

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЕБАНИЙ В СТОХАСТИЧЕСКОЙ И ДЕТЕРМИНИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЯХ ОДНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ*

1. Введение

Реакция окисления СО на металлах платиновой группы является одной из наиболее интенсивно изучаемых реакций гетерогенного катализа, демонстрирующих колебательную кинетику. Около трех десятилетий назад было установлено, что в основе механизма каталитического окисления СО лежит кинетическая схема Ленгмюра-Хиншельвуда, состоящая из трех элементарных стадий – адсорбции реагентов из газовой фазы и реакции в адсорбционном слое [1]. Последующие экспериментальные исследования показали, что автоколебания скорости рассматриваемой реакции обусловлены более сложными процессами. В зависимости от типа катализатора и условий проведения лабораторного эксперимента колебания могут сопровождаться наведенной адсорбтом перестройкой поверхности катализатора [2-5], проникновением кислорода в приповерхностные и объемные слои металла [6-11] и иными нетривиальными явлениями.

К настоящему времени получены многочисленные экспериментальные доказательства того, что колебания скорости реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ на гранях монокристаллов палладия, Pd-цеолитных катализаторах и других металлах платиновой группы связаны со способностью каталитической поверхности окисляться и восстанавливаться в ходе реакции. Впервые механизм окисления-восстановления поверхности катализатора был предложен J.E. Turner, B.C. Sales, M.V. Maple [9-10] для объяснения колебаний, наблюдаемых на платиновой проволоке. В работе [11] была построена трехкомпонентная детерминистическая модель реакции окисления СО (TSM - модель), соответствующая данному механизму.

Впоследствии были разработаны и другие детерминистические модели, описывающие колебательную динамику реакции окисления СО [11-14]. Как правило, их основу составляют системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). Детерминистические модели данного класса являются точечными и, строго говоря, не могут быть использованы для моделирования эволюции реакционных систем малого объема, в которых существенны флуктуации концентраций адсорбированных ве-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 00-01-00587)

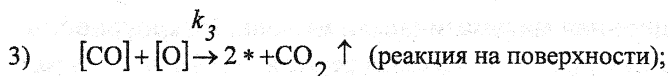
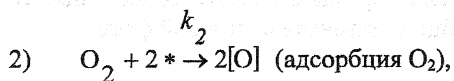
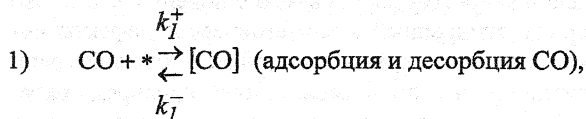
щевств. К таким системам относятся реакции на острие иглы, на нанокластерах активного компонента, встроенных в пористые носители, и других сложных катализаторах. Для описания колебательной динамики отдельных реакционных систем малого объема и их взаимодействия в составе дисперсионных катализаторов с относительно высокой удельной поверхностью наиболее перспективны имитационные модели, использующие метод Монте-Карло [15-18]. В основе стохастического описания лежит детальная информация об элементарных стадиях реакции. Между тем уравнения, традиционно используемые для описания колебаний скорости реакции окисления CO, нередко носят феноменологический характер и не допускают адекватной микроскопической интерпретации. Это затрудняет сопоставление численных результатов, полученных в рамках детерминистического и стохастического подходов к моделированию.

В настоящей работе на основе единой кинетической схемы, используемой в модели TSM, построены согласованные математические модели микро- и макроуровня. В первом случае моделирование проводится с использованием динамического метода Монте-Карло [19]. Модель макроуровня представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, полученных в приближении идеального адсорбционного слоя [20,21]. Несмотря на единую физико-химическую постановку, разработанные модели могут описывать качественно различную динамику исследуемой реакционной системы. В то время как имитационная модель в широком диапазоне изменения давления CO допускает существование колебаний, детерминистическая модель имеет множественность стационарных состояний и демонстрирует гистерезис.

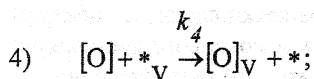
Детальный качественный анализ результатов моделирования снял это кажущееся противоречие. В работе показано, что колебательная динамика реакционной системы при моделировании на микроуровне обусловлена флуктуациями концентраций в адсорбционном слое и чувствительностью к малым возмущениям, или возбудимостью среды. Известно, что в возбудимой среде в пространственно распределенной детерминистической модели (мезоуровень) при наличии диффузии возможно возникновение уединенных бегущих импульсов (в одномерном случае), спиральных волн (в двумерном случае) или пространственно-временного хаоса. Несмотря на то, что пространственно однородная детерминистическая модель (макроуровень) не способна воспроизвести столь сложные явления самоорганизации, ее качественное исследование позволяет сделать определенные выводы о свойствах среды и, таким образом, предсказать поведение системы на мезо- и микроуровне.

