

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Миронович Мриглод  
Ірина Степанівна Бзовська

КІНЕТИЧНІ КОЛИВАННЯ У КАТАЛІТИЧНІЙ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ  
СО: ОГЛЯД МОДЕЛЕЙ

Роботу отримано 9 квітня 2008 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України  
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-08-05U

Мриглод І.М., Бзовська І.С.

КІНЕТИЧНІ КОЛИВАННЯ У КАТАЛІТИЧНІЙ РЕАКЦІЇ  
ОКИСЛЕННЯ СО: ОГЛЯД МОДЕЛЕЙ

ЛЬВІВ

УДК: 538.9

PACS: 05.50.+q, 82.65.+r

### Кінетичні коливання у каталітичній реакції окислення CO: огляд моделей

Мриглод І.М., Бзовська І.С.

**Анотація.** Подано огляд робіт, які стосуються моделювання кінетичних коливань в каталітичній реакції окислення монооксиду вуглецю на поверхні металу Pt. Розглянуто головні механізми їх виникнення – реконструкція поверхні каталізатора, важлива при низьких тисках, глобальна взаємодія із газовою фазою у поєднанні з неколивною поверхневою кінетикою, а також обмеженнями дифузії у газовій фазі, яка домінує при високих тисках.

### Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation: a review of models

Mryglod I.M., Bzovska I.S.

**Abstract.** A survey of publications on simulations of the kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt catalysts is given. The main mechanisms of their emergence, namely surface reconstruction of catalysts, important at low pressures, global coupling through the gas phase together with the nonoscillatory surface kinetics, and also with diffusion limitations in the gas phase, which dominates at high pressures, are considered.

## 1. Вступ

В останні роки розпочалися дуже активні дослідження механізмів виникнення хімічних коливань у гетерогенному каталізі. Ці реакції представляють собою системи, далекі від термодинамічної рівноваги, і можуть проявляти складні коливання, просторово-часові структури чи навіть хаос.

Серед усіх гетерогенних каталітичних систем особлива увага приділяється каталітичному окисненню монооксиду вуглецю на поверхні платини. Під час цієї реакції кисень і CO адсорбуються на поверхню Pt. При досить високих температурах і для певних орієнтацій поверхні відносно кристалу в об'ємі присутність адсорбату веде до зміни фази, тобто до перебудови атомів Pt на поверхні. Коли кисень і CO прореагують, виділяється вуглекислий газ, і поверхня повертається до своєї початкової конфігурації. Цей цикл може привести до кінетичних коливань поверхневої фази. Якщо взаємодія між ділянками з різними поверхневими фазами на кристалі є швидкою порівняно з швидкістю коливань, то вся поверхня буде коливатися в фазі. І навпаки, може спостерігатися запізнення по фазі вздовж поверхні, що призводить до появи просторових структур. Є два основних просторових механізми взаємодії: дифузія CO вздовж поверхні, важлива при низьких тисках, і глобальна взаємодія з газовою фазою, яка домінує при високих тисках. Орієнтація поверхні має вирішальний вплив на формування структур: для орієнтації (111) немає зміни поверхневої фази і, отже, не виникають неоднорідні структури, на Pt(110) можуть виникати класичні спіралі, тоді як на Pt(100) структури є типово нерегулярними [1, 2].

Експериментальні дослідження показали, що при окисненні CO на поверхні Pt(100) атоми металу можуть формувати дві основні структури: фазу  $1 \times 1$  і квазігексагональну фазу. Фаза  $1 \times 1$  є метастабільною у порівнянні з останньою, яка є щільно упакованою. Крім того, фаза  $1 \times 1$  може виникати завдяки хемосорбції молекул CO з газової фази. З іншого боку, експериментальні результати показують, що коефіцієнт прилипання кисню  $O_2$  на фазу  $1 \times 1$  є значно більшим, ніж на гексагональну фазу ( $s_{1 \times 1}/s_{hex} \sim 10^3$ ). Взаємодія цих факторів відіграє важливу роль у формуванні часових коливань [3, 4].

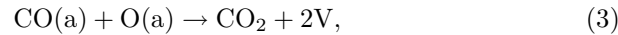
Механізм виникнення коливань на поверхні Pt(110) при низьких тисках є подібним до Pt(100). Чиста поверхня Pt(110) є реконструйована і являє собою структуру  $1 \times 2$ . Як і для Pt(100), адсорбовані молекули CO повертають поверхню до об'ємної конфігурації – структури  $1 \times 1$ , якщо величина покриття CO перевищує певне критичне

значення. Залежність імовірності адсорбції кисню від структурних модифікацій спричинює кінетичні коливання на поверхні [5].

Наступні розділи присвячені більш детальному вивченню різних механізмів виникнення кінетичних коливань у реакції каталітичного окислення CO на поверхні металу. В останньому розділі подано короткі висновки.

## 2. Найпростіша модель хімічної кінетики

В останні роки було запропоновано багато моделей, придатних, зокрема, для вивчення коливної поведінки у гетерогенних каталітичних системах. Проаналізуємо спочатку найпростіший варіант такої моделі [3]. Відомо, що механізм Лангмюра-Гіншелвуда є домінуючим для реакції окислення монооксиду вуглецю. Основними етапами є



де V означає пустий активний вузол на каталітичній поверхні. Десорбція кисню не враховується, бо є майже неможливою в температурних умовах експерименту.

Тоді кінетичні осциляції можуть виникати як результат реконструкції поверхні. Чиста поверхня Pt(100) має квазігексагональне розташування атомів у верхньому шарі, а значне локальне покриття CO повертає структуру  $1 \times 1$ . Ці дві різні фази мають різні адсорбційні властивості, наприклад, імовірність для молекули кисню осісти на поверхню є приблизно 0.1 для структури  $1 \times 1$ , тоді як для гексагональної фази (hex) ця імовірність є дуже малою ( $10^{-4}$ ). Починаючи з гексагональної фази, коефіцієнт осідання кисню на поверхню  $S_{\text{O}_2}$  стає малим, і швидкість реакції буде низькою. Концентрація адсорбованого CO збільшується і, досягнувши критичної величини, ініціює перехід  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ . Для цієї поверхневої структури адсорбція кисню має високу імовірність, і адсорбовані атоми кисню будуть взаємодіяти з сусідніми молекулами CO і утворювати  $\text{CO}_2$ . Покриття CO, адсорбованих на  $1 \times 1$  поверхні, буде спадати до критичної величини, і структура поверхні знову переходить у гексагональну фазу, тим самим починається новий цикл. Нехай  $\theta_{1 \times 1}$  – це доля поверхні з конфігурацією  $1 \times 1$ ,  $1 - \theta_{1 \times 1}$  описує, відповідно, вклад від hex

конфігурації,  $\theta_d$  – частка випадково розподілених інертних вузлів, а  $\theta_O$  і  $\theta_{\text{CO}}$  – покриття O і CO, відповідно. Частка вакантних активних вузлів  $[S] = 1 - \theta_d - \theta_{\text{CO}} - \theta_O$ . Припускається, що пусті вузли є в обох фазах. Маємо умову  $[S^{II}] = \theta_{1 \times 1}[S]$ ,  $[S^I] = (1 - \theta_{1 \times 1})[S]$ ,  $[S] = [S^I] + [S^{II}]$ . Індекс II відноситься до фази  $1 \times 1$ , I – до гексагональної фази.

Рівняння для кінетики зміни поверхневого покриття, що відповідає етапам (1)–(3), мають вигляд

$$\frac{d\theta_O}{dt} = k_O(1 - \theta_d - \theta_{\text{CO}} - \theta_O)^2 - k_r\theta_{\text{CO}}\theta_O, \quad (4)$$

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_{\text{CO}}(1 - \theta_d - \theta_{\text{CO}} - \theta_O) - k_r\theta_{\text{CO}}\theta_O - k_d\theta_{\text{CO}}. \quad (5)$$

Перший доданок у рівнянні (4) описує адсорбцію кисню в обох фазах, а другий доданок – реакцію окислення CO. Рівняння (5) описує зміну кількості адсорбованих молекул CO за рахунок хімічної реакції з адсорбованим киснем і враховує десорбцію CO (з десорбційною константою  $k_d$ ). Константа адсорбції CO є однаковою в обох фазах і позначається  $k_{\text{CO}}$ . Вважається, що константа адсорбції кисню є різною у різних фазах:  $k_O^I$  – константа адсорбції на чистій поверхні (гексагональна фаза) і  $k_O^{II}$  – константа адсорбції для фази  $1 \times 1$ . Ефективна константа адсорбції залежить від співвідношення між різними фазами і може вибиратися у вигляді комбінації [3]:

$$k_O = \theta_{1 \times 1}^2 k_O^{II} + k_O^I(1 - \theta_{1 \times 1})^2. \quad (6)$$

Осциляції, які виникають внаслідок переходу поверхневої фази  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ , залежать від двох параметрів  $\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}$  і  $\theta_{\text{CO}}^{\text{min}}$ , де  $\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}$  – критична мінімальна концентрація CO, необхідна для перетворення  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ . Якщо покриття CO впало нижче  $\theta_{\text{CO}}^{\text{min}}$ , то це є критична величина для переходу  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ . Кінетичне рівняння для поверхневого перетворення можна записати у вигляді [3]:

$$\frac{d\theta_{1 \times 1}}{dt} = \begin{cases} k_g(1 - \theta_d - \theta_{1 \times 1}), & \text{якщо } \theta_{\text{CO}} \geq \theta_{\text{CO}}^{\text{max}}, \\ -k_s\theta_{1 \times 1}, & \text{якщо } \theta_{\text{CO}} \leq \theta_{\text{CO}}^{\text{min}}. \end{cases} \quad (7)$$

При цьому швидкості  $k_g$  і  $k_s$  є додатковими параметрами моделі.

На Рис.1 зображена еволюція стаціонарних станів з часом. Вибрано наступні параметри:  $\theta_d = 0$ ,  $k_O = 0.4$ ,  $k_r = 0.25$ ,  $k_d = 0.02$ ,  $k_g = k_s = 0.05$  і чотири різних значення  $k_{\text{CO}}$  (рисунок з роботи [3]).

Починаючи з чистої поверхні з гексагональною конфігурацією, еволюція поверхневого покриття відбувається наступним чином: адсорбується виключно СО, оскільки немає структури  $\theta_{1 \times 1}$ , де б міг адсорбуватися кисень. Система наближається до стаціонарного стану. Якщо  $k_{CO}$  є досить мале, то стаціонарний стан виникає при  $\theta_{CO} < \theta_{CO}^{max}$ , і адсорбційно-десорбційна рівновага СО у гексагональній фазі встановлюється раніше, ніж почне відбуватися трансформація поверхні. Так, для  $k_{CO} = 0.007$  існує лише один стаціонарний стан  $\theta_{CO} = 0.259$ , який є недостатнім для трансформації поверхні до фази  $1 \times 1$  (Рис. 1а).

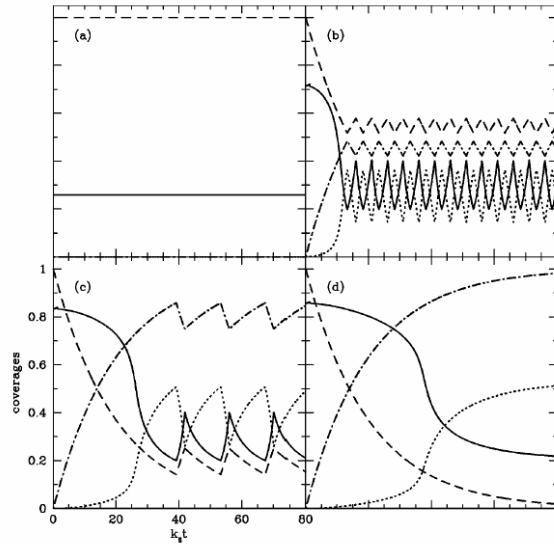


Рис. 1. Величини покриття як функції від часу. Панелі (а)-(d) відповідають величинам  $k_{CO} = 0.007, 0.05, 0.10$  і  $0.12$ , відповідно. Суцільною лінією позначено  $\theta_{CO}(t)$ , пунктирною –  $\theta_O(t)$ , штрихованою –  $\theta_{hex}(t)$ , штрих-пунктирною –  $\theta_{1 \times 1}(t)$ .

Якщо  $k_{CO}$  збільшити так, що  $\theta_{CO} > \theta_{CO}^{max}$ , то поверхня почне трансформуватися до  $1 \times 1$  конфігурації. Коли  $\theta_{CO}$  впаде нижче за критичне значення  $\theta_{CO}^{min}$ , траєкторія знову буде наближатися до стабільного вузла, але коли покриття СО досягне значення  $\theta_{CO} = \theta_{CO}^{max}$ , то знову почнуться коливання. Зокрема, для  $k_{CO} = 0.05$  (панель b) ми знаходимося всередині коливної області, біля лівої гілки біфуркаційної діаграми (Рис. 2). Значення  $k_{CO} = 0.1$  (панель c) є все ще у

коливної області, але вже біля правої гілки. Як бачимо, в останньому випадку період коливань стає більшим. Амплітуда СО покриття коливається між  $\theta_{CO}^{min}$  і  $\theta_{CO}^{max}$  в обох випадках.

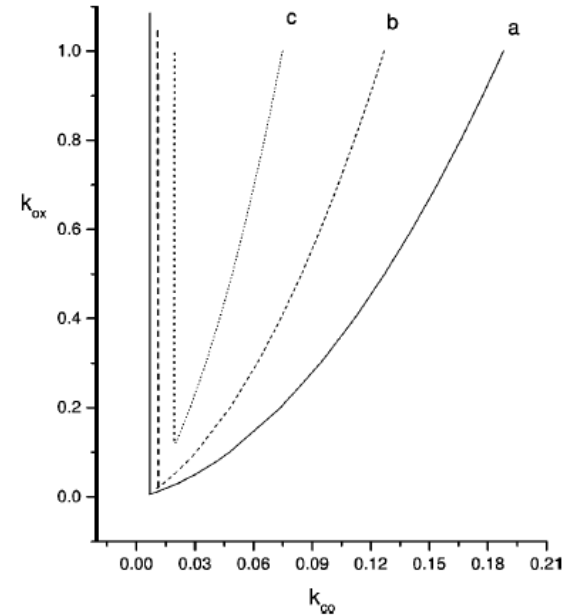


Рис. 2. Біфуркаційна діаграма для Pt(100) при різних концентраціях домішок:  $\theta_d = 0, 0.2, 0.4$  для a, b і c, відповідно.

Якщо  $k_{CO}$  стає настільки великим (в даному випадку  $k_{CO} = 0.12$ ), що траєкторія не досягає границі  $\theta_{CO} = \theta_{CO}^{min}$ , то система перебуватиме в стаціонарному стані – ґратка еволюціонує до  $1 \times 1$  стану, що показано на Рис. 1d. Ситуація є дуже подібною, коли поверхня забруднена домішками.

Підсумовуючи, можна зазначити, що для того, щоб спостерігати коливні стани, необхідно, щоб траєкторія перетинала лінії  $\theta_{CO} = \theta_{CO}^{max}$  і  $\theta_{CO} = \theta_{CO}^{min}$ . Таким чином,  $(k_O, k_{CO})$  поділяється на три області. Перша область характеризується низькими значеннями  $k_{CO}$ , тут домінує адсорбційно-десорбційна рівновага СО, поверхня є гексагональною і  $\theta_O = 0$ . У другій області для середніх значень  $k_{CO}$  є характерні кінетичні осциляції. У третій області існує стаціонарний стан, і поверхня релаксує до фази  $1 \times 1$ .

### 3. Реакційно-дифузійна модель

Подібно до попередньої моделі, у цій моделі [4] за основу в реакції каталітичного окислення CO береться механізм Лангмюра-Гіншелвуда, де реагуючі речовини спочатку адсорбуються на поверхню, а вже потім взаємодіють. Фундаментальною властивістю адсорбції CO на Pt(100) є трансформація стабільної гексагональної поверхні Pt до структури  $1 \times 1$ . Реконструкція поверхні починається, коли концентрація адсорбованого CO перевищує деяке критичне значення  $\theta_{CO}^1$  ( $\theta_{CO}^1 \approx 0.05$ ). В області поверхневих покриттів CO, де  $\theta_{CO}^1 < \theta_{CO} < \theta_{CO}^2$  ( $\theta_{CO}^2 \approx 0.3$ ), поверхня містить співіснуючі фази  $1 \times 1$  і hex-геометрії. Осциляції виникають внаслідок перетворення поверхні  $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$ .

Кінетика покриття CO і кисню ( $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$ ):

$$\frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = p_{CO} k_{CO} \left( 1 - \left( \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{sat}} \right)^r \right) s_{CO} - k_d \cdot \theta_{CO} + D_{CO} \Delta \theta_{CO} - k_r \cdot \theta_{CO} \theta_O, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \theta_O}{\partial t} = p_{O_2} k_{O_2} s_O \cdot \theta_{1 \times 1} \left( 1 - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{sat}} - \frac{\theta_O}{\theta_O^{sat}} \right)^2 \Theta(\theta_{CO}^{sat} - \theta_O) - k_r \cdot \theta_{CO} \theta_O. \quad (9)$$

$k_d$  і  $D_{CO}$  – коефіцієнти десорбції CO і дифузії, відповідно.  $\theta_{CO}^{sat} = 0.5$ ,  $\theta_O^{sat} = 0.3$  – це максимальні значення для CO і O покриттів. Показник степеня  $r > 1$  моделює кінетику адсорбції CO типу прекурсора, і в цій моделі вибирається  $r = 3$ .

Для кінетичних процесів на неоднорідній поверхні, що містить одночасно  $1 \times 1$  і hex-острівці, необхідно враховувати, що швидкість процесів адсорбції/десорбції для поверхні різної геометрії є різною. Тому вводять ефективні коефіцієнти прилипання CO і десорбції CO наступним чином

$$s_{CO} = s_{CO}^0 (1 - \theta_{1 \times 1}) + s_{CO}^1 \theta_{1 \times 1}, \quad (10)$$

$$k_d = k_d^0 (1 - \theta_{1 \times 1}) + k_d^1 \theta_{1 \times 1}, \quad (11)$$

де  $s_{CO}^0$ ,  $k_d^0$  і  $s_{CO}^1$ ,  $k_d^1$  – коефіцієнти прилипання і десорбції CO в hex і  $1 \times 1$ -фазах, відповідно. Тут уже маємо лінійну залежність, на відміну від випадку (6). Низька швидкість десорбції  $k_d^1$  є основною причиною високого покриття CO на поверхні  $1 \times 1$ . І навпаки, завдяки вищій швидкості десорбції на гексагональній поверхні значна частина молекул CO десорбує, що призводить до значно нижчих покриттів CO у hex-фазі.

Рівняння для перетворення поверхні:

$$\frac{\partial \theta_{1 \times 1}}{\partial t} = \gamma_{01} \cdot \theta_{1 \times 1} (1 - \theta_{1 \times 1}) (\theta_{CO} / \theta_{CO}^{sat}) \cdot \Theta(\theta_{CO} - \theta_{CO}^1) - \gamma_{10} \cdot \theta_{1 \times 1} (1 - (\theta_{CO} / \theta_{CO}^{sat}))^2 + D_p \Delta \theta_{1 \times 1}. \quad (12)$$

Перший доданок описує перетворення  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$  зі швидкістю  $\gamma_{01}$ , другий доданок відповідає зворотньому перетворенню  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  із швидкістю  $\gamma_{10}$ . Третій доданок описує поширення  $1 \times 1/\text{hex}$  фаз внаслідок дифузії атомів Pt на неоднорідній поверхні.

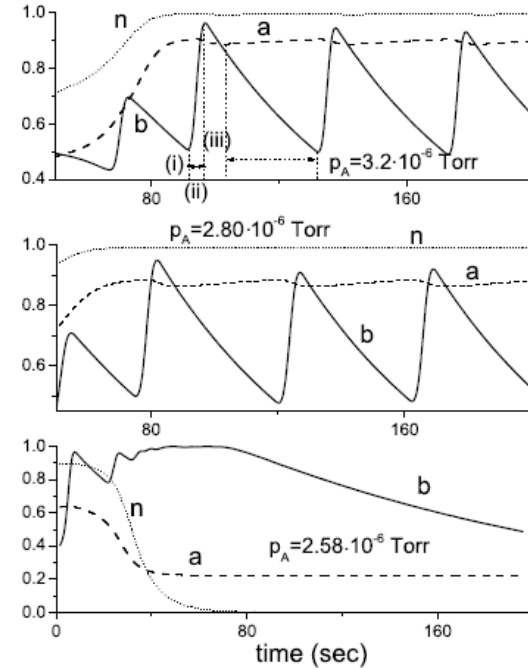


Рис. 3. Еволюція покриттів CO, кисню і поверхні з часом для різних значень тиску  $p_{CO}$ . Штрихованою лінією позначено  $\theta_{CO}(t)$ , суцільною –  $\theta_O(t)$ , пунктирною –  $\theta_{1 \times 1}(t)$ .

На Рис. 3 зображено періодичні коливання покриттів CO, кисню і частки поверхні структури  $1 \times 1$ . Збільшення кисневого покриття до максимального значення призводить до домінування реакції на поверхні (малі часи, етап (i) на верхній панелі Рис. 3), що, в свою чергу, веде до зменшення покриття CO. Починається перетворення

поверхні до гексагональної фази (проміжна ділянка, етап (ii) на Рис. 3). Реконструкція поверхні триває доти, поки знову не починає домінувати адсорбція CO, і перехід  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ , активований високим CO покриттям, розпочинається знову (етап (iii)). На цьому етапі зростає адсорбція кисню на фазу  $1 \times 1$ , що спричиняє новий цикл коливань.

Як видно з нижньої панелі Рис. 3, зменшення питомого тиску CO  $p_{CO}$  призводить до зникнення коливань і подальшого перетворення поверхні до стабільної гексагональної фази.

Поверхневі неоднорідності призводять до нестабільності Бенжаміна-Фейра [4] і до нового неоднорідного коливного режиму. Цей новий режим характеризується випадковими стоячими хвилями в просторово розділених областях на поверхні. Деформація фронту хімічної хвилі є прямим наслідком структурної неоднорідності Pt(100) і може бути ключем для пояснення нерегулярної коливної поведінки на такого типу поверхнях.

#### 4. Вплив нелінійної дифузії

У цьому розділі аналізується проста середньо-польова модель ґраткового газу на поверхні Pt(110) [5]. Механізм виникнення коливань – це структурний фазовий перехід на поверхні, індукований процесами адсорбції-десорбції: чиста поверхня Pt(110) має структуру розташування атомів у верхньому шарі  $1 \times 2$ , а значне локальне покриття CO повертає структуру  $1 \times 1$ . Залежність імовірності адсорбції кисню від структурних модифікацій породжує можливість поверхневого перемикання між станами з високою і низькою каталітичною активностями.

Відповідна локальна густина вільної енергії є сумою трьох доданків

$$f = f_{ad} + f_s + f_{int}, \quad (13)$$

де

$$f_{ad} = -E_{CO}^{1 \times 2} \theta_{CO} - E_O^{1 \times 2} \theta_O + RT[\theta_{CO} \ln \theta_{CO} + \theta_O \ln \theta_O + (1 - \theta_{CO} - \theta_O) \ln(1 - \theta_{CO} - \theta_O)] \quad (14)$$

– густина вільної енергії адсорбованого шару,

$$f_s = \Delta E \theta_{1 \times 1} + RT[\theta_{1 \times 1} \ln \theta_{1 \times 1} + (1 - \theta_{1 \times 1}) \ln(1 - \theta_{1 \times 1})] \quad (15)$$

– густина вільної енергії чистої поверхні,

$$f_{int} = -\alpha \theta_{CO} \theta_{1 \times 1} \quad (16)$$

– взаємодія між атомами поверхні і адсорбованими молекулами.  $E_{CO}^{1 \times 2}$  та  $E_O^{1 \times 2}$  – енергія адсорбції CO і кисню, відповідно, в реконструйованій фазі,  $\Delta E$  – різниця енергій між чистими  $1 \times 1$  і  $1 \times 2$  поверхнями,  $\theta_{1 \times 1}$  – частка поверхні конфігурації  $1 \times 1$ , а  $\alpha$  – різниця теплот адсорбції CO у двох поверхневих фазах.

Функціонал вільної енергії отримується додаванням до  $f(\theta_{CO}, \theta_O, \theta_{1 \times 1})$  внеску від градієнтів покриття CO першого порядку з наступним інтегруванням по всій площі поверхні:

$$F\{\theta_{CO}, \theta_O, \theta_{1 \times 1}\} = \int d\mathbf{r} \left[ f(\theta_{CO}, \theta_O, \theta_{1 \times 1}) + \frac{\gamma}{2} (\nabla \theta_{CO})^2 \right], \quad (17)$$

де  $\gamma = RT\xi_0^2$ , а  $\xi_0$  – феноменологічна характерна довжина.

Рівняння для кінетики зміни поверхневого покриття:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{CO}}{dt} &= p_{CO} s_{CO} k_{CO} (1 - \theta_{CO}) - k_d \theta_{CO} - k_r \theta_{CO} \theta_O \\ &\quad - \nabla \cdot \mathbf{J}_{CO}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = p_{O_2} s_O k_O (1 - \theta_{CO} - \theta_O)^2 - k_r \theta_{CO} \theta_O. \quad (19)$$

де  $k_{CO}$ ,  $s_{CO}$  і  $k_O$ ,  $s_O$  – константи швидкостей адсорбції і коефіцієнти прилипання, відповідно, для CO і кисню; а  $k_d$ ,  $k_r$  – константи швидкостей CO десорбції і хімічної реакції.

Реакція відбувається через механізм Лангмюра-Гіншелвуда; адсорбція кисню є дисоціативною і гальмується адсорбованим CO, тоді як адсорбція CO відбувається через стан прекурсора і не забороняється адсорбованим киснем. Ефект прекурсора враховується показником степеня  $r > 1$  у рівнянні (18). Крім того, десорбцією O при температурі нижче 550 К можна знехтувати.

Дифузійний потік адсорбованого CO

$$\mathbf{J}_{CO} = -M \nabla \mu_{CO} = -M \nabla \left\{ \frac{\delta F}{\delta \theta_{CO}} \right\}, \quad (20)$$

де  $M$  – коефіцієнт поверхневої рухливості.

Коефіцієнт прилипання кисню залежить від стану поверхні наступним чином

$$s_O(\theta_{1 \times 1}) = s_O^{1 \times 1} \theta_{1 \times 1} + s_O^{1 \times 2} (1 - \theta_{1 \times 1}), \quad (21)$$

де  $s_O^{1 \times 1}$  і  $s_O^{1 \times 2}$  – коефіцієнти прилипання на  $1 \times 1$  і  $1 \times 2$  поверхнях, відповідно. З експериментальних даних відомо, що  $s_O^{1 \times 1}/s_O^{1 \times 2} = 2$ .

Важливим у даному наближенні є те, що з функціоналу (17) можна отримати і потік CO (20), і рівняння еволюції для  $\theta_{1 \times 1}(\mathbf{r}, t)$ , а саме:

$$\frac{\partial \theta_{1 \times 1}}{\partial t} = -L \frac{\delta F\{\theta_{CO}, \theta_O, \theta_{1 \times 1}\}}{\delta \theta_{1 \times 1}}, \quad (22)$$

де  $L$  – константа, яка фіксує часовий масштаб структурного фазового переходу. Остаточно, систему трьох нелінійних диференціальних рівнянь для змінних  $\theta_{CO}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\theta_O(\mathbf{r}, t)$  і  $\theta_{1 \times 1}(\mathbf{r}, t)$  можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial \tau} &= P_{CO}(1 - \theta_{CO}^3) - d\theta_{CO} - \theta_{CO}\theta_O \\ &+ \overline{M}\nabla_X^2 \left[ \ln \left( \frac{\theta_{CO}}{1 - \theta_{CO} - \theta_O} \right) - \overline{\alpha}\theta_{1 \times 1} - \nabla_X^2 \theta_{CO} \right], \end{aligned} \quad (23)$$

$$\frac{\partial \theta_O}{\partial \tau} = P_{O_2}(1 + \theta_{1 \times 1})(1 - \theta_{CO} - \theta_O)^2 - \theta_{CO}\theta_O, \quad (24)$$

$$\frac{\partial \theta_{1 \times 1}}{\partial \tau} = -\overline{L} \left[ \Delta \overline{E} + \ln \left( \frac{\theta_{1 \times 1}}{1 - \theta_{1 \times 1}} \right) - \overline{\alpha}\theta_{CO} \right], \quad (25)$$

де введено наступні позначення:  $\tau = k_r t$  і  $X = \xi_0^{-1} x$  – безрозмірні часова і просторова змінні,  $P_{CO} = p_{CO} s_{CO} k_{CO} / k_r$ ,  $P_{O_2} = p_{O_2} k_{O_2} s_{O_2}^{1 \times 2} / k_r$  – безрозмірні питомі тиски CO і кисню,  $d = k_d / k_r$ ,  $\overline{M} = RTM / k_r \xi_0^2$ ,  $\overline{L} = RTL / k_r$ ,  $\overline{\alpha} = \alpha / RT$ ,  $\Delta \overline{E} = \Delta E / RT$  – безрозмірні енергетичні параметри. При цьому вибрано  $r = 3$  – найближче ціле число, менше за експериментальне.

При відсутності просторових доданків, модель приводить до появи однорідних часових коливань у вузькій області фазової діаграми між двома однорідними стійкими станами високої і низької каталітичної активності, відповідно. Стабільні однорідні коливання існують і при появі просторових доданків, але область їхньої стабільності зменшується. При досить високих значеннях  $P_{O_2}$ , збільшення  $P_{CO}$  веде до втрати стійкості для цих розв'язків. Така нестабільність породжує субгармонічні структури типу стоячих хвиль. На практиці спостерігається суперпозиція однорідних фонових коливань і стоячих хвиль із вдвічі меншим періодом коливань. Ця поведінка є наслідком періодичної нуклеації і росту поверхневих фаз, розділених доменами. Залежно від швидкості десорбції  $d$  структури стоячих хвиль виявляють смугасту або квадратну симетрію. На Рис. 4 зображено часову еволюцію таких структур протягом половини періоду коливань.

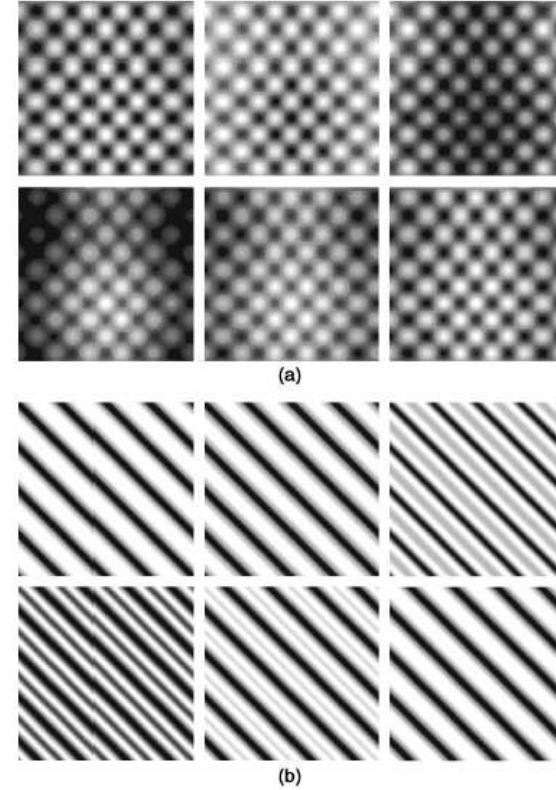


Рис. 4. Еволюція стоячих хвиль протягом половини періоду: (а) осцилюючі квадратики; (б) стоячі хвилі зі смугастою симетрією.

Слід відмітити також, що така модель враховує сильну залежність дифузії CO від динаміки структурного фазового переходу каталізатора через нелінійний доданок переносу. Саме дифузія відіграє вирішальну роль у формуванні просторових структур.

## 5. Термохімічна модель

Як і в попередніх моделях, хімічна кінетика окислення монооксиду вуглецю базується на механізмі Лангмюра-Гіншелвуда, що описує процеси адсорбції/десорбції CO і кисню, а також утворення вуглекислого газу  $CO_2$  на поверхні Pt(110) [6]. Основна реакція складає-

ться з трьох етапів (1)–(3).

Рівняння для покриття CO ( $\theta_{CO}$ ) і кисню ( $\theta_O$ ) у цій моделі мають вигляд:

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_{CO} = & \underbrace{D_{CO}\nabla^2\theta_{CO}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{p_{CO}k_{CO}s_{CO}(1 - (\theta_{CO}/\theta_{CO}^{sat})^q)}_{\text{adsorption}} - \underbrace{k_{des}\theta_{CO}}_{\text{desorption}} \\ & - \underbrace{k_r\theta_{CO}\theta_O}_{\text{reaction}}, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\dot{\theta}_O = \underbrace{p_{O_2}k_{OS}O(1 - \theta_{CO}/\theta_{CO}^{sat} - \theta_O/\theta_O^{sat})^2}_{\text{adsorption}} - \underbrace{k_r\theta_{CO}\theta_O}_{\text{reaction}}, \quad (27)$$

де  $D_{CO}$  – швидкість дифузії CO на поверхні. Дифузією кисню як дуже малою нехтують. Гранична умова для покриття CO

$$\left. \frac{\partial\theta_{CO}}{\partial n} \right|_{\partial\Omega} = 0, \quad (28)$$

де  $\partial/\partial n$  означає похідну по нормалі на границі  $\Omega$ . Температура впливає на швидкості елементарних процесів, що відбуваються на поверхні. Швидкості реакції і десорбції залежать від температури за законом Арреніуса:

$$k_r[T] = k_r^0 e^{-E_r/RT}, \quad (29)$$

$$k_d[T] = k_d^0 e^{-E_d/RT}. \quad (30)$$

При експериментальних умовах, залежно від покриття CO, реконструйована поверхня Pt  $1 \times 2$  може повертатися до структури  $1 \times 1$ . Перехід між цими двома станами  $1 \times 2 \rightleftharpoons 1 \times 1$  зумовлює виникнення осциляцій на поверхні. Динаміка реконструкції поверхні задається третім рівнянням:

$$\dot{\theta}_{1 \times 2} = k_{ph}(p[\theta_{CO}] - \theta_{1 \times 2}), \quad (31)$$

де  $p[\theta_{CO}]$  – неспадна плавна функція, задана на інтервалі  $[0,1]$ , а  $k_{ph}$  – швидкість реконструкції поверхні, залежна від температури згідно закону Арреніуса:

$$k_{ph}[T] = k_{ph}^0 e^{-E_{ph}/RT}. \quad (32)$$

Коефіцієнт прилипання кисню залежить від  $\theta_{1 \times 2}$  наступним чином:

$$s_O[\theta_{1 \times 2}] = \theta_{1 \times 2}s_O^{(1)} + (1 - \theta_{1 \times 2})s_O^{(2)}. \quad (33)$$

Прикладами функцій  $p[\theta_{CO}]$ , зображених на Рис. 5, є

$$p_1[\theta_{CO}] = \begin{cases} 0 & 0 \leq \theta_{CO} \leq \theta_{CO}^1, \\ \frac{(\theta_{CO} - \theta_{CO}^1)^2(2\theta_{CO} + \theta_{CO}^1 - 3\theta_{CO}^2)}{(\theta_{CO}^1 - \theta_{CO}^2)^3} & \theta_{CO}^1 < \theta_{CO} < \theta_{CO}^2, \\ 1 & \theta_{CO}^2 \leq \theta_{CO} \leq 1 \end{cases}$$

або

$$p_2[\theta_{CO}] = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{60(\theta_{CO} - (\theta_{CO}^1 + \theta_{CO}^2)/2)}{7(\theta_{CO}^2 - \theta_{CO}^1)}\right)}.$$

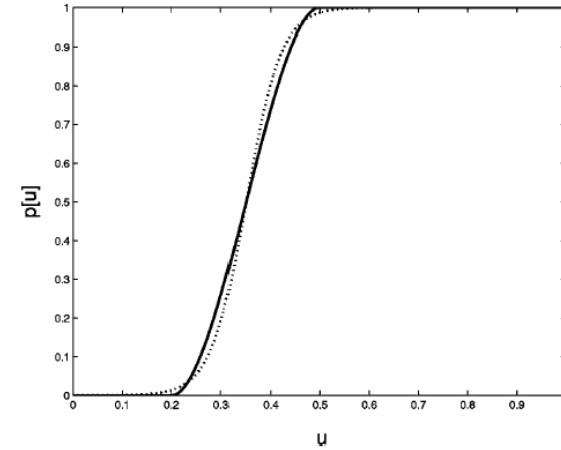


Рис. 5. Два приклади функцій  $p[\theta_{CO}]$ :  $p_1[\theta_{CO}]$  зображена суцільною кривою,  $p_2[\theta_{CO}]$  – пунктирною.

Для каталізаторів, що являють собою тонкі пластинки, тепло, яке генерується при хімічних процесах, може суттєво впливати на температуру  $T$  поверхні і швидкості  $k_r$ ,  $k_d$  і  $k_{ph}$ . Навіть малі зміни температури можуть бути достатніми, щоб значно змінити динаміку окислення CO. Тому при аналізі рівнянь хімічної кінетики слід враховувати умови теплового балансу на поверхні. Рівняння теплового балансу на одиницю площі поверхні включає теплопровідність; випромінювання з пластинки, а також обумовлене впливом зовнішніх



джерел; тепло виділення при реакції:

$$\begin{aligned}
hc_p \rho \dot{T} &= \underbrace{hk_{\text{cond}} \nabla^2 T}_{\text{conduction}} - \underbrace{\epsilon \sigma (T^4 - T_{\text{env}}^4)}_{\text{radiation}} + \underbrace{\dot{q}}_{\text{other sources}} \\
&- \underbrace{2n_{\text{sites}} \Delta H_{CO, \text{ads}} p_{CO} k_{CO} s_{CO} (1 - (\theta_{CO} / \theta_{CO}^{\text{sat}})^q)}_{\text{CO adsorption}} \\
&- \underbrace{2n_{\text{sites}} \Delta H_{O, \text{ads}} p_{O_2} k_{O} s_{O} (1 - \theta_{CO} / \theta_{CO}^{\text{sat}} - \theta_{O} / \theta_{O}^{\text{sat}})^2}_{\text{O adsorption}} \\
&- \underbrace{2n_{\text{sites}} \Delta H_{\text{des}} k_{\text{des}} \theta_{CO}}_{\text{CO desorption}} - \underbrace{2n_{\text{sites}} \Delta H_r k_r \theta_{CO} \theta_{O}}_{\text{reaction}}. \quad (34)
\end{aligned}$$

Доданок  $\dot{q}$  може, наприклад, відповідати випадковому “зовнішньому” лазерному променю. Тоді  $\dot{q} = (1 - \alpha_{\text{refl}}) p_{\text{laser}}$  з коефіцієнтом відбивання  $\alpha_{\text{refl}}$ , де  $p_{\text{laser}}$  – густина енергії на одиницю поверхні. У радіаційному доданку  $T_{\text{env}}$  – це температура середовища, у яке відбувається випромінювання,  $\sigma$  – константа Стефана-Больцмана, а  $\epsilon$  – безрозмірний множник, який визначається емпірично. Для поверхні кристалу Pt(110)  $\epsilon = 0.0025$ . Число активних вузлів на один см<sup>2</sup> поверхні Pt(110) можна оцінити виразом:

$$n_{\text{sites}} = \frac{1}{\sqrt{2} d^2 N_A}, \quad (35)$$

де  $d$  – довжина ребра елементарного куба кристалічної ґратки.

Зважаючи на велику різницю між коефіцієнтами дифузії тепла ( $D_T = 0.26$  см<sup>2</sup>/с) в об’ємі і адсорбованого СО на поверхні ( $D_{CO} = 5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с), дифузією СО можна знехтувати, поклавши  $D_{CO} = 0$ . Іншими словами, ми приходимо до гранулярної моделі, для якої характерна дискретність у розташуванні активних вузлів на поверхні.

Щоб отримати систему простих диференціальних рівнянь, дифузійний доданок у рівнянні (34) замінюють лінійним доданком:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} \sim \frac{1}{R} (T - T_{\text{sup}}). \quad (36)$$

Тоді наближене рівняння теплового балансу в термінах усереднених

змінних набуде вигляду

$$\begin{aligned}
\dot{T} &= -\frac{\pi j_{01}^2 \kappa_{\text{cond}}}{Ac_p \rho} (T(t) - T_{\text{sup}}) - \frac{2\epsilon \sigma}{c_p \rho h} (T^4(t) - T_{\text{env}}^4) \\
&+ \frac{2n_{\text{sites}}}{c_p \rho h} (38 p_{CO} k_{CO} s_{CO} (1 - (\theta_{CO} / \theta_{CO}^{\text{sat}})^3) \\
&+ 54 p_{O_2} k_{O} s_{O} [w] (1 - \theta_{CO} / \theta_{CO}^{\text{sat}} - \theta_{O} / \theta_{O}^{\text{sat}})^2 \\
&- 38 k_{\text{des}} [T] \theta_{CO} - 24.37 k_r [T] \theta_{CO} \theta_{O}).
\end{aligned}$$

Остаточо, система рівнянь для гранулярної моделі матиме вигляд:

$$\begin{aligned}
\dot{\theta}_{CO} &= p_{CO} k_{CO} s_{CO} (1 - (\theta_{CO} / \theta_{CO}^{\text{sat}})^3) - k_{\text{des}} [T] \theta_{CO} - k_r [T] \theta_{CO} \theta_{O}, \\
\dot{\theta}_{O} &= p_{O_2} k_{O} s_{O} [\theta_{1 \times 2}] (1 - \theta_{CO} / \theta_{CO}^{\text{sat}} - \theta_{O} / \theta_{O}^{\text{sat}})^2 - k_r [T] \theta_{CO} \theta_{O}, \\
\dot{\theta}_{1 \times 2} &= k_{ph} [T] (p[\theta_{CO}] - \theta_{1 \times 2}), \\
\dot{T} &= -\frac{c_1}{A} (T - T_{\text{sup}}) - \frac{c_2}{h} (T^4 - T_{\text{env}}^4) \\
&+ \frac{c_3}{h} (38 p_{CO} k_{CO} s_{CO} (1 - (\theta_{CO} / \theta_{CO}^{\text{sat}})^3) \\
&+ 54 p_{O_2} k_{O} s_{O} [w] (1 - \theta_{CO} / \theta_{CO}^{\text{sat}} - \theta_{O} / \theta_{O}^{\text{sat}})^2 - 38 k_{\text{des}} [T] \theta_{CO} \\
&- 24.37 k_r [T] \theta_{CO} \theta_{O}),
\end{aligned}$$

де використано такі позначення  $c_1 = \frac{\pi j_{01}^2 \kappa_{\text{cond}}}{c_p \rho}$ ,  $c_2 = \frac{2\epsilon \sigma}{c_p \rho}$ ,  $c_3 = \frac{2n_{\text{sites}}}{c_p \rho}$ ,  $A = \pi R^2$ ,  $R$  – радіус Pt (110) пластинки,  $h$  – її товщина.

На Рис. 6 показана осциляційна динаміка для модельної системи при температурі  $T_{\text{sup}} = 539.5K$ . Період і діапазон зміни температури вибирався в області експериментальних значень.

Зауважимо, що така ізотермічна каталітична модель окислення СО, що враховує рівняння теплового балансу, стає особливо важливою у випадку дуже тонких каталізаторів, оскільки вона враховує зміни температури при протіканні хімічних процесів на поверхні.

## 6. Врахування приповерхневої дифузії та теплообміну

Ця модель об’єднує реакцію Лангмюра-Гіншелвуда між адсорбованими СО і О атомами і повільний поверхневий механізм окислення і редукції [7].

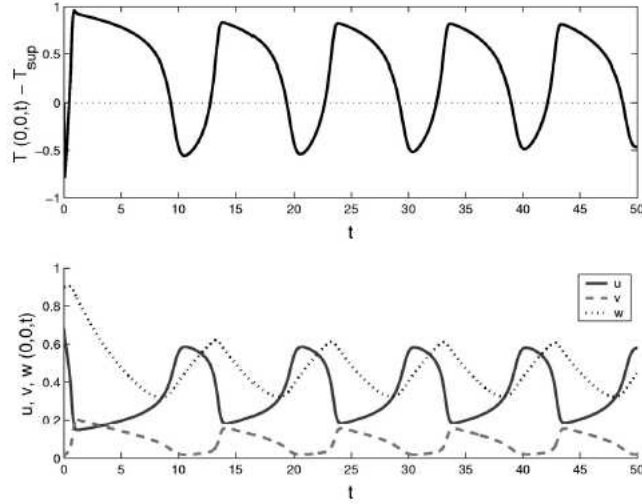
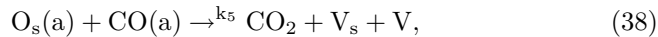
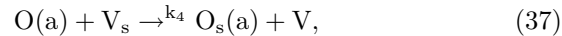


Рис. 6. Еволюція полів  $\theta_{CO}(u)$ ,  $\theta_O(v)$ ,  $\theta_{1 \times 2}(w)$ ,  $T$  з часом для гранулярної моделі при  $T_{sup} = 539.5K$ .

При достатньо високих температурах ( $>300$  K) десорбцією CO у (1)–(3) уже не можна знехтувати. Адсорбція кисню є дисоціативна, тому швидкість десорбції кисню є дуже низькою. Хемосорбований кисень може проникати у приповерхневі шари (в Pd розчиняється до 300 моношарів) і утворювати оксид, який є термодинамічно стабільний для температур ( $>300$  K) і тисків ( $>10^{-6}$  торр), при яких спостерігаються коливання. Крім того, оксид може взаємодіяти з CO і утворювати молекулу CO<sub>2</sub>. Імовірність такої взаємодії є набагато меншою в порівнянні з імовірністю для кисню, хемосорбованого на поверхні. Вважається, що утворення оксиду блокує вузол відносно CO або O<sub>2</sub> хемосорбції. Кінетика утворення оксиду і його наступна редукція моделюється реакціями:



де  $V_s$  – вакансія у приповерхневому шарі.

Система диференціальних рівнянь, що описує динаміку моделі, є такою:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_1 p_{CO}(1 - \theta_{CO} - \theta_O) - k_{-1}\theta_{CO} - k_3\theta_{CO}\theta_O - k_5\theta_{CO}\theta_{O_s}, \quad (39)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = k_2 p_{O_2} e^{-\alpha\theta_{O_s}} (1 - \theta_{CO} - \theta_O)^2 - k_3\theta_{CO}\theta_O - k_4\theta_O(1 - \theta_{O_s}), \quad (40)$$

$$\frac{d\theta_{O_s}}{dt} = k_4\theta_O(1 - \theta_{O_s}) - k_5\theta_{CO}\theta_{O_s}, \quad (41)$$

де  $\theta_{O_s}$  – концентрація кисню в приповерхневому шарі. Параметр  $\alpha$  ( $\alpha = 10$ ) відповідає за вплив приповерхневого кисню на швидкість адсорбції кисню. Модель (39)–(41) є узагальненням моделі (4)–(5) на випадок врахування дифузії атомів кисню у приповерхневі шари каталізатора. Всі швидкості залежать від температури за законом Арреніуса:  $k_i = k_{i,0} e^{-E_i/RT}$  (активаційний механізм). Константи  $k_{4,0}$  і  $k_{5,0}$  є щонайменше на чотири порядки меншими, ніж інші константи; вони визначають період коливань і можуть бути підібрані відповідно до експериментальних даних. Ця система рівнянь має дві часові шкали, оскільки основна реакція є значно швидшою, ніж приповерхневі зміни.

Рівняння теплового балансу каталізатора враховує нагромадження тепла, теплообмін, тепловиділення при реакції і теплопровідність, а саме:

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda_s d\nabla^2 T = h(T_g - T) + (-\Delta H)bR_{CO}, \quad (42)$$

$$R_{CO} = k_3\theta_{CO}\theta_O, \quad (43)$$

де  $T$ ,  $T_g$  – температури твердого каталізатора і газу, відповідно, а  $d$  – товщина каталітичного шару. Оскільки термічні зміни є значно повільнішими, ніж кінетичні, тому у виразах (39)–(41) температурну залежність можна враховувати адиабатично. Параметр  $b$  – це калібровочний множник, що залежить від площі поверхні каталізатора.

Баланс мас для газової фази запишемо так:

$$V \frac{dp_{CO}}{dt} = q(p_{CO}^0 - p_{CO}) - RT_{ref} b S \langle R'_{CO} \rangle, \quad (44)$$

$$R'_{CO} = k_1 p_{CO}(1 - \theta_{CO} - \theta_O) - k_{-1}\theta_{CO}, \quad (45)$$

де  $V$  – об'єм газової фази,  $q$  – швидкість потоку (виміряна при кімнатній температурі  $T_{ref}$ ),  $S$  – площа поверхні каталізатора, а  $\langle \dots \rangle$  позначає середнє для усього каталізатора. З теплового балансу і балансу мас можна оцінити максимальний температурний градієнт при завершенні хімічної реакції:

$$\Delta T_m = \frac{-\Delta H q p_{CO}^0}{h S R T_{ref}}, \quad (46)$$

і переписати останні два рівняння наступним чином:

$$\tau_T \frac{\partial T}{\partial t} - L_T^2 \nabla^2 T = (T_g - T) + B \Delta T_m R_{CO}, \quad (47)$$

$$\tau_p \frac{dp_{CO}}{dt} = (p_{CO}^0 - p_{CO}) - B p_{CO}^0 (R'_{CO}), \quad (48)$$

$$T'_r|_{r=0} = 0, \quad T(R) = T_g, \quad (49)$$

де

$$B = \frac{b S R T_{ref}}{q p_{CO}^0}, \quad \tau_T = \frac{\rho_s C_{ps}}{h}, \quad (50)$$

$$L_T^2 = \frac{\lambda_s d}{h}, \quad \tau_p = \frac{V}{q}. \quad (51)$$

Поведінку системи рівнянь (39)–(48) можна проаналізувати у двох випадках. В першому випадку, коли  $L_T = 0$ , маємо систему простих диференціальних рівнянь, що описує гранулярну систему, для якої характерна дискретність у розташуванні активних центрів у вигляді гранул чи зерен на поверхні каталізатора. В другому випадку маємо систему рівнянь з частинними похідними по координатах  $i$ , відповідно, активні центри розташовані неперервно на поверхні, і тому така система названа неперервною.

**Гранулярна система.** Розглянемо спочатку поведінку гранулярної системи. При високих тисках система перебуває у стабільному стані. Із зменшенням  $p_{CO}^0$  через механізм біфуркації Гопфа система раптово перемикається на режим великоамплітудних коливань (див. Рис. 7a).

Перехід від малих до великих коливань відбувається у дуже вузькій області. У відповідному фазовому просторі є замкнута петля, що оточує усі три існуючі стійкі стани (Рис. 7a). Перехід до комплексної поведінки починається із біфуркації при  $p_{CO}^0 = p_1^* \simeq 957$  Па. Подальше зменшення  $p_{CO}^0$  приводить до того, що розв'язок раптово перетворюється у низькоамплітудне двоїкове коливання  $Ls_2$ , накладене на великоамплітудний і низькочастотний цикл (Рис. 7b). Далі система проявляє послідовність додаткових періодичних роздвоєнь із поступовим збільшенням  $n$ . Так,  $Ls_2$  з'являється при  $p_{CO}^0 = 793 - 832$  Па,  $Ls_3$  при  $p_{CO}^0 = 770 - 793$  Па і т.д. На межі області система виявляє

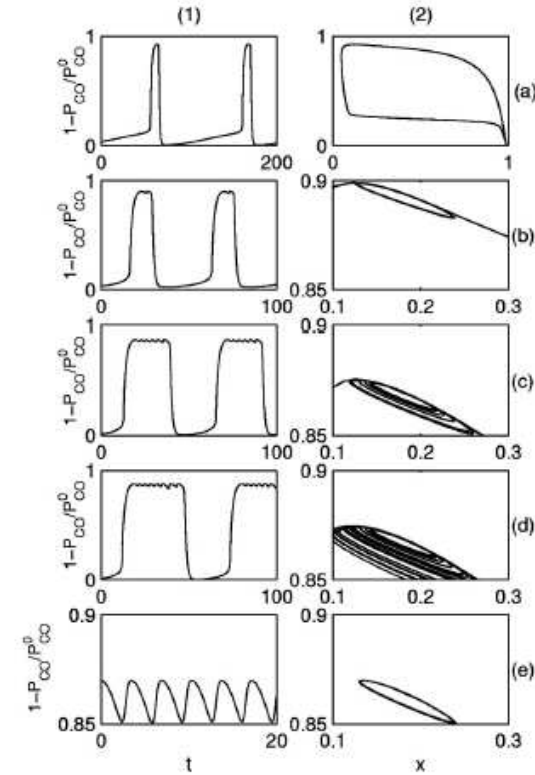


Рис. 7. Коливні розв'язки у гранулярній системі для моделі (39)–(48).

аперіодичну поведінку ( $p_{CO}^0 = p_n^* \simeq 740$  Па) (Рис. 7d). Зазначимо, що частота малих коливань є значно вищою, ніж основних, тому такі коливання відносяться до періодичних "спалахів" які зустрічаються у деяких нейрофізіологічних і хімічних системах.

Починаючи з нижньої межі коливної області, із збільшенням тиску модель демонструє появу малоамплітудних високочастотних регулярних коливань (Рис. 7e), які трансформуються у нерегулярні у вузькій області  $p_{CO}^0$ .

**Неперервна система.** Розглянемо поведінку неперервної системи, що описується рівняннями (39)–(48), і порівняємо її із поведінкою гранулярної системи. Коливна область даної системи є значно більшою, ніж для гранулярної.

Розглянемо вплив зменшення  $p_{CO}^0$  на поведінку системи при фік-

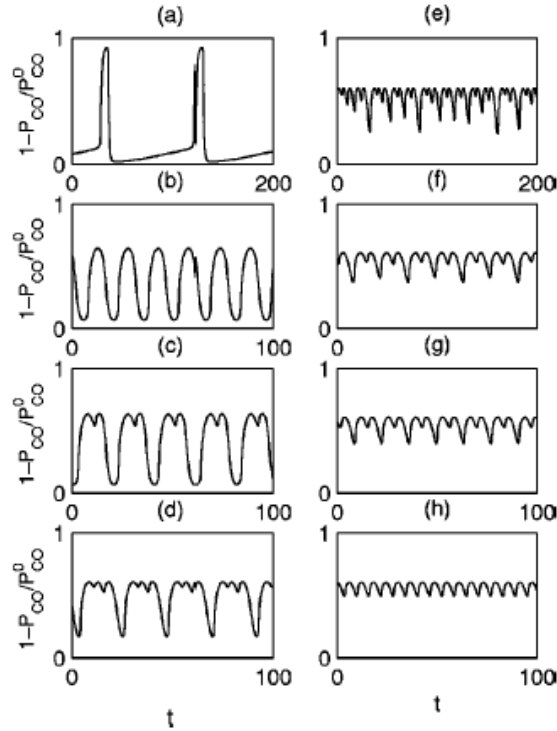


Рис. 8. Коливні розв'язки для неперервної системи на основі моделі (39)–(48).

сованому  $T_g$  ( $=493$  K). При високих тисках у системі існують низькочастотні великоамплітудні коливання, де для більшої частини періоду система є в стані низької каталітичної активності. “Холодні” краї ведуть до скорочення імпульсів. Із зменшенням тиску  $p_{CO}^0$  імпульси розширюються і період коливань зменшується (Рис. 8b).

Такі прості одноперіодичні коливання зберігаються аж до першого роздвоєння при  $p_{CO}^0 \simeq 190$  Па ( $p_{CO}^0 = 957$  Па для відповідної гранулярної системи). Комплексна поведінка неперервної системи спостерігається до  $p_{CO}^0 \simeq 168$  Па. Із подальшим зменшенням  $p_{CO}^0$  система проявляє послідовність додаткових періодичних роздвоєнь, що приводять до утворення коливань типу  $Ls_n$  ( $Ls_1$  при  $p_{CO}^0 = 180$ – $190$  Па (Рис. 8c),  $Ls_2$  при  $p_{CO}^0 = 169.1$ – $170$  Па (Рис. 8d)). Складних коливань типу  $Ls_n$  для  $n \geq 3$  не виявлено. Наступне зменшення  $p_{CO}^0$

спричиняє виникнення неперіодичних коливань (Рис. 8e). За областю із неперіодичною поведінкою період коливань зменшується вдвічі (Рис. 8f–8h). При низьких  $p_{CO}^0 \simeq 130$  Па система перебуває у стійкому стані.

Складні коливання, які виникають в такій системі, зумовлені грою кінетичних і термічних ефектів, а також нейтралізуючою дією холодних країв на активну область.

## 7. Врахування обмеження дифузії у газовій фазі

Ще один механізм виникнення коливних розв'язків можна проілюструвати на прикладі моделі, запропонованій у роботі [8]. Розглянемо реакцію типу:



На поверхні сферичного каталізатора припускається, що механізм реакції є такий же, як для реакції окислення CO на поверхні Pt. Він включає оборотну адсорбцію A, необоротну дисоціативну адсорбцію  $B_2$ , реакцію A + B між адсорбованими речовинами і, як результат, утворення молекул AB, які миттєво десорбують з поверхні. Відповідні рівняння для кінетики зміни поверхневого покриття

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_{AP}p_A(1 - \theta_A) - k_d\theta_A - k_r\theta_A\theta_B, \quad (53)$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = k_Bp_{B_2}(1 - \theta_A - \theta_B)^2 - k_r\theta_A\theta_B, \quad (54)$$

де  $p_A$ ,  $p_{B_2}$  – питомі тиски реагуючих речовин у газовій фазі.

Елементарні кроки поверхневих реакцій, у яких спостерігаються коливання, є, як правило, дуже швидкими. Щоб описати коливання при таких умовах, враховують лише асимптотичні розв'язки для стійкого стану рівнянь (53)–(54). Найцікавішою властивістю цих розв'язків є їх бістабільність (Рис. 9). При тисках  $B_2$   $p_{B_2}^0 \leq p_{B_2} \leq p_{B_2}^1$  рівняння (53) і (54) мають три розв'язки, один з яких є нестійким, а два інші – стійкі.

Для опису переносу маси при реакції необхідно розв'язати тривимірні дифузійні рівняння з врахуванням сферичної симетрії для концентрацій у газовій фазі  $n_A(r, t)$  і  $n_{B_2}(r, t)$  і такими граничними умовами при  $r = R$  ( $R$  – радіус сфери):

$$D_A \frac{\partial n_A(r, t)}{\partial r} = W, \quad D_{B_2} \frac{\partial n_{B_2}(r, t)}{\partial r} = W/2, \quad (55)$$

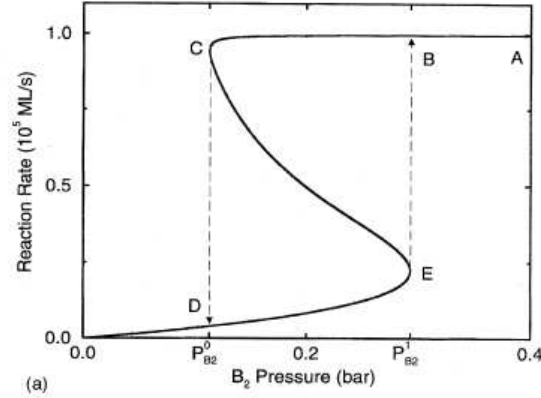


Рис. 9. Швидкість реакції як функція тиску  $B_2$ . Лінії CD і EB відповідають стрибкоподібним змінам швидкості реакції у процесі коливань.

де  $D_A$ ,  $D_{B_2}$  – коефіцієнти дифузії, а  $W(t)$  – швидкість реакції (число молекул  $AB$ , утворених на одиниці площі за 1 секунду).

Щоб пояснити еволюцію концентрації у газовій фазі з часом, знаходиться стаціонарний розв'язок для тривимірного рівняння дифузії:

$$n(r) = n(R) + [n^* - n(R)](r - R)/r, \quad (56)$$

звідки дифузійний потік біля поверхні оцінюється як

$$J = D[n^* - n(R)]/R, \quad (57)$$

де  $n^*$  – концентрація при  $R \rightarrow \infty$ . Максимальний потік  $J_{max} = Dn^*/R$  відповідає  $n(R) = 0$ .

В цій моделі накладається обмеження на дифузюю одного з реагентів, зокрема  $B_2$ . Припускається, що швидкість дифузії молекул  $A$  є високою,  $D_A n_A^*/R \gg W$ . Тоді необхідну умову виникнення коливань можна отримати з аналізу Рис. 9 і рівняння (57). Тиск  $B_2$  далеко від поверхні має бути більший за  $p_{B_2}^1$ . Ця умова дозволяє досягти всі бістабільні точки, наслідком чого є виникнення коливань. Припустімо, що тиск  $B_2$  відповідає точці  $A$  на Рис. 9, і в початковий момент немає градієнтів концентрацій. В цьому випадку швидкість реакції є високою, тобто система перебуває в реактивному стані. З

часом тиск  $B_2$  буде зменшуватися через швидку витрату і обмежений перенос  $B_2$ . Тобто, система буде рухатися вліво вздовж лінії  $AC$ . Для виникнення коливань необхідно, щоб система досягла точки  $C$ . Фізично, це означає, що обмеження дифузії на лінії  $AC$  має бути настільки сильним, щоб дифузійний потік не міг підтримувати реактивний стан. Математично, ця вимога записується наступним чином

$$D_{B_2}(n_{B_2}^* - n_{B_2}^0)/R < W_{max}/2, \quad (58)$$

де  $n_{B_2}^*$  і  $n_{B_2}^0$  – концентрації, що відповідають тискам  $p_{B_2}$  і  $p_{B_2}^0$ , а  $W_{max}$  – швидкість реакції у реактивному стані.

Якщо система досягає точки  $C$ , реактивний стан стає кінетично нестабільним, і відбувається кінетичний фазовий перехід до точки  $D$ , тобто до неактивного стану. Тут витрата  $B_2$  є значно меншою, і локальна концентрація  $B_2$  буде зростати. Система починає рухатися вздовж лінії  $DE$  і з часом досягає точки  $E$ . Умовою такого переходу є вимога

$$D_{B_2}(n_{B_2}^* - n_{B_2}^1)/R > W_E/2, \quad (59)$$

де  $W_E$  – це швидкість реакції, що відповідає точці  $E$ . Тоді відбувається фазовий перехід із точки  $E$  до  $B$ , тобто система знову стає реактивною і прямує до точки  $C$ . Починається новий цикл коливань вздовж ліній  $B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow B$ .

Щоб оцінити період коливань у такій моделі, необхідно, щоб швидкість реакції у реактивному стані була значно вищою за швидкість реакції в неактивному стані і також набагато вищою за середній дифузійний потік до поверхні. Тоді розв'язок одновимірного дифузійного рівняння записується у вигляді

$$n_{B_2}(x, t) = n_{B_2}^1 - W_{max} \int_0^t G(x, t - t') dt', \quad (60)$$

де  $x$ ,  $t$  – просторові і часові координати ( $x = 0$  відповідає поверхні,  $t = 0$  – початку активного періоду), а

$$G(x, t) = (4\pi D_{B_2} t)^{-1/2} \exp(-x^2/4D_{B_2} t) \quad (61)$$

– відповідна функція Гріна. Біля поверхні

$$n_{B_2}(0, t) = n_{B_2}^1 - W_{max}(t/\pi D_{B_2})^{1/2}. \quad (62)$$

Покладаючи у цьому рівнянні  $n_{B_2}(0, t) = n_{B_2}^0$  наприкінці реактивного періоду, отримуємо тривалість цього періоду

$$\tau_+ = \pi D_{B_2} (\Delta n / W_{max})^2, \quad (63)$$

де  $\Delta n = n_{B_2}^1 - n_{B_2}^0$ .

Тривалість неактивного періоду можна оцінити з рівняння балансу для переносу маси:

$$W_{max}\tau_+ + W_{low}\tau_- = 2\langle J_{B_2} \rangle(\tau_+ + \tau_-), \quad (64)$$

де  $W_{low} \simeq (W_D + W_E)/2$  – середня швидкість реакції протягом неактивного періоду,  $\langle J_{B_2} \rangle = D_{B_2}[n_{B_2}^* - \langle n_{B_2}(R) \rangle]/R$  – середній дифузійний потік,  $\langle n_{B_2}(R) \rangle \simeq (n_{B_2}^0 + n_{B_2}^1)/2$  – середня концентрація  $B_2$  біля поверхні. Відповідно

$$\tau_- = \tau_+(W_{max} - 2\langle J_{B_2} \rangle)/(2\langle J_{B_2} \rangle - W_{low}). \quad (65)$$

З рівняння (63) видно, що  $\tau_+$  не залежить від геометрії поверхні. Цей висновок є правильним, якщо швидкість реакції протягом реактивного періоду значно перевищує середній дифузійний потік. Насправді, ці величини є співрозмірні, тому  $\tau_+$  буде слабо залежати від  $R$ . Залежність  $\tau_-$  від  $R$  є значно сильнішою через залежність  $\langle J_{B_2} \rangle$  від  $R$ .

Типові коливні кінетичні криві зображені на Рис. 10.

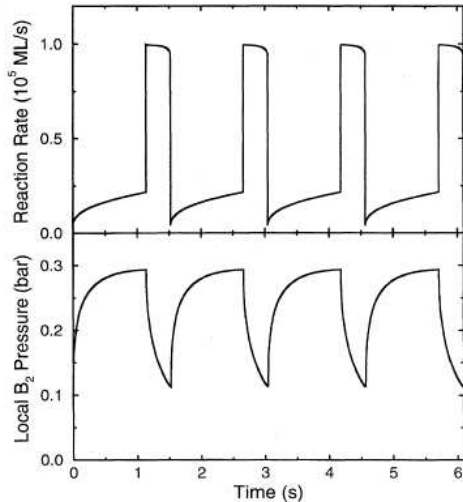


Рис. 10. Швидкість реакції і тиск  $B_2$  біля поверхні як функції часу, отримані в рамках моделі обмеженої дифузії.

Отже, у цій модельній системі спостерігаються ізотермічні коливання, спричинені поєднанням неколивної поверхневої кінетики з

обмеженнями дифузії у газовій фазі. Це явище може спостерігатися у реальних системах, у яких існує область бістабільності. Основною умовою при цьому є дефіцит  $B_2$  у газовій суміші. У реакції окислення CO на поверхні Pt (CO ідентифікується як A,  $O_2$  як  $B_2$ ) бістабільність виникає при великому надлишку кисню. Тому цей механізм є малоімовірним у такій системі.

## 8. Висновки

Розглянуто головні механізми виникнення кінетичних коливань в процесі перебігу каталітичної реакції окислення монооксиду вуглецю на поверхнях металу Pt. Із проведеного аналізу слідує, що: реконструкція поверхні каталізатора важлива при низьких тисках; глобальна взаємодія із газовою фазою у поєднанні з неколивною поверхневою кінетикою, а також обмеженнями дифузії у газовій фазі, домінує при високих тисках. Орієнтація поверхні має вирішальний вплив на виникнення коливань: для орієнтації (111) не спостерігається перебудови поверхневих фаз, а отже, не виникають коливання, цим обумовлені; на поверхні Pt(110) коливання є періодичними, тоді як на Pt(100) можуть виникати неперіодичні коливання.

Нами проаналізовано моделі каталітичного окислення CO на поверхні Pt(100) та Pt(110). Чиста поверхня Pt(100) має квазігексагональне розташування атомів у верхньому шарі, а значне локальне покриття CO повертає структуру  $1 \times 1$ . Ці дві різні фази мають різні адсорбційні властивості, а отже, кінетичні осциляції виникають внаслідок перебудови поверхневих фаз  $1 \times 1 \rightleftharpoons \text{hex}$ . Для поверхні Pt(110) механізм виникнення коливань є подібним з тією лише різницею, що на поверхні Pt(110) конкурують структури  $1 \times 2$  та  $1 \times 1$ . Перехід між двома станами  $1 \times 2 \rightleftharpoons 1 \times 1$  зумовлює виникнення осциляцій. Цей механізм є визначальним при низьких тисках. При високих тисках необхідно враховувати взаємодію із газовою фазою, а саме баланс мас для газової фази. Цікавим у цьому плані є також механізм поєднання неколивної поверхневої кінетики з обмеженнями на дифузію у газовій фазі. При врахуванні теплообміну та дифузії атомів кисню у приповерхневі шари каталізатора у системі виникають складні коливання, зумовлені кінетичними і термічними ефектами, а також нейтралізуючою дією холодних країв на активні в каталітичному плані ділянки.

Отже, проведений огляд дає уявлення про основні механізми виникнення коливань у гетерогенних каталітичних системах, зокрема у системі CO+ $O_2$ /Pt. Характерною особливістю усіх розглянутих тут

моделей є те, що всі вони потребують існування бістабільної області. Водночас слід зауважити, що все ж залишається низка питань, на які досі немає чіткої відповіді. Зокрема, ще не до кінця з'ясовано є роль дифузії адсорбованих частинок по поверхні каталізатора. Велика різниця у значеннях коефіцієнтів дифузії адсорбованих частинок через механізм обмеженої дифузії також може створювати умови для осциляційної кінетики. Однак, є очевидним, що коректний опис такого механізму вимагатиме явного врахування впливу локальної структури на хімічну кінетику. Відкритим також залишається питання про виникнення хаосу в таких реакційних системах і з'ясування сценарію, за яким такий перехід реалізується. Незрозумілим до кінця залишається питання про конкуренцію різних механізмів виникнення коливних розв'язків, що може приводити до появи тонкої структури у часовій еволюції і появи хаотичних розв'язків. Ці та подібні питання вимагають більш детального вивчення і стануть предметом наших подальших досліджень.

**Подяка** Автори висловлюють вдячність Наталі Павленко за обговорення і корисні поради.

## Література

1. Zhang F., Hua D., Ma Yu., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 10093 (2002).
  2. Hoyle R.B., Anghel A.T., Proctor M.R.E., King D.A., Phys. Rev. Lett. **98**, 226102 (2007).
  3. Chavez F., Vicente L., Perera A., J. Chem. Phys. **113**, 10353 (2000).
  4. Pavlenko N., Phys. Rev. E **77**, 026203 (2008).
  5. Verdasca J., Borckmans P., Dewel G., Phys. Rev. E **64**, 055202 (2001).
  6. Cisternas Y., Holmes Ph., Kevrekidis I.G., Li X., J. Chem. Phys. **118**, 3312 (2003).
  7. Nekhamkina O., Digilov R., Sheintuch M., J. Chem. Phys. **119**, 2322 (2003).
  8. Zhdanov V., Kulginov D., Kasemo B., Phys. Rev. E **53**, No. 4, 3013 (1996).
-

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

---

## ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

---

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*

## CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>