

І.С. БЗОВСЬКА, І.М. МРИГЛОД

Інститут фізики конденсованих систем НАН України
(Вул. Свенціцького, 1, Львів 79011; e-mail: iryna@ictp.lviv.ua)

УДК 538.9

ПОВЕРХНЕВІ СТРУКТУРИ В КАТАЛІТИЧНІЙ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Роботу присвячено дослідженню механізму виникнення поверхневих просторово-часових структур під час протікання каталітичної реакції окислення монооксиду вуглецю на поверхні Pt(110), яка може містити структурно відмінні ділянки, що утворюються під час СО-індукованого переходу від реконструйованої 1×2 фази до об'ємної 1×1 фази. Аналіз нестійкостей у часі і просторі системи проведено на основі методів лінійної теорії стійкості та чисельного моделювання. Показано, що на неоднорідній поверхні при певних параметрах в системі виникають просторово-часові поверхневі структури для покриття киснем та частки поверхні структури 1×1 . Розподіл покриття монооксидом вуглецю є майже однорідним у просторі та незалежним від геометрії поверхні.

Ключові слова: каталітична реакція окислення, реакційно-дифузійна модель, просторово-часові структури, біфуркація Хопфа.

1. 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 зворотний зв'язок (автокаталіз, поверхневі фазові переходи тощо), та транспортних процесів (дифузія), які просторово зв'язують систему. Двома широковідомими хімічними системами, які відповідають цим критеріям, є автокаталітична реакція Белоусова–Жаботинського [5, 6] та реакція окислення монооксиду вуглецю на платиновій поверхні [7–10]. Ці реакції репрезентують системи, що є далекими 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) – ре-

конструйована і являє собою структуру 1×2 . Адсорбовані молекули СО, якщо величина покриття СО перевищує певне критичне значення, повертають поверхню до об'ємної конфігурації – структури 1×1 . Як результат, поверхня Pt(110) стає неоднорідною та містить структурно різні області з різним (1×2 чи 1×1) 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 вивченню механізму формування поверхневих просторово-часових структур у реакційно-дифузійній моделі реакції окислення монооксиду вуглецю на поверхні Pt(110). Аналіз нестійкостей у часі і просторі системи проведений на основі методів лінійної теорії стійкості та чисельного моделювання. Показано, що при певних параметрах у системі дійсно виникають

структури, передбачені лінійним аналізом та схожі до тих, що спостерігаються в експерименті.

2. 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]:

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

Пояснення і величини параметрів, що використовувалися в подальших розрахунках, наведено в таблиці (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, зумовлені реакцією окислення CO. Останнє рівняння (1) – це модельне кінетичне рівняння, що описує перетворення поверхні нереконструйованої структури 1×1 . Функція $\left[1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}}{\delta u}\right) \right]^{-1}$ є неспадною гладкою функцією θ_{CO} на інтервалі $[0, 1]$, яка дозволяє описати перехід від реконструйованої поверхні структури 1×2 до структури 1×1 залежно від величини покриття CO. У цій моделі враховується також механізм прекурсора для кінетики адсорбції CO через експоненту $q = 3$ у правій частині першого рівняння (1). Це робить модель більш реалістичною, оскільки пригнічення адсорбції для CO і O₂ є асиметричним – адсорбований CO сильніше блокує адсорбцію кисню.

Система (1) в безрозмірених змінних має вигляд:

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

де $t = k_r\tau$ – безрозмірна часова змінна, $\bar{D} = D/k_r$ – безрозмірний коефіцієнт дифузії молекул CO, $\bar{p}_{CO} = p_{CO}k_{CO}s_{CO}/k_r$, $\bar{p}_{O_2} = p_{O_2}k_O s_O^{1\times 2}/k_r$, $\bar{d} = d/k_r$, $\bar{k}_5 = k_5/k_r$ – безрозмірені параметри, що характеризують систему, $s_O = s_O^{1\times 1}\theta_{1\times 1} + s_O^{1\times 2}(1 - \theta_{1\times 1}) = s_O^{1\times 2}(1 + \theta_{1\times 1})$ у 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 на-

Параметри моделі, що використовувалися при числових розрахунках

T	540 К	Температура
p_{O_2}	$9,75 \cdot 10^{-5}$ Торр	Питомий тиск O ₂
k_{CO}	$4,2 \cdot 10^5$ с ⁻¹ Торр ⁻¹	Частота зіткнень CO з поверхнею
k_O	$7,8 \cdot 10^5$ с ⁻¹ Торр ⁻¹	Частота зіткнень O ₂ з поверхнею
d	$10,21$ с ⁻¹	Швидкість десорбції CO
D	10^{-7} см ² с ⁻¹	Швидкість дифузії CO
k_r	$283,8$ с ⁻¹	Швидкість реакції
s_{CO}	1	Коефіцієнт налипання CO
$s_O^{1\times 2}$	0,4	Коефіцієнт налипання кисню у фазі 1×2
u_0	0,35	Параметри структурного фазового переходу
δu	0,05	
k_5	$1,61$ с ⁻¹	Швидкість фазового переходу

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\theta_i(\mathbf{r}, t) = \sum_j \left(\frac{\partial F_i}{\partial \theta_j} \right)_{\theta_k=\theta_{k,s}} \delta\theta_j(\mathbf{r}, t) + \bar{D} \Delta \delta\theta_i(\mathbf{r}, t), \quad i, j = \text{CO}, \text{O}, 1 \times 1. \quad (3)$$

Стійкість системи будемо досліджувати методом нормальних мод відносно періодичного в просторі збурення (нормальної моди) з довжиною хвилі λ . 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:

$$\sum_j \left[\left(\frac{\partial F_i}{\partial \theta_j} \right)_{\theta_k=\theta_{k,s}} - \bar{D} k^2 \delta_{\text{CO}, \text{CO}} - \omega \delta_{ij} \right] \delta\theta_j = 0, \quad (4)$$

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

Аналіз стійкості вимагає розв'язку секулярного рівняння

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

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

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

де введено такі позначення:

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

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

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

де для зручності введено позначення:

$$\begin{aligned} q(k) &= \frac{2b^3(k)}{27} - \frac{b(k)c(k)}{3} + d(k), \\ p(k) &= c(k) - \frac{b^2(k)}{3}, \\ D(k) &= \frac{q^2(k)}{4} + \frac{p^3(k)}{27}. \end{aligned}$$

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

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

$$n = 0, 1, 2.$$

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

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

$$\begin{aligned} \omega_n(k) &= 2 \sqrt[6]{\frac{q^2(k)}{4} + |D(k)|} \cos \frac{\arctg \frac{2\sqrt{|D(k)|}}{q(k)}}{3} \times \\ &\times \left(\cos \frac{2n\pi}{3} + i \sin \frac{2n\pi}{3} \right) - \frac{b(k)}{3}, \quad n = 0, 1, 2. \quad (7) \end{aligned}$$

Доданок $\text{Re } \omega_n(k)$ описує стійкість розв'язку $\delta\theta_{\text{CO},k}(\omega)$, $\delta\theta_{\text{O},k}(\omega)$, $\delta\theta_{1 \times 1,k}(\omega)$ та характеризує процес релаксації:

$$\begin{aligned} \text{Re } \omega_n(k) &= 2 \sqrt[6]{\frac{q^2(k)}{4} + |D(k)|} \cos \frac{\arctg \frac{2\sqrt{|D(k)|}}{q(k)}}{3} \times \\ &\times \cos \frac{2n\pi}{3} - \frac{b(k)}{3}, \quad (8) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \text{Im } \omega_n(k) &= 2 \sqrt[6]{\frac{q^2(k)}{4} + |D(k)|} \cos \frac{\arctg \frac{2\sqrt{|D(k)|}}{q(k)}}{3} \times \\ &\times \sin \frac{2n\pi}{3}. \quad (9) \end{aligned}$$

3. Чисельні розв'язки

3.1. 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 нерівність $\operatorname{Re} \omega(k) > 0$, 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).

Як бачимо з рис. 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 катализатора 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.

На рис. 3 зображено залежність дійсної частини дисперсійного співвідношення $\operatorname{Re} \omega$ 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 рис. 4 зображено дисперсійні залежності $\operatorname{Re} \omega$ та $\operatorname{Im} \omega$ від хвильового числа k для значень тисків \bar{p}_{CO} , що відповідають різним областям на діаграмі стійкості, наведеній на рис. 1, при сталих

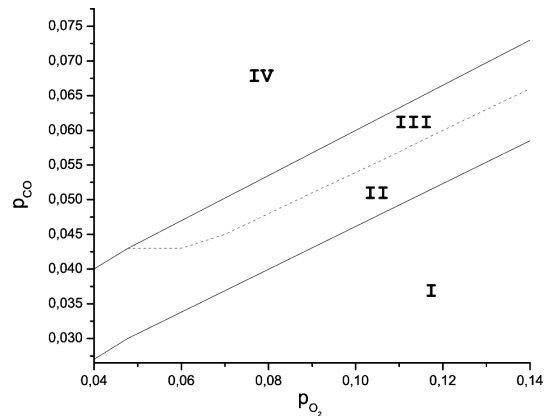


Рис. 1. Діаграма стійкості системи в площині тисків (\bar{p}_{O_2} , \bar{p}_{CO}). Штрихована лінія задається умовою $\operatorname{Re} \omega = 0$. Графічний цикл реалізується в області III

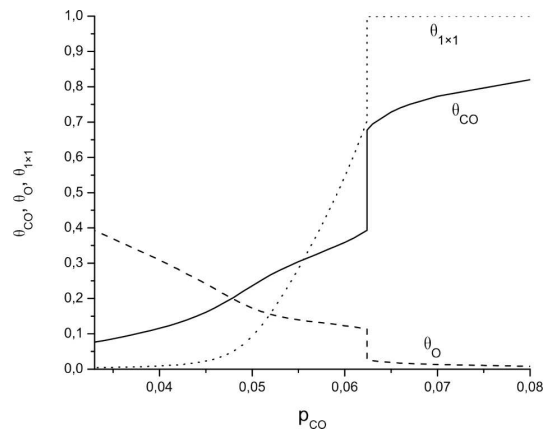


Рис. 2. Стаціонарний стан системи як функція тиску \bar{p}_{CO} . При значенні тиску $\bar{p}_{CO} = 0,0624$ в системі відбувається кінетичний фазовий перехід першого роду з реактивного до неактивного стану

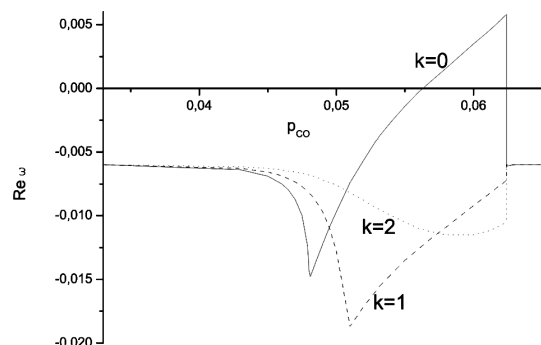


Рис. 3. Залежність дійсної частини дисперсійного співвідношення $\operatorname{Re} \omega$ від питомого тиску \bar{p}_{CO} для різних значень хвильових чисел k

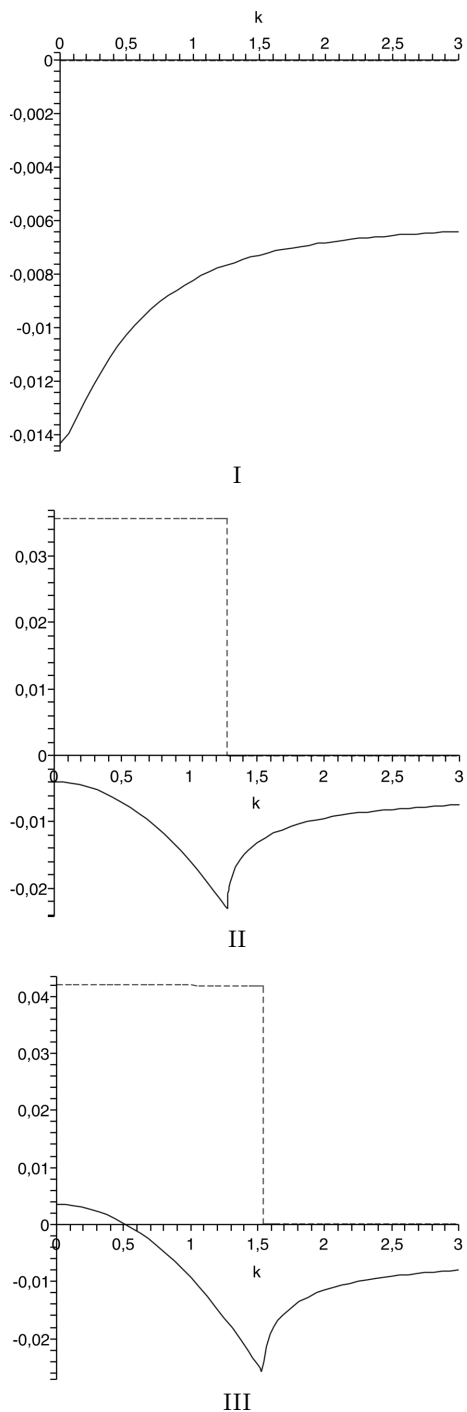


Рис. 4. Дисперсійні залежності дійсної $\text{Re } \omega$ (суцільна лінія) та уявної $\text{Im } \omega/10$ (штрихована лінія) частин від хвильового вектора k при тисках $\bar{p}_{\text{CO}} = 0,048$ (область I), $\bar{p}_{\text{CO}} = 0,053$ (II) та $\bar{p}_{\text{CO}} = 0,06$ (III) відповідно. Питомий тиск кисню $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,107$ в усіх випадках

значеннях решти параметрів системи. В областях I та IV поведінка $\text{Re } \omega(k)$ та $\text{Im } \omega(k)$ є подібною, уявна частина дисперсійного співвідношення $\text{Im } \omega = 0$ при будь-яких значеннях хвильового числа k , дійсна частина $\text{Re } \omega < 0$ для $\forall k$. Тому на рис. 4 наведено 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 τ_1 , τ_2 та τ_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, $d\theta_{1 \times 1}/dt \approx 0$. У такому припущенні

$$\frac{d\theta_{1 \times 1}}{dt} = \bar{k}_5 \left(\left[1 + \exp \left(\frac{u_0 - \theta_{\text{CO}}}{\delta u} \right) \right]^{-1} - \theta_{1 \times 1} \right) \approx 0, \tag{11}$$

звідки

$$\theta_{1 \times 1} \approx \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{u_0 - \theta_{\text{CO}}}{\delta u} \right)}. \tag{12}$$

Підставивши отримане співвідношення (12) у другу рівняння (2), отримаємо систему двох ефектив-

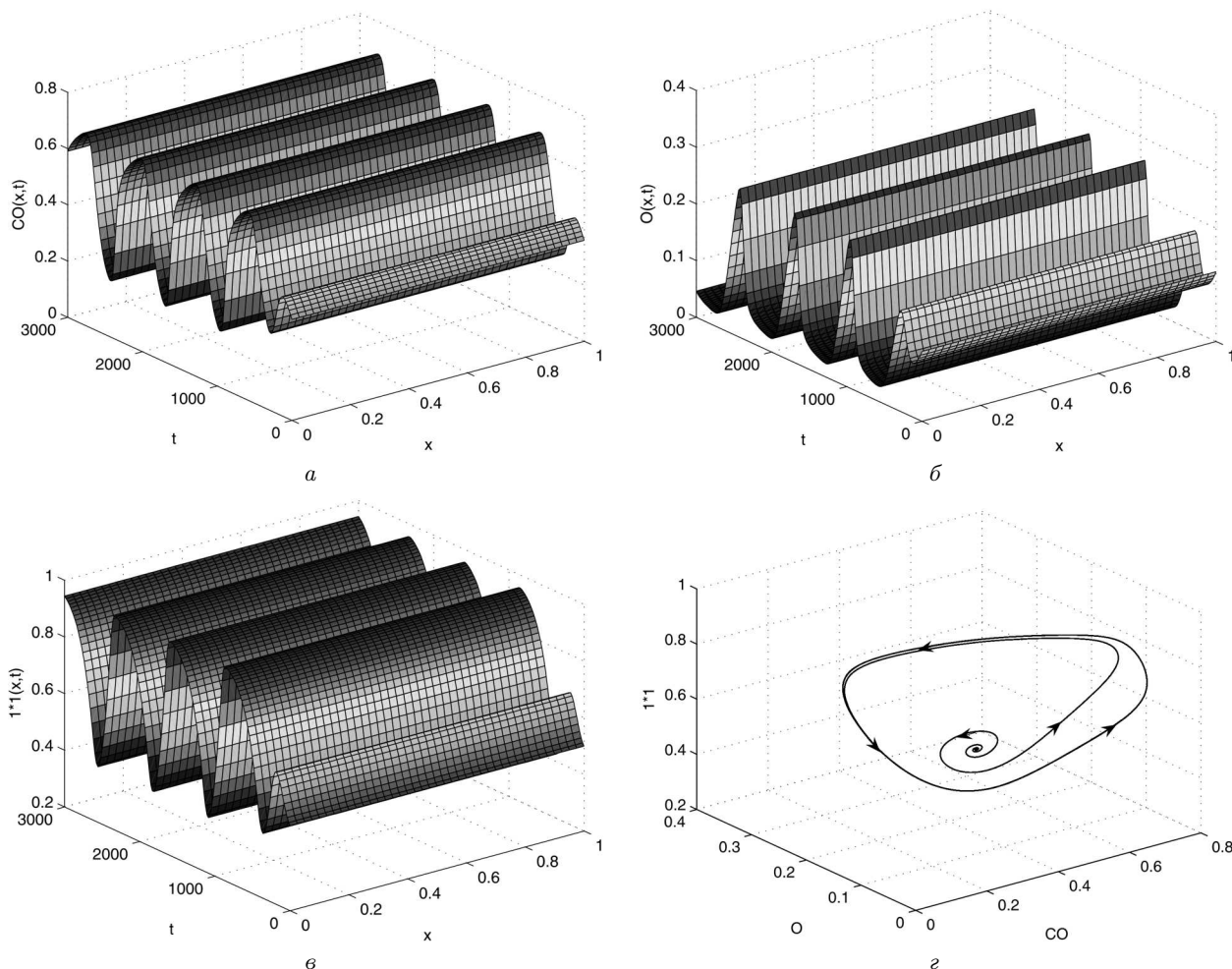


Рис. 5. Автоколивання покриттів θ_{CO} , θ_O та поверхневої геометрії $\theta_{1 \times 1}$ при тиску $\bar{p}_{CO} = 0,06$. Фазова траєкторія системи, що перебуває в автоколивному режимі, при тиску $\bar{p}_{CO} = 0,06$

них рівнянь хімічної кінетики для величин покриття $\theta_{CO}(t)$, $\theta_O(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{CO}}{dt} &= F_{CO}(\theta_{CO}, \theta_O) = \bar{p}_{CO}(1 - \theta_{CO}^3) - \\ &- \bar{d}\theta_{CO} - \theta_{CO}\theta_O, \\ \frac{d\theta_O}{dt} &= F_O(\theta_{CO}, \theta_O) = \\ &= \bar{p}_{O_2} \left(1 + \left[1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}}{\delta u}\right) \right]^{-1} \right) \times \\ &\times (1 - \theta_{CO} - \theta_O)^2 - \theta_{CO}\theta_O. \end{aligned} \quad (13)$$

В загальному випадку для системи двох автономних рівнянь $\dot{X}_1 = F^{(1)}(X_1, X_2)$, $\dot{X}_2 =$

$= F^{(2)}(X_1, X_2)$ стаціонарна точка, яка породжує граничний цикл, стає нестійкою при умові $\text{Re } \Phi < 0$, де $\text{Re } \Phi$ – дійсна частина показника Флоке. В результаті умова виникнення граничного циклу записується у вигляді [16]:

$$\text{Re } \Phi = \frac{1}{8} \left(F_{111}^{(1)} + F_{122}^{(1)} \right) + \left(F_{222}^{(2)} + F_{112}^{(2)} \right) < 0, \quad (14)$$

де $F_{\alpha\beta\gamma}^{(\delta)} \equiv \left. \frac{\partial^3 F^{(\delta)}}{\partial X_\alpha \partial X_\beta \partial X_\gamma} \right|_{\mathbf{X}=\mathbf{X}^s}$ для $\alpha, \beta, \gamma; \delta = 1, 2$.

У нашому випадку внески від $F_{CO}(\theta_{CO}, \theta_O)$ (типу $F_{111}^{(1)}$) можуть виникати, якщо $F_{CO}(\theta_{CO}, \theta_O)$ буде містити нелінійність третього (чи вищого) порядку. Внески від $F_O(\theta_{CO}, \theta_O)$ (типу $F_{112}^{(2)}$) з'являються

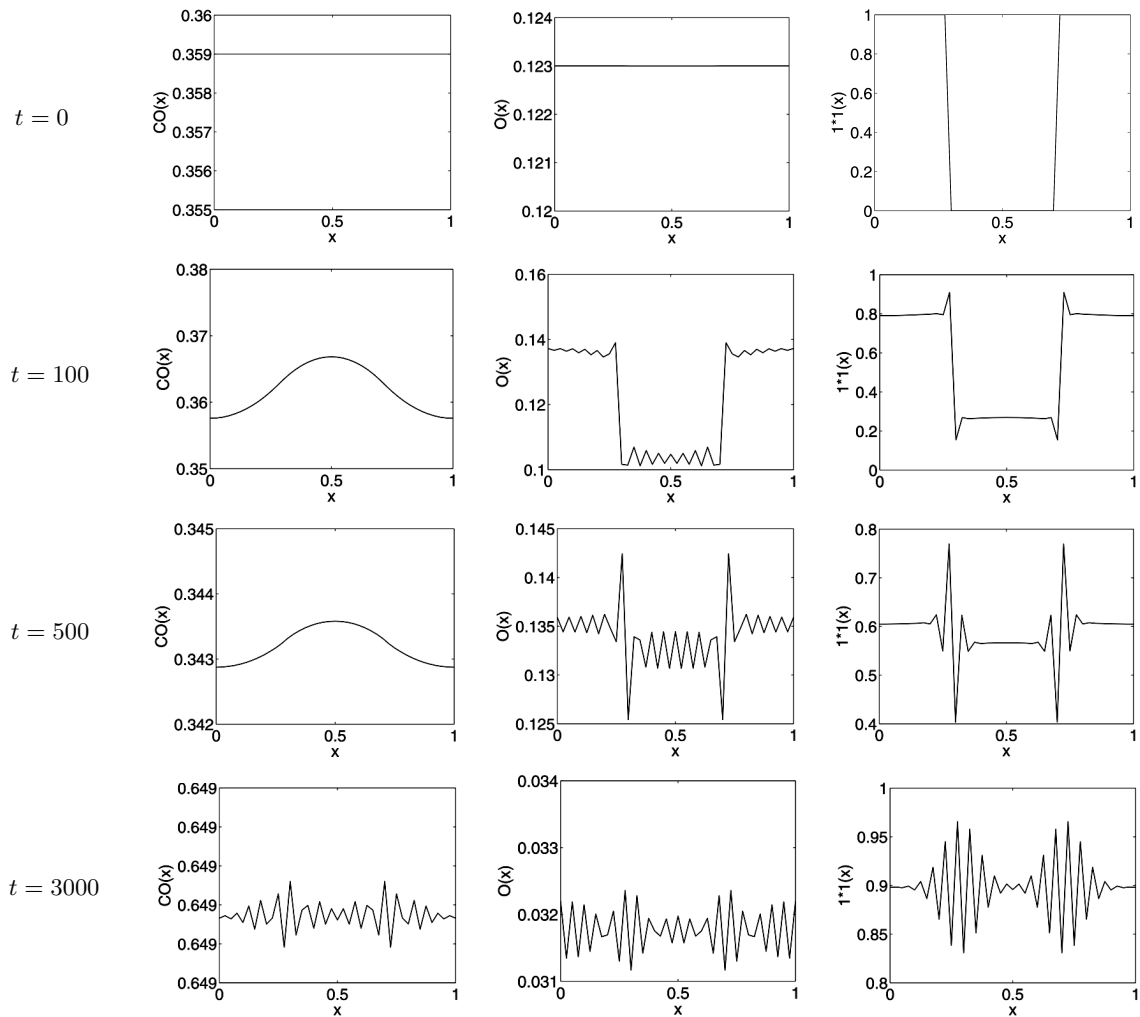


Рис. 6. Часова еволюція просторових розподілів покриттів θ_{CO} , θ_O та поверхневої геометрії $\theta_{1 \times 1}$

за рахунок нелінійної залежності $\theta_{1 \times 1} = f(\theta_{CO})$. Для системи рівнянь (13) умова виникнення граничного циклу матиме вигляд:

$$\begin{aligned}
 & -3\bar{p}_{CO} + \frac{\bar{p}_{O_2}}{\delta u} \frac{\exp\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}^s}{\delta u}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}^s}{\delta u}\right)\right)^2} \times \\
 & \times \left(-\frac{1}{\delta u} \tanh\left(\frac{u_0 - \theta_{CO}^s}{2\delta u}\right) (1 - \theta_{CO}^s - \theta_O^s) + 2\right) < 0.
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

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

число. Для системи, що розглядається, період коливань є

$$\begin{aligned}
 T = \pi \left(\sqrt{\frac{q^2(k_0)}{4} + |D(k_0)|} \times \right. \\
 \left. \times \cos\left(\frac{1}{3} \arctg \frac{2\sqrt{|D(k_0)|}}{q(k_0)}\right) \times \sin \frac{2\pi}{3} \right)^{-1}.
 \end{aligned}$$

Автоколивання покриттів θ_{CO} , θ_O та поверхневої геометрії $\theta_{1 \times 1}$, а також відповідна фазова траєкторія системи зображені на рис. 5. Як бачимо, фазова траєкторія накручується на замкнуту криву – граничний цикл, тобто середні величини покриття адсорбату та частки поверхні 1×1 зазнають періодичних коливань, що є результатом біфуркації Хопфа.

3.2. Неоднорідна поверхня

Для дослідження неоднорідностей на поверхні розглянемо в одновимірному випадку поверхню Pt(110) з розміром $L_x = 1$ мкм з різними поверхневими фазами – реконструйованою фазою 1×2 по центру та нереконструйованою фазою 1×1 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 динамічною змінною $\theta_{1 \times 1}$ [7]:

$$\theta_{1 \times 1}(x, t = 0) = \begin{cases} 1, & x < 0,3 \text{ та } x > 0,7, \\ 0, & 0,3 < x < 0,7. \end{cases} \quad (16)$$

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 1×2 знаходиться всередині нереконструйованої фази 1×1 , градієнт покриття поверхні поблизу розділу фаз $1 \times 2 / 1 \times 1$ призводить до переходу в неоднорідний стан. На рис. 6 наведено часову еволюцію просторових розподілів покриттів θ_{CO} , θ_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 θ_{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 рис. 7 зображено автоколильний режим системи при тиску $\bar{p}_{CO} = 0,06$, наведені у вигляді контурного графіка

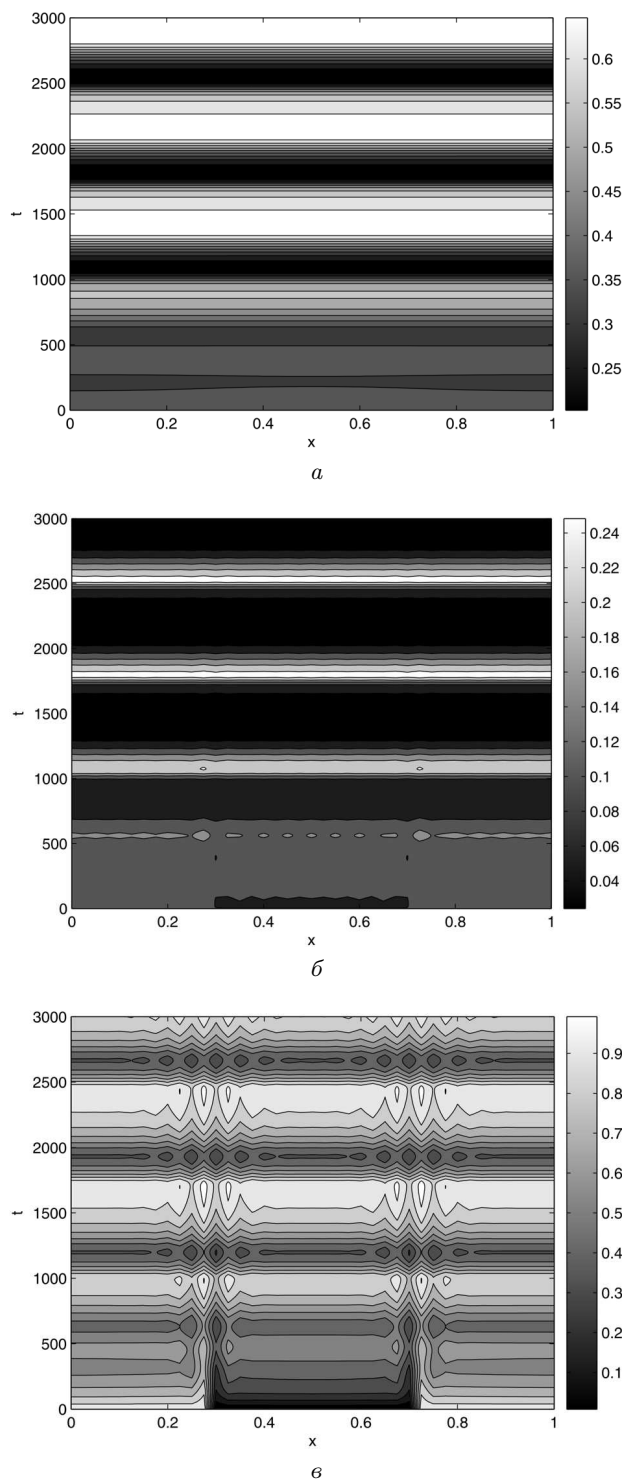


Рис. 7. Автоколивання величин покриття θ_{CO} , θ_O та $\theta_{1 \times 1}$ при тиску $\bar{p}_{CO} = 0,06$, наведені у вигляді контурного графіка

$\bar{p}_{CO} = 0,06$ у вигляді контурного графіка. Автоколивання системи відображаються тут як зміна кольору (інтенсивності) їх фону. Бачимо виникнення просторово-часових структур, незначних для величини покриття θ_O та яскраво виражених для частки поверхні $\theta_{1 \times 1}$. Розподіл θ_{CO} є практично однорідним у просторі та незалежним від геометрії поверхні.

4. 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 біфуркації Хопфа у вузькій області фазової діаграми між двома 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 1×2 по центру зразка та нереконструйованою фазою 1×1 по краях. Виявлено просторово-часові структури, незначні для величини покриття θ_O та яскраво виражені для частки поверхні $\theta_{1 \times 1}$. Розподіл θ_{CO} є майже однорідним у просторі та незалежним від геометрії поверхні.

1. M. Bar, S. Nettesheim, H.H. Rotermund, M. Eiswirth, and G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **74**, 1246 (1995).
2. K.C. Rose, D. Battogtokh, A. Mikhailov, R. Imbihl, W. Engel, and A.M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. **76**, 3582 (1996).
3. A. von Oertzen, H.H. Rotermund, A.S. Mikhailov, and G. Ertl, J. Phys. Chem. B **104**, 3155 (2000).
4. V.V. Gorodetskii and W. Drachsel, Appl. Cat. A **188**, 267 (1999).
5. A.M. Zhabotinsky and A.N. Zaikin, Nature **255**, 535 (1970).
6. В.К. Ванар, Успехи физических наук **174**, 991 (2004).
7. N. Pavlenko, Phys. Rev. E **77**, 026203 (2008).
8. R.B. Hoyle, A.T. Anghel, M.R.E. Proctor, and D.A. King, Phys. Rev. Lett. **98**, 226102 (2007).
9. J. Verdasca, P. Borckmans, and G. Dewel, Phys. Rev. E **64**, 055202 (2001).
10. H. Levine and X. Zou, Phys. Rev. E **48**, 50 (1992).
11. О.І. Гічан, Л.Б. Лерман, Л.Г. Гречко, Ю.П. Складів, Вісник Київського університету. Серія фіз.-мат. науки **1**, 311 (2005).

12. I.S. Bzovska and I.M. Mryglod, Condens. Matter Phys. **13**, 34801 (2010).
13. M. Bertram and A.S. Mikhailov, Phys. Rev. E **67**, 036207 (2003).
14. О.І. Гічан, Л.Г. Гречко, Вісник Київського університету. Серія фіз.-мат. науки **4**, 311 (2007).
15. В. Эбелинг, *Образование структур при необратимых процессах: Введение в теорию диссипативных структур* (Институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск, 2004).
16. А.И. Олемской, И.А. Шуда, *Статистическая теория самоорганизованных сложных систем* (СумГУ, Сумы, 2010).
17. I.S. Bzovska, I.M. Mryglod, Препринт НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-12-14U (2012).

Одержано 22.05.15

I.S. Bzovska, I.M. Mryglod

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СТРУКТУРЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Резюме

Работа посвящена исследованию механизма возникновения поверхностных пространственно-временных структур при протекании каталитической реакции окисления монооксида углерода на поверхности Pt(110), которая может содержать структурно разные участки, образующиеся при CO-индуцированном переходе от реконструированной 1×2 фазы к объемной 1×1 фазе. Анализ неустойчивостей во времени и пространстве системы проведен на основе методов линейной теории устойчивости и численного моделирования. Показано, что на неоднородной поверхности при определенных параметрах в системе возникают пространственно-временные поверхностные структуры для покрытия кислородом и доли поверхности структуры 1×1 . Распределение покрытия монооксидом углерода почти однородное в пространстве и независимое от геометрии поверхности.

I.S. Bzovska, I.M. Mryglod

SURFACE PATTERNS IN CATALYTIC CARBON MONOXIDE OXIDATION REACTION

Summary

The mechanism of spatio-temporal pattern formation at the catalytic oxidation of carbon monoxide on the Pt(110) surface has been studied. The surface may contain structurally different areas, which are formed in the course of the CO-induced transition from the reconstructed 1×2 phase to the 1×1 (bulk) one. Temporal and spatial instabilities in the system are analyzed, by using the methods of the linear theory of stability and numerical simulations. Fragments of spatio-temporal structures of the oxygen coverage together with fragments of the surface 1×1 structure are shown to emerge on the inhomogeneous surface at certain system parameters. The distribution of the carbon monoxide coverage is found to be almost homogeneous in space and independent of the surface geometry.