2. Кинетическая схема

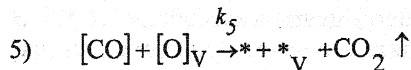
Процесс окисления CO на металлах платиновой группы, сопровождающийся окислением и восстановлением поверхностного слоя катализатора, включает реакцию по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда:



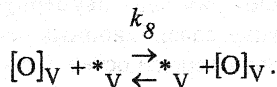
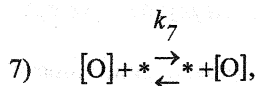
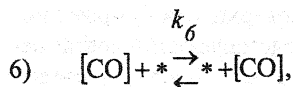
стадию образования приповерхностного кислорода (окисление каталитической поверхности):



реакцию с приповерхностным кислородом (восстановление поверхности катализатора):



и миграцию адсорбированных частиц по вакансионному механизму:



Здесь * – свободный адсорбционный центр на поверхности, [CO] и [O] – адсорбированные на поверхности молекула CO и атом кислорода,

соответственно, $*_V$ и $[O]_V$ - вакантное место и атом кислорода в приповерхностном слое.

Под образованием приповерхностного кислорода (стадия 4) мы будем понимать образование новой формы адсорбированного кислорода, обладающего более сильной энергетической связью с поверхностью. Это может быть атом кислорода, внедренный в геометрические дефекты поверхности либо проникший в приповерхностную область рыхлой грани монокристалла. Предполагается, что приповерхностный кислород сохраняет реакционную способность (стадия 5), однако существенно снижает активность катализатора при адсорбции реагентов из газовой фазы.

3. Имитационная математическая модель. Микроуровень

В основе математического описания реакции окисления CO в рамках кинетической схемы 1)-8) лежит модель многокомпонентного двумерного решеточного газа и предположение о марковском характере эволюции системы.

Как правило, для описания процессов окисления и восстановления каталитической поверхности вводятся две подрешетки активных центров на поверхности и в приповерхностном слое, между которыми происходит обмен атомами кислорода. Однако если допустить, что расположение адсорбционных центров на поверхности не отличается от расположения вакантных мест в приповерхностном слое, а приповерхностный кислород полностью блокирует ближайшие адсорбционные центры на поверхности, можно использовать единственную решетку центров адсорбции [16,17]. В этом случае каждый узел может находиться в одном из четырех состояний: он может быть свободным $*$, занятым адсорбированной молекулой монооксида углерода $[CO]$, адсорбированным на поверхности атомом кислорода $[O]$ или атомом кислорода в приповерхностном слое $[O]_V$. При этом подходе стадия окисления каталитической поверхности 4) может интерпретироваться как одноузельный процесс, представляющий собой переход адсорбированного кислорода из одной формы в другую, а стадия восстановления поверхности катализатора 5) является двухузельным процессом.

В данной работе в качестве математической модели поверхности катализатора и приповерхностного слоя рассмотрим одну двумерную регулярную решетку энергетически эквивалентных адсорбционных центров с квадратной элементарной ячейкой. Эволюция вероятностей состояний конечного фрагмента решетки, содержащего N узлов, с периодическими граничными условиями в марковском приближении описывается основным кинетическим уравнением:

$$d\bar{P}_{\bar{S}}/dt = \sum_{\bar{S}'} [\bar{P}_{\bar{S}'} \lambda(\bar{S}' \rightarrow \bar{S}) - \bar{P}_{\bar{S}} \lambda(\bar{S} \rightarrow \bar{S}')] \quad (1)$$

с начальными условиями $\bar{P}_{\bar{S}}(t_0) = \bar{P}_{\bar{S}}^0$. Здесь \bar{S} - состояние фрагмента решетки в момент t , определяемое числами заполнения s_i всех активных центров, $i = 1, 2, \dots, N$, $s_i \in \{*, [\text{CO}], [\text{O}], [\text{O}]_{\text{V}}\}$; $\bar{P}_{\bar{S}}(t)$ - безусловная вероятность состояния \bar{S} в момент t ; $\lambda(\bar{S}' \rightarrow \bar{S}, t)$ - интенсивность перехода системы из состояния \bar{S}' в состояние \bar{S} в момент t .

Интенсивность перехода определяется скоростями возможных поверхностных процессов, переводящих фрагмент из одного состояния в другое, и зависит от текущего состояния фрагмента решетки. В работе рассматриваются одно- и двухузельные процессы, происходящие на ближайших узлах. Их скорости вычисляются в соответствии с теорией переходного состояния [22] по формулам вида

$$k_{i,\alpha}(t) = \delta_{i,\alpha}(t, a) k_{\alpha}, \quad (2)$$

$$k_{ij,\beta}(t) = \delta_{ij,\beta}(t, a, b) k_{\beta}. \quad (3)$$

Здесь α, β - номера элементарных стадии, $\alpha, \beta \in \{1, \dots, 8\}$; $i, j \in \{1, \dots, N\}$ - номера ближайших узлов решетки; $\delta_{i,\alpha}(t, a) = \mathbf{P}(s_i = a)$,

$\delta_{ij,\beta}(t, a, b) = \mathbf{P}(s_i = a, s_j = