

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/>)

Ірина Степанівна Бзовська  
Ігор Миронович Мриглод

ПОВЕРХНЕВІ СТРУКТУРИ В МОДЕЛІ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ  
МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

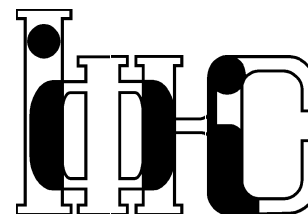
Роботу отримано 14 травня 2015 р.

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-15-02U

І.С. Бзовська, І.М. Мриглод

ПОВЕРХНЕВІ СТРУКТУРИ В МОДЕЛІ РЕАКЦІЇ  
ОКИСЛЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

ЛЬВІВ

УДК: 538.9

PACS: 82.40.Bj, 82.45.Jn

### Поверхневі структури в моделі реакції окислення моноокси-ду вуглецю

I.S. Bzovska, I.M. Mryglod

**Анотація.** Представлено результати моделювання каталітичної реакції окислення CO з урахуванням процесів дифузії молекул моноокси-ду вуглецю по неоднорідній поверхні Pt(110), яка містить структурно відмінні ділянки, що утворюються під час CO-індукованого переходу від реконструйованої  $1 \times 2$  фази до об'ємної  $1 \times 1$  фази. На неоднорідній поверхні отримано просторово-часові поверхневі структури для покриття кисню та частки поверхні структури  $1 \times 1$ .

### Surface structures in a model of carbon monoxide oxidation reaction

I.S. Bzovska, I.M. Mryglod

**Abstract.** We present the results of the modelling of catalytic CO oxidation with taking into account the diffusion processes of the carbon monoxide molecules over the inhomogeneous Pt(110) surfaces which contain structurally different areas. These areas are formed during the CO-induced transition from a reconstructed phase with  $1 \times 2$  geometry of the overlayer to a bulk-like ( $1 \times 1$ ) phase with square atomic arrangement. On the inhomogeneous surface, we find spatio-temporal surface structures of the oxygen coverage, as well as the fraction of the surface of the  $1 \times 1$  structure.

### Вступ

Процеси самоорганізації, спонтанного виникнення порядку у реакційно-дифузійних системах вже давно привертають значну увагу хіміків, фізиків, біологів. Сучасні експериментальні методики дослідження поверхні, зокрема фотоемісійна електронна мікроскопія, демонструють велику різноманітність явищ, таких як поширення реакційних фронтів, стоячі хвилі, спіралі, хімічна турбулентність тощо [1–4].

Виникнення нерівноважних структур у таких середовищах пов'язують із взаємодією нелінійних локальних перетворень, що мають позитивний зворотній зв'язок (автокаталіз, поверхневі фазові переходи тощо), та транспортних процесів (дифузія), які просторово зв'язують систему. Двома широко відомими хімічними системами, які відповідають цим критеріям, є автокаталітична реакція Белоусова-Жаботинського [5, 6] та реакція окислення моноокси-ду вуглецю на платиновій поверхні [7–10]. Ці реакції репрезентують системи, що є далекі від термодинамічної рівноваги і відбуваються за умов обміну з навколишнім середовищем частинками та енергією. Орієнтація поверхні каталізатора в такій системі має вирішальний вплив на виникнення коливань та поверхневих структур. Чиста поверхня Pt(110) є реконструйована і являє собою структуру  $1 \times 2$ . Адсорбовані молекули CO, якщо величина покриття CO перевищує певне критичне значення, повертають поверхню до об'ємної конфігурації – структури  $1 \times 1$ . Як результат, поверхня Pt(110) стає неоднорідною та містить структурно різні області з різним ( $1 \times 2$  чи  $1 \times 1$ ) впорядкуванням атомів. Залежність імовірності адсорбції кисню від структурних модифікацій поверхні спричиняє просторово-часові коливання на поверхні.

Дослідження нестійкостей у часі та просторі на основі реакційно-дифузійних моделей таких реакцій допомагає виявити загальні властивості досить широкого класу нерівноважних систем [11]. Знаючи механізми виникнення та руйнування просторово-часових структур, встановивши способи керування ними, можна створити нові перспективні прилади обробки інформації, розробити методи підвищення ефективності в хімічній промисловості тощо.

Ця робота присвячена дослідженню розвитку поверхневих просторово-часових структур, що виникають у реакційно-дифузійній моделі реакції окислення моноокси-ду вуглецю на поверхні Pt(110) при реалізації біфуркації Хопфа. Аналіз нестійкостей у часі і просторі системи проводився на основі методів лінійної теорії стійкості

та чисельного моделювання. Показано, що при певних параметрах в системі дійсно виникають структури, передбачені лінійним аналізом та схожі до тих, що спостерігаються в експерименті.

## 1. Формулювання моделі реакції та аналіз стійкості системи

Розглянемо модель реакції каталітичного окислення монооксиду вуглецю, що враховує процес дифузії молекул CO по поверхні Pt(110), для якої характерними є процеси реконструкції поверхні. Для цього в систему кінетичних диференціальних рівнянь, що описує динамічну поведінку моделі [12], було включено дифузійний доданок, який враховує дифузію молекул монооксиду вуглецю по поверхні каталізатора [13]:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{CO}}{d\tau} &= D\Delta\theta_{CO} + p_{CO}k_{CO}s_{CO}(1 - \theta_{CO}^q) - d\theta_{CO} - k_r\theta_{CO}\theta_O, \\ \frac{d\theta_O}{d\tau} &= p_{O_2}k_O(s_{1\times 1}\theta_{1\times 1} + s_{1\times 2}(1 - \theta_{1\times 1}))(1 - \theta_{CO} - \theta_O)^2 \\ &\quad - k_r\theta_{CO}\theta_O, \\ \frac{d\theta_{1\times 1}}{d\tau} &= k_5 \left( \left[ 1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}}{\delta u}\right) \right]^{-1} - \theta_{1\times 1} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Пояснення і величини параметрів, що використовувалися в подальших розрахунках, наведено в таблиці 1 (див. [13]). Перше рівняння (1) описує зміну кількості адсорбованого CO з врахуванням хімічної реакції з адсорбованим киснем, десорбції CO з десорбційною константою  $d$  та дифузії CO. Перший доданок у другому рівнянні (1) описує дисоціативну адсорбцію кисню, а другий – зміни, обумовлені реакцією окислення CO. Останнє рівняння (1) – це кінетичне рівняння перетворення поверхні нереконструйованої структури  $1 \times 1$ . У цій моделі враховується також механізм прекурсора для кінетики адсорбції CO через експоненту  $q = 3$  у правій частині рівняння (1). Це робить модель більш реалістичною, оскільки пригнічення адсорбції для CO і O<sub>2</sub> є асиметричним – адсорбований CO сильніше блокує адсорбцію кисню.

Табл. 1. Параметри моделі, що використовувалися при числових розрахунках

$T$	540 K	Температура
$p_{CO}$		Питомий тиск CO
$p_{O_2}$	$9.75 \times 10^{-5}$ Торр	Питомий тиск O <sub>2</sub>
$k_{CO}$	$4.2 \times 10^5$ c <sup>-1</sup> Торр <sup>-1</sup>	Частота зіткнень CO з поверхнею
$k_O$	$7.8 \times 10^5$ c <sup>-1</sup> Торр <sup>-1</sup>	Частота зіткнень O <sub>2</sub> з поверхнею
$d$	10.21 c <sup>-1</sup>	Швидкість десорбції CO
$D$	10 <sup>-7</sup> см <sup>2</sup> c <sup>-1</sup>	Швидкість дифузії CO
$k_r$	283.8 c <sup>-1</sup>	Швидкість реакції
$s_{CO}$	1	Коефіцієнт налипання CO
$s_{O,1\times 2}$	0.4	Коефіцієнт налипання кисню у фазі 1 × 2
$u_0, \delta u$	0.35, 0.05	Параметри структурного фазового переходу
$k_5$	1.61 c <sup>-1</sup>	Швидкість фазового переходу

Система (1) в безрозмірних змінних має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{CO}}{dt} &= F_1(\theta_{CO}, \theta_O) = \bar{D}\Delta\theta_{CO} + \bar{p}_{CO}(1 - \theta_{CO}^3) - \bar{d}\theta_{CO} - \theta_{CO}\theta_O, \\ \frac{d\theta_O}{dt} &= F_2(\theta_{CO}, \theta_O, \theta_{1\times 1}) = \bar{p}_{O_2}(1 + \theta_{1\times 1})(1 - \theta_{CO} - \theta_O)^2 \\ &\quad - \theta_{CO}\theta_O, \\ \frac{d\theta_{1\times 1}}{dt} &= F_3(\theta_{CO}, \theta_{1\times 1}) = \bar{k}_5 \left( \left[ 1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}}{\delta u}\right) \right]^{-1} - \theta_{1\times 1} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

де  $t = k_r\tau$  – безрозмірна часова змінна,  $\bar{D} = D/k_r$  – безрозмірний коефіцієнт дифузії молекул CO,  $\bar{p}_{CO} = p_{CO}k_{CO}s_{CO}/k_r$ ,  $\bar{p}_{O_2} = p_{O_2}k_Os_{O}^{1\times 2}/k_r$ ,  $\bar{d} = d/k_r$ ,  $\bar{k}_5 = k_5/k_r$  – безрозмірені параметри, що характеризують систему.  $s_O = s_O^{1\times 1}\theta_{1\times 1} + s_O^{1\times 2}(1 - \theta_{1\times 1}) = s_O^{1\times 2}(1 + \theta_{1\times 1})$  в припущенні, що для Pt(110)  $s_O^{1\times 1}/s_O^{1\times 2} \simeq 2$ .

Система диференціальних рівнянь (2) із частинною похідною в загальному випадку не може бути розв'язана аналітично. Тому аналіз нестійкостей у часі і просторі системи проводився на основі методів лінійної теорії стійкості та чисельного моделювання. Система рівнянь (2) у лінійному наближенні для відхилень від стаціонарного

стану  $\delta\theta_i(\mathbf{r}, t) = \theta_i(\mathbf{r}, t) - \theta_{i,s}(\mathbf{r})$  має вигляд

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\theta_i(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^3 \left( \frac{\partial F_i}{\partial \theta_j} \right)_{\theta_k=\theta_{k,s}} \delta\theta_j(\mathbf{r}, t) + \bar{D} \Delta \delta\theta_i(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

$$i, j = \text{CO}, \text{O}, 1 \times 1.$$

Стійкість системи будемо досліджувати методом нормальних мод відносно періодичного в просторі збурення (нормальної моди) з довжиною хвилі  $\lambda$ . Для цього робимо підстановку  $\delta\theta_i(\mathbf{r}, t) \sim e^{\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ , де  $k = 2\pi/\lambda$  – хвильове число, та отримуємо лінійну систему рівнянь

$$\sum_{j=1}^3 \left[ \left( \frac{\partial F_i}{\partial \theta_j} \right)_{\theta_k=\theta_{k,s}} - \bar{D} k^2 \delta_{11} - \omega \delta_{ij} \right] \delta\theta_j = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (4)$$

Аналіз стійкості вимагає розв'язку секулярного рівняння

$$\det \left\| \left( \frac{\partial F_i}{\partial \theta_j} \right)_{\theta_k=\theta_{k,s}} - \bar{D} k^2 \delta_{11} - \omega \delta_{ij} \right\| = 0, \quad (5)$$

звідки отримуємо рівняння для  $\omega(k)$ :

$$\omega^3 + b(k)\omega^2 + c(k)\omega + d(k) = 0, \quad (6)$$

де введено наступні позначення:

$$b(k) = \bar{k}_5 + 3\bar{p}_{\text{CO}}\theta_{\text{CO},s}^2 + \bar{d} + \theta_{\text{O},s} + 2\bar{p}_{\text{O}_2}(1 + \theta_{1 \times 1,s}) \times (1 - \theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O},s}) + \theta_{\text{CO},s} + \bar{D}k^2,$$

$$c(k) = (3\bar{p}_{\text{CO}}\theta_{\text{CO},s}^2 + \bar{d} + \theta_{\text{O},s} + \bar{D}k^2)(\bar{k}_5 + 2\bar{p}_{\text{O}_2}(1 + \theta_{1 \times 1,s}) \times (1 - \theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O},s}) + \theta_{\text{CO},s}) + \bar{k}_5(2\bar{p}_{\text{O}_2}(1 + \theta_{1 \times 1,s})(1 - \theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O},s}) + \theta_{\text{CO},s}) - \theta_{\text{CO},s}(2\bar{p}_{\text{O}_2}(1 + \theta_{1 \times 1,s})(1 - \theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O},s}) + \theta_{\text{O},s}),$$

$$d(k) = \bar{k}_5(3\bar{p}_{\text{CO}}\theta_{\text{CO},s}^2 + \bar{d} + \theta_{\text{O},s} + \bar{D}k^2)(2\bar{p}_{\text{O}_2}(1 + \theta_{1 \times 1,s}) \times (1 - \theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O},s}) + \theta_{\text{CO},s}) + \bar{p}_{\text{O}_2} \frac{\bar{k}_5}{\delta u} \theta_{\text{CO},s} (1 - \theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O},s})^2 \frac{\exp\left(\frac{u_0 - \theta_{\text{CO},s}}{\delta u}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{\text{CO},s}}{\delta u}\right)\right)^2} - \bar{k}_5 \theta_{\text{CO},s} (2\bar{p}_{\text{O}_2}(1 + \theta_{1 \times 1,s})(1 - \theta_{\text{CO},s} - \theta_{\text{O},s}) + \theta_{\text{O},s}).$$

Розв'язком кубічного рівняння (6) є  $\omega = \omega(k)$

$$\omega(k) = \sqrt[3]{-\frac{q(k)}{2} + \sqrt{D(k)}} + \sqrt[3]{-\frac{q(k)}{2} - \sqrt{D(k)}} - \frac{b(k)}{3}, \quad (7)$$

де для зручності введено позначення:

$$q(k) = \frac{2b^3(k)}{27} - \frac{b(k)c(k)}{3} + d(k),$$

$$p(k) = c(k) - \frac{b^2(k)}{3},$$

$$D(k) = \frac{q^2(k)}{4} + \frac{p^3(k)}{27}.$$

Параметр  $D(k)$  в загальному випадку може приймати як додатні, так і від'ємні значення. Якщо  $D(k) < 0$ , під коренем кубічним будемо мати комплексне число. Корінь кубічний комплексного числа  $z = a + bi$

$$\sqrt[3]{z} = \sqrt[3]{|z|} \left( \cos \frac{\varphi + 2n\pi}{3} + i \sin \frac{\varphi + 2n\pi}{3} \right), \quad n = 0, 1, 2.$$

$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2}, \quad \varphi = \arctg \frac{b}{a}.$$

Тоді дисперсійне співвідношення буде містити дійсну і уявну частини, тобто  $\omega(k) = \text{Re } \omega(k) + i \text{Im } \omega(k)$ :

$$\omega_n(k) = 2 \sqrt[6]{\frac{q^2(k)}{4} + |D(k)|} \cos \frac{\arctg \frac{2\sqrt{|D(k)|}}{q(k)}}{3} \times \left( \cos \frac{2n\pi}{3} + i \sin \frac{2n\pi}{3} \right) - \frac{b(k)}{3}, \quad n = 0, 1, 2. \quad (8)$$

Доданок  $\text{Re } \omega_n(k)$  описує стійкість розв'язку

$$\langle \delta\theta_{\text{CO},k}(\omega) \rangle, \langle \delta\theta_{\text{O},k}(\omega) \rangle, \langle \delta\theta_{1 \times 1,k}(\omega) \rangle$$

та характеризує процес релаксації

$$\text{Re } \omega_n(k) = 2 \sqrt[6]{\frac{q^2(k)}{4} + |D(k)|} \cos \frac{\arctg \frac{2\sqrt{|D(k)|}}{q(k)}}{3} \cos \frac{2n\pi}{3} - \frac{b(k)}{3}, \quad (9)$$

тоді як  $\text{Im } \omega_n(k)$  задає частоту коливного процесу

$$\text{Im } \omega_n(k) = 2 \sqrt[6]{\frac{q^2(k)}{4} + |D(k)|} \cos \frac{\arctg \frac{2\sqrt{|D(k)|}}{q(k)}}{3} \sin \frac{2n\pi}{3}.$$

## 2. Чисельні розв'язки

### 2.1. Однорідна поверхня

Система є стійкою, коли

$$\operatorname{Re}\omega(k) < 0 \quad \text{для} \quad \forall k, \quad (10)$$

тобто коли всі нормальні моди експоненційно зменшуються. У випадку, коли хоча б для однієї моди при певному  $k$  виконується рівність  $\operatorname{Re}\omega(k) > 0$ , то вся система стає нестійкою, оскільки амплітуда відповідного руху збільшується. На площині параметрів  $(\bar{p}_{O_2}, \bar{p}_{CO})$  умова (10) визначає область стійкості системи (рис. 1).

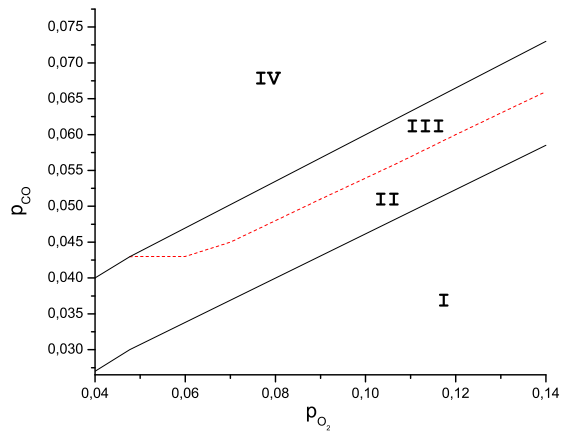


Рис. 1. Діаграма стійкості системи в площині тисків  $(\bar{p}_{O_2}, \bar{p}_{CO})$ . Штрихована лінія задається умовою  $\operatorname{Re}\omega = 0$ . Граничний цикл реалізується в області III.

Як бачимо з рисунку 1, в площині тисків виникає чотири області. В областях, позначених на рисунку I, II та IV, система є стійкою, оскільки відхилення від рівноваги в областях I та IV експоненційно зменшуються, а в області II спостерігаються загасаючі коливання. Область I – це область високої каталітичної активності, на поверхні спостерігаються адсорбовані молекули CO та кисень. За таких умов існує велика імовірність реакції окислення. Область IV, навпаки, характеризується низькою каталітичною активністю, оскільки

переважно вся поверхня каталізатора вкрита адсорбованими молекулами CO. Імовірність проходження реакції за таких умов є дуже низькою. При виході за межі цих областей одна або кілька нормальних мод стають нестійкими, і система спонтанно покидає початковий стаціонарний стан (рис. 2). На діаграмі стійкості це область III. При зміні контрольного параметра будемо мати переходи з одного режиму стійкості до іншого.

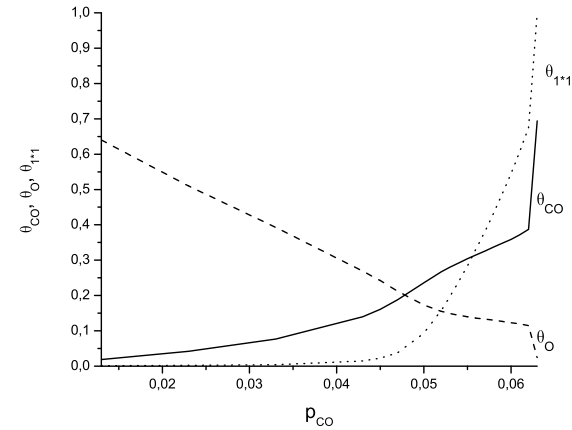


Рис. 2. Стаціонарний стан системи як функція тиску  $\bar{p}_{CO}$ .

На рисунку 3 зображено залежність дійсної частини  $\operatorname{Re}\omega$  дисперсійного співвідношення від питомого тиску  $\bar{p}_{CO}$  для різних значень хвильових чисел  $k$  при значенні питомого тиску  $\bar{p}_{O_2} = 0.107$ . Бачимо, що  $\operatorname{Re}\omega > 0$  для хвильового числа  $k = 0$  в діапазоні тисків  $0.056 < \bar{p}_{CO} < 0.063$ , а це означає, що при таких параметрах тиску система втрачає стійкість. Значення тисків  $\bar{p}_{CO} = 0.056$  та  $\bar{p}_{CO} = 0.063$ , що відповідають межі області стійкості, є критичними.

На рисунку 4 зображено дисперсійні залежності  $\operatorname{Re}\omega$  та  $\operatorname{Im}\omega/10$  від хвильового числа  $k$  для значень тисків  $\bar{p}_{CO}$ , що відповідають різним областям на діаграмі стійкості, представлений на рисунку 1, при сталих значеннях решти параметрів системи. В областях I та IV поведінка  $\operatorname{Re}\omega(k)$  та  $\operatorname{Im}\omega(k)$  є подібною, уявна частина дисперсійного співвідношення  $\operatorname{Im}\omega = 0$  при будь-яких значеннях хвильового числа  $k$ , дійсна частина  $\operatorname{Re}\omega < 0$  для  $\forall k$ . Тому на рисунку 4 наве-

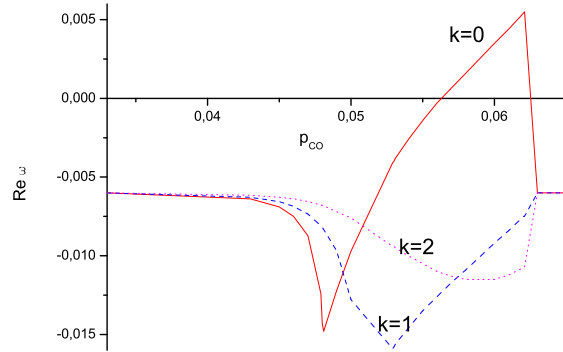


Рис. 3. Залежність дійсної частини  $\text{Re } \omega$  дисперсійного співвідношення від питомого тиску  $\bar{p}_{\text{CO}}$  для різних значень хвильових чисел  $k$ .

дено результати лише для областей I, II та III. В областях I, II та IV система є стійкою, оскільки  $\text{Re } \omega < 0$  для всіх  $k$ . В області III система втрачає стійкість, оскільки при  $k_0 = 0$   $\text{Re } \omega > 0$ . Так, при тиску  $\bar{p}_{\text{CO}} = 0.06$  у системі зі стаціонарною точкою ( $\theta_{\text{CO}} = 0.359$ ,  $\theta_{\text{O}} = 0.123$ ,  $\theta_{1 \times 1} = 0.545$ ) реалізується сценарій біфуркації Хопфа з  $\text{Im } \omega(k_0) = 0.419$ ,  $\text{Re } \omega(k_0) = 0.0033$ , де  $k_0 = 0$ .

Як відомо [14], нестійкість Хопфа є локальною динамічною нестійкістю, що виникає у нелінійній системі з кількома часовими шкалами, і потребує виконання таких умов:  $\text{Im } \omega(k_0) > 0$ ,  $\text{Re } \omega(k_0) > 0$ , де  $k_0 = 0$ . У фазовому просторі системи вона викликає появу нового атрактора - граничного циклу (замкненої орбіти) [15]. Як результат біфуркації Хопфа еволюція системи відбувається за станами граничного циклу (автоколивання).

У цьому випадку стійкість системи відносно гомогенних флуктуацій зберігається, оскільки при нульовому хвильовому числі секулярне рівняння (5) переходить у рівняння відповідної гомогенної реакції. Тому визначити, чи можливі в системі автоколивання, можна аналітичним шляхом, враховуючи існування різних шкал часів для опису релаксації у системі [16, 17]. Припустимо, що  $\theta_{\text{CO}}(t)$ ,  $\theta_{\text{O}}(t)$  – швидко релаксуючі змінні,  $\theta_{1 \times 1}(t)$  – повільна змінна, тоді в діапазоні часів  $t < \tau_1$ ,  $\tau_2 \ll \tau_3$ , де  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  та  $\tau_3$  – часи релаксації для  $\theta_{\text{CO}}(t)$ ,  $\theta_{\text{O}}(t)$  та  $\theta_{1 \times 1}(t)$ , відповідно, зміна  $\theta_{1 \times 1}(t)$  є малою величиною,  $d\theta_{1 \times 1}/dt \approx 0$ . В такому припущенні умова виникнення граничного циклу матиме

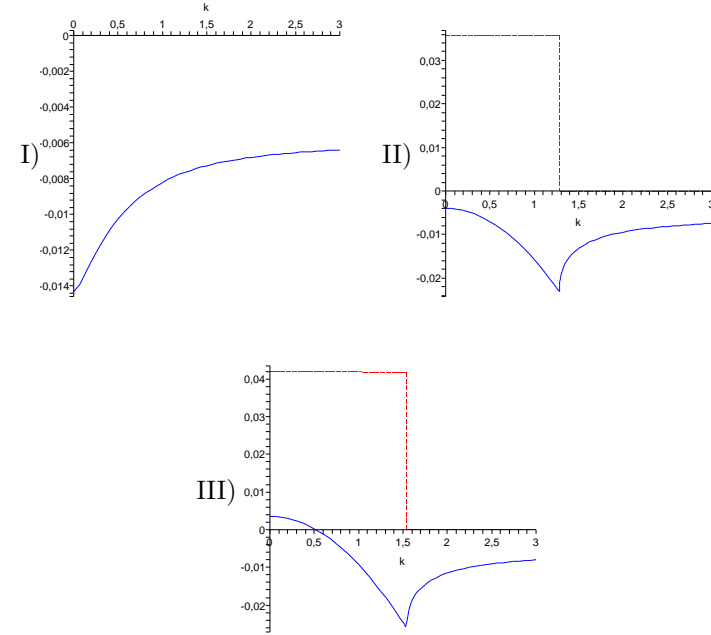


Рис. 4. Дисперсійні залежності дійсної  $\text{Re } \omega$  (суцільна лінія синього кольору) та уявної частин  $\text{Im } \omega/10$  (штрихована лінія червоного кольору) від хвильового вектора  $k$  при тисках  $\bar{p}_{\text{CO}} = 0.048$  (область I),  $\bar{p}_{\text{CO}} = 0.053$  (II) та  $\bar{p}_{\text{CO}} = 0.06$  (III), відповідно. Питомий тиск кисню  $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0.107$  в усіх випадках.

вигляд:

$$- 3\bar{p}_{\text{CO}} + \frac{\bar{p}_{\text{O}_2}}{\delta u} \frac{\exp\left(\frac{u_0 - \theta_{\text{CO}}^s}{\delta u}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{\text{CO}}^s}{\delta u}\right)\right)^2} \times \left(-\frac{1}{\delta u} \tanh\left(\frac{u_0 - \theta_{\text{CO}}^s}{2\delta u}\right) (1 - \theta_{\text{CO}}^s - \theta_{\text{O}}^s) + 2\right) < 0. \quad (11)$$

На основі теорії Хопфа можна встановити залежність періоду граничного циклу, що відповідає стійким автоколиванням динамічних змінних у системі, від зовнішнього параметра. Період осциляцій  $T = 2\pi/\text{Im } \omega(k_0)$ , де  $k_0$  – нульове хвильове чи-

сло. Для системи, що розглядається, період коливань є  $T = \pi \left( \sqrt{\frac{q^2(k_0)}{4} + |D(k_0)|} \cos \left( \frac{1}{3} \arctg \frac{2\sqrt{|D(k_0)|}}{q(k_0)} \right) \sin \frac{2\pi}{3} \right)^{-1}$ .

Автоколивання покриттів  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$  та поверхневої геометрії  $\theta_{1 \times 1}$ , а також відповідний фазовий портрет системи зображений на рисунку 5. Як бачимо, фазова траєкторія накручується на замкнуту криву – граничний цикл, тобто середні величини покриття адсорбату та частки поверхні  $1 \times 1$  зазнають періодичних коливань, що є результатом біфуркації Хопфа.

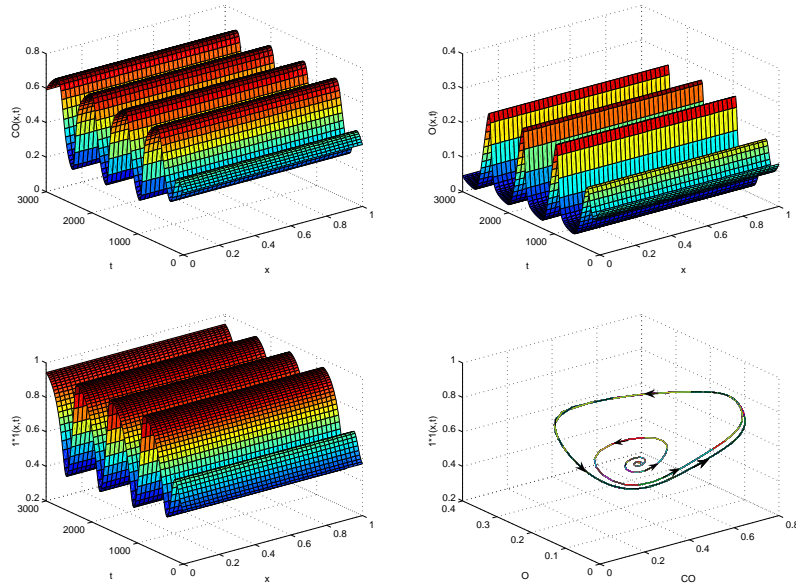


Рис. 5. Автоколивання покриттів  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$  та поверхневої геометрії  $\theta_{1 \times 1}$  при тиску  $\bar{p}_{CO} = 0.06$ . Граничний цикл на фазовому портреті системи, що перебуває в автохвильовому режимі, при тиску  $\bar{p}_{CO} = 0.06$ .

## 2.2. Неоднорідна поверхня

Для дослідження неоднорідностей на поверхні розглянемо в одновірному випадку поверхню Pt(110) розміру  $L_x = 1$  мкм з різними поверхневими фазами – реконструйованою фазою  $1 \times 2$  по центру

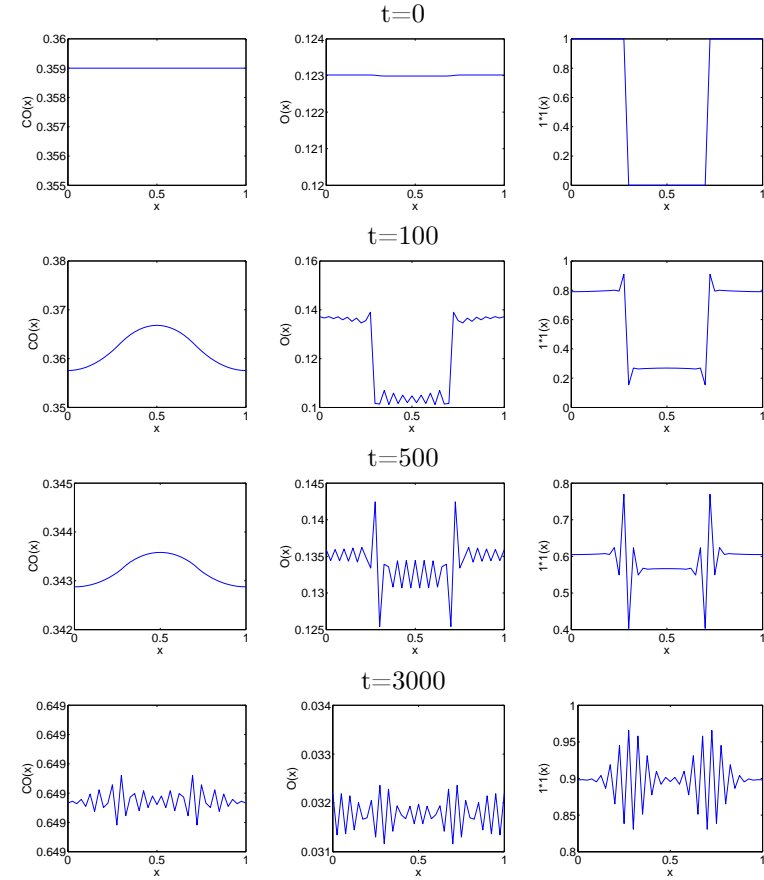


Рис. 6. Часова еволюція просторових розподілів покриттів  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$  та поверхневої геометрії  $\theta_{1 \times 1}$ .

та нереконструйованою фазою  $1 \times 1$  по краях. Періодичні граничні умови задавались такими, що відповідають випадку відсутності потоку через границі інтервалу  $0 < x < 1$ . Початкові умови були задані локальним збуренням у центрі відрізка за динамічно змінною  $\theta_{1 \times 1}$  [7]:

$$\theta_{1 \times 1}(x, t = 0) = \begin{cases} 1, & x < 0.3 \text{ та } x > 0.7, \\ 0, & 0.3 < x < 0.7. \end{cases} \quad (12)$$

Всі інші точки простору знаходилися в стаціонарному стані. Параметри реакції та дифузії вибирались такими, що відповідають автоколивному режиму. Це означає, що коли б уся поверхня підкладки мала однорідну структуру, то часова поведінка системи характеризувалася б однорідними періодичними коливаннями покриттів  $\theta_{CO}(x, t) = \theta_{CO}(t)$ ,  $\theta_O(x, t) = \theta_O(t)$  та частки поверхні  $\theta_{1 \times 1}(x, t) = \theta_{1 \times 1}(t)$ , так як це зображено на рис. 5. У випадку, коли реконструйована фаза  $1 \times 2$  знаходиться всередині нереконструйованої фази  $1 \times 1$ , градієнт покриття поверхні поблизу розділу фаз  $1 \times 2/1 \times 1$  призводить до переходу в неоднорідний стан. На рисунку 6 наведено часову еволюцію просторових розподілів покриттів  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$  та поверхневої геометрії  $\theta_{1 \times 1}$  в моменти часу  $t = 0, 100, 500, 3000$ . Спостерігаємо розвиток нового неоднорідного поверхневого стану. В цьому стані маємо слабку залежність просторового розподілу покриття  $\theta_{CO}$  від структури поверхні, яка виражається у формі піка в центрі зразка, але з часом стає практично непомітною. Покриття адсорбованого кисню є чутливішим до структури поверхні в початковий момент, і з плином часу на поверхні встановлюється неоднорідний розподіл кисню, що має коливний характер. На початкових етапах часової еволюції коливання  $\theta_O(x)$  чіткіше виражені по центру зразка, з плином часу вони поширюються по всій поверхні. Структура поверхні з часом теж залишається неоднорідною з чітко вираженим коливним просторовим розподілом.

Поява просторових неоднорідностей призводить до деформації хвильового фронту. На рисунку 7 зображено автоколивний режим системи при тиску  $\bar{p}_{CO} = 0.06$  у вигляді контурного графіка. Автоколивання системи відображаються тут як зміна кольору (інтенсивності) їх фону. Бачимо виникнення просторово-часових структур, незначних для величини покриття  $\theta_O$  та яскраво виражених для частки поверхні  $\theta_{1 \times 1}$ . Розподіл  $\theta_{CO}$  є практично однорідним у просторі та незалежним від геометрії поверхні.

## Висновки

При врахуванні процесів дифузії молекул монооксиду вуглецю по поверхні каталізатора отримано дисперсійне співвідношення, що містить дійсну і уявну частини. Уявна частина відповідає за коливні розв'язки, дійсна – описує стійкість розв'язку та відповідає за релаксацію.

Виявлено коливний режим типу граничного циклу як результат бифуркації Хопфа у вузькій області фазової діаграми між двома

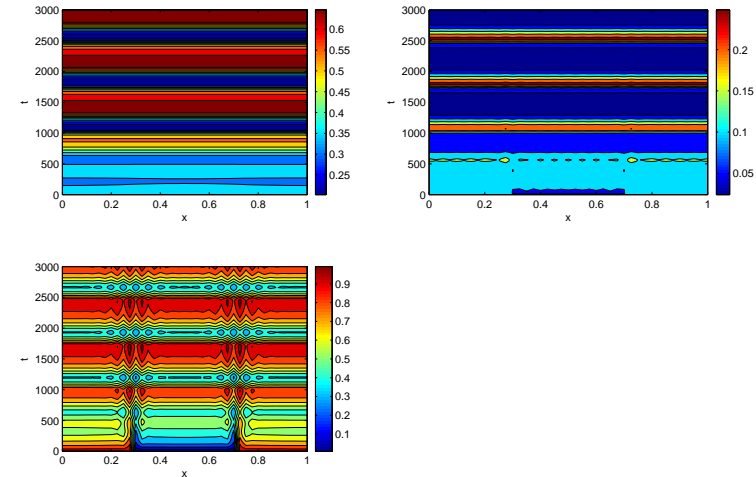


Рис. 7. Автоколивання величин покриття  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$  та  $\theta_{1 \times 1}$  при тиску  $\bar{p}_{CO} = 0.06$ , представлені у вигляді контурного графіка.

однорідними стійкими станами високої і низької каталітичної активності та знайдено період стійких автоколивань динамічних змінних системи.

Для дослідження неоднорідностей на поверхні розглянуто одновимірну поверхню Pt(110) з різними поверхневими фазами – реконструйованою фазою  $1 \times 2$  по центру зразка та нереконструйованою фазою  $1 \times 1$  по краях. Виявлено просторово-часові структури, незначні для величини покриття  $\theta_O$  та яскраво виражені для частки поверхні  $\theta_{1 \times 1}$ . Розподіл  $\theta_{CO}$  є майже однорідним у просторі та незалежним від геометрії поверхні.

## Література

1. Bar M., Nettesheim S., Rotermund H.H., Eiswirth M., and Ertl G., Transition between Fronts and Spiral Waves in a Bistable Surface Reaction // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 74. – P. 1246.
2. Rose K.C., Battogtokh D., Mikhailov A., Imbihl R., Engel W., and Bradshaw A.M., Cellular Structures in Catalytic Reactions with Global Coupling // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76. – P. 3582.



3. von Oertzen A., Rotermund H.H., Mikhailov A.S., and Ertl G., Standing Wave Patterns in the CO Oxidation Reaction on a Pt(110) Surface: Experiments and Modeling // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 3155.
4. Gorodetskii V.V., Drachsel W., Kinetic oscillations and surface waves in catalytic CO + O<sub>2</sub> reaction on Pt surface: Field electron microscope, field ion microscope and high resolution electron energy loss studies // Appl. Cat. A. – 1999. – Vol. 188, no. 1-2. – Pp. 267-275.
5. Zhabotinsky A.M., Zaikin A.N. // Nature. – 1970. – Vol. 255. – P. 535.
6. Ванг В.К., Волны и динамические структуры в реакционно-диффузионных системах. Реакция Белоусова-Жаботинского в обращенной микроэмульсии // Успехи физических наук. – 2004. – Том 174, № 9. – P. 991.
7. Pavlenko N., CO-activator model for reconstructing Pt(100) surfaces: Local microstructures and chemical turbulence // Phys. Rev. E. – 2008. – Vol. 77, no. 2. – Pp. 026203-1-10.
8. Hoyle R.B., Anghel A.T., Proctor M.R.E., King D.A., Pattern Formation during the Oxidation of CO on Pt(100): A Mesoscopic Model // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98, no. 22. – Pp. 226102-1-4.
9. Verdasca J., Borckmans P., Dewel G., Spatiotemporal patterns in CO oxidation on Pt(110): The role of nonlinear diffusion // Phys. Rev. E. – 2001. – Vol. 64, no. 5. – Pp. 055202-1-4.
10. Levine H., Zou X., Catalysis at single-crystal Pt(110) surfaces: Global coupling and standing waves // Phys. Rev. E. – 1992. – Vol. 48, no. 1. – P. 50.
11. Гічан О.І., Лерман Л. Б., Гречко Л. Г., Склярів Ю.П., Просторово-часові структури в моделі ФітцХ'ю-Нагумо для збудливого та бістабільного середовищ // Вісник Київського університету. Серія фіз.-мат. науки. – 2005. – № 1. – С. 311-318.
12. Bzovska I.S., Mryglod I.M. Chemical oscillations in catalytic CO oxidation reaction // Condens. Matter Phys. – 2010. – Vol. 13, no. 3. – Pp. 34801-1-5.
13. Bertram M., Mikhailov A.S. Pattern formation on the edge of chaos: Mathematical modeling of CO oxidation on a Pt(110) surface under global delayed feedback // Phys. Rev. E. – 2003. – Vol. 67, no. 3. – Pp. 036207-1-11.
14. Гічан О.І., Гречко Л.Г. Змішані режими моделі ФітцХ'ю-Нагумо: взаємодія та конкуренція біфуркацій Хопфа та Тюрінга //

- Вісник Київського університету. Серія фіз.-мат. науки. – 2007. – № 4. – С. 311-315.
15. Эбелинг В., Образование структур при необратимых процессах: Введение в теорию диссипативных структур. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2004. – 256 с.
  16. Олемской А.И., Шуда И.А., Статистическая теория самоорганизованных сложных систем: монография. – Сумы: Издательство СумГУ, 2010. – 373 с.
  17. Бзовська І.С., Мриглод І.М. Реконструкція поверхні і хімічні осциляції. – Львів: Ін-т фіз. конденс. систем НАН України, 2012. – 10 с. – (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-12-14U).

# 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; "Referatyvnyj Zhurnal"; "Dzherelo".

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii.

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; 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)2761978; Fax: +38(032)2761158  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>