M. Mryglod, I.S. Bzovska // Ukr. J. Phys. – 2008. – Vol. 53, no. 6. – Pp. 529-535.
5. Bzovska I.S. Effect of adsorbed impurities on catalytic CO oxidation / I.S. Bzovska,

- I.M. Mryglod // *Condens. Matter Phys.* – 2009. – Vol. 12, no. 2. – Pp. 183-191.
6. Bzovska I.S. Catalytic CO oxidation reaction: lattice models and kinetic description / I.S. Bzovska, I.M. Mryglod // *J. Phys. Stud.* – 2009. – Vol. 13, no. 4. – Pp. 4001-1-7.
 7. Bzovska I.S. Chemical oscillations in catalytic CO oxidation reaction / I.S. Bzovska, I.M. Mryglod // *Condens. Matter Phys.* – 2010. – Vol. 13, no. 3. – Pp. 34801-1-5.
 8. Мриглод І.М. Врахування домішок у ґраткових моделях каталітичного окислення СО: аналіз основного стану / І.М. Мриглод, І.С. Бзовська. – Львів: Ін-т фіз. конденс. систем НАН України, 2007. – 9 с. – (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-07-23U).
 9. Бзовська І.С. Реконструкція поверхні і хімічні осциляції / І.С. Бзовська, І.М. Мриглод. – Львів: Ін-т фіз. конденс. систем НАН України, 2012. – 10 с. – (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-12-14U).
 10. Mryglod I. Effect of adsorbed impurities on catalytic CO oxidation: a lattice-gas model / I. Mryglod, I. Bzovska // *Statistical Physics 2006. Condensed Matter: Theory and Applications*, Kharkiv, September 11-15, 2006. Book of Abstracts. – Kharkiv: 2006. – P. 95.
 11. Бзовська І. Каталітична реакція окислення монооксиду вуглецю: моделі ґраткового газу / І. Бзовська // VII Всеукраїнська школа-семінар і конкурс молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини, Львів, 31 травня - 1 червня 2007 р. Тези доповідей. – Львів: 2007. – С. 39.
 12. Мриглод І.М. Реакція окислення монооксиду вуглецю: розвиток модельних підходів / І.М. Мриглод, І.С. Бзовська // Міжнародна наукова конференція “Фізика конденсованих систем та прикладне матеріалознавство”, Львів, 11-13 жовтня 2007 р. Тези доповідей. – Львів: 2007. – С. 32.
 13. Mryglod I. Chemical kinetics of the catalytic CO oxidation / I. Mryglod, I. Bzovska // *The 4th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”*, Kyiv, May 23-26, 2008. Book of Abstracts. – Kyiv: 2008. – P. 152.
 14. Бзовська І. Кінетика хімічних реакцій каталітичного синтезу на прикладі реакції окислення СО / І. Бзовська // IX Всеукраїнська школа-семінар і конкурс молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини, Львів, 28-29 травня 2009 р. Тези доповідей. – Львів: 2009. – С. 31.
 15. Bzovska I. Catalytic CO oxidation reaction: lattice models and kinetic description / I. Bzovska, I. Mryglod // *The 3-rd Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”*, Lviv, June 23-25, 2009. Book of Abstracts. – Lviv: 2009. – P. 137.
 16. Bzovska I. Catalytic CO oxidation reaction: modeling of temporal dynamics / I. Bzovska, I. Mryglod // *International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”*, Kyiv, May 21-24, 2010. Book of Abstracts. - Kyiv: 2010. – P. 199.
 17. Bzovska I., Temporal dynamics of the catalytic CO oxidation reaction / I. Bzovska

- // Conference of young scientists “Modern problems of theoretical physics”, Kyiv, December 22-24, 2010. Book of Abstracts. – Kyiv: 2010. – P. 54.
18. Bzovska I.S. Bistability and oscillatory behavior in heterogeneous catalysis: CO oxidation reaction / I.S. Bzovska, I.M. Mryglod // The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, Lviv, April 5-7, 2011. Book of Abstracts. – Lviv: 2011. – P. 77.
 19. Бзовська І. Явище бістабільності та хімічні осциляції в каталітичній реакції окислення монооксиду вуглецю / І. Бзовська, І.М. Мриглод // XI Всеукраїнська школа-семинар і конкурс молодих вчених зі статистичної фізики і теорії конденсованої речовини, Львів, 1-3 червня 2011 р. Тези доповідей. – Львів: 2011. – С. 35.
 20. Bzovska I. Modeling of oscillatory behavior in heterogeneous catalysis: CO oxidation reaction / I. Bzovska, I. Mryglod // The 4-th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, Lviv, July 3-6, 2012. Book of Abstracts. – Lviv: 2012. – P. 93.

АНОТАЦІЯ

Бзовська І.С. Моделювання процесів гетерогенного каталізу на прикладі реакції окислення монооксиду вуглецю. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2013.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесів гетерогенного каталізу на прикладі реакції окислення монооксиду вуглецю. З використанням простих ґраткових моделей каталітичного синтезу вуглекислого газу з кисню та чадного газу отримано основні типи діаграм основного стану для моделей без домішок та у випадку присутності домішок. Знайдено умови існування неоднорідних областей залежно від значень параметрів взаємодії.

В рамках кінетичної моделі виявлено, що в діапазоні тисків $p_{\text{CO}}^{(min)} < p_{\text{CO}} < p_{\text{CO}}^{(max)}$ система перебуває у бістабільному стані. Врахування перебудови поверхні каталізатора під впливом процесів адсорбції-десорбції дозволило отримати однорідні часові періодичні хімічні коливання типу граничного циклу для покриттів CO, кисню та частки поверхні з структурою 1×1 у вузькій області фазової діаграми між двома однорідними стійкими станами високої і низької каталітичної активності, відповідно. Знайдено аналітичну умову виникнення коливного режиму типу граничного циклу.

В рамках наближення середнього поля для ґраткової моделі окислення вуглекислого газу показано, що домішки на поверхні зміщують область біфуркації на фазовій діаграмі до нижчих температур і вищих тисків чадного газу p_{CO} . У ви-

падку, коли концентрація домішки змінюється на поверхні повільно, область бістабільності звужується значно більше, ніж коли динаміка домішки є швидкою і її розподіл на поверхні можна вважати квазірівноважним.

Ключові слова: модель ґраткового газу, рівняння хімічної кінетики, каталіз, окислення, монооксид вуглецю, кисень, фазові діаграми.

АННОТАЦИЯ

Бзовская И.С. Моделирование процессов гетерогенного катализа на примере реакции окисления монооксида углерода. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук за специальностью 01.04.02 – теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2013.

Диссертационная работа посвящена исследованию процессов гетерогенного катализа на примере реакции окисления монооксида углерода. Используя простые решёточные модели, получены основные типы диаграмм основного состояния для моделей без примесей и в случае их присутствия. Найдены условия существования неоднородных областей в зависимости от значений параметров взаимодействия.

Используя кинетическую модель, показано, что в диапазоне давлений $p_{CO}^{(min)} < p_{CO} < p_{CO}^{(max)}$ система находится в бистабильном состоянии. С учетом перестройки поверхности катализатора под влиянием процессов адсорбции-десорбции выявлены однородные временные периодические химические колебания типа предельного цикла в покрытиях CO, кислорода и части поверхности структуры 1×1 в узкой области фазовой диаграммы между двумя однородными стабильными состояниями высокой и низкой каталитической активности, соответственно. Найдено аналитическое условие возникновения режима колебаний типа предельного цикла.

На основе приближения среднего поля для решёточной модели окисления углекислого газа показано, что примеси на поверхности смещают область бифуркации на фазовой диаграмме в направлении более низких температур и высоких давлений угарного газа p_{CO} . В случае, когда концентрация примеси изменяется на поверхности медленно, область бистабильности сужается значительно больше, чем когда динамика примеси является быстрой и ее распределение на поверхности можно считать квазиравновесным.

Ключевые слова: модель решёточного газа, уравнения химической кинетики, катализ, окисление, монооксид углерода, кислород, фазовые диаграммы.

ABSTRACT

Bzovska I.S. Modeling of processes in heterogeneous catalysis: carbon monoxide oxidation reaction. – Manuscript.

Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy in physics and mathematics on specialization 01.04.02 – Theoretical Physics, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2013.

Based on simple lattice models of catalytic carbon dioxide synthesis from oxygen and carbon monoxide, the ground-state diagrams are investigated at temperature $T = 0$ by incorporating the nearest-neighbor interactions between coadsorbates on a catalyst surface. The main types of ground-state diagrams for two lattice models that describe the cases of clean surface and surface containing passive impurities are classified. Nonuniform phases are found, and the conditions of their existence in the dependence on the interaction parameters are established.

Kinetics of the processes of catalytic CO oxidation on a surface of Pt(111) is investigated. The stationary points of the system are found and analyzed by their eigenvalues to reveal their stability. Three different cases of low, intermediate and high pressures p_{CO} are considered. As it is found, that at intermediate CO pressures $p_{\text{CO}}^{(\text{min})} < p_{\text{CO}} < p_{\text{CO}}^{(\text{max})}$ two stable solutions exist and the system is in the bistable state. The condition of the existence of a bifurcation region for the model is found analytically and the bifurcation diagram is constructed.

Temporal dynamics of the catalytic CO oxidation on Pt(110) surface is investigated with taking into account the adsorbate-driven structural transformations of the catalyst surface. Uniform temporal periodic chemical limit-cycle oscillations of the CO and oxygen coverages, as well as the fraction of the surface of the 1×1 structure are obtained in a narrow region of phase diagram between two uniform stable states of high and low catalytic activities, respectively. Oscillatory regime arises because of the interplay between bistability and adsorbate-induced surface reconstruction $1 \times 2 - 1 \times 1$ exposing patches with different O_2 sticking probabilities. The condition of the existence of a limit-cycle oscillatory regime is found in the analytical form.

The effect of passive adsorbed impurities on kinetics of catalytic synthesis of carbon dioxide is investigated. For the lattice-gas model in the mean-field approximation kinetic phase diagrams $(p_{\text{CO}}, 1/T)$ which contain the bistable regions are obtained. The modification of the sticking coefficients s_{CO} and s_{O} induced by the presence of impurities plays an important role – it is observed a shift of the bistable region on the phase diagram to the region of higher pressures p_{CO} . It leads to decreasing of the CO and to increasing of the oxygen coverages which agrees with the experimental results. Taking into account of impurities on the surface via both the coverage θ_d and the modification of the coefficients s_{CO} and s_{O} shifts the bistable region to the region of lower temperatures and higher pressures p_{CO} . In the case of slow impurities the bistable region is narrowed stronger than in the case when their dynamics is fast and their distribution on the surface can be assumed to be quasiequilibrium.

Key words: lattice-gas model, chemical kinetics, catalysis, oxidation, carbon monoxide, oxygen, phase diagrams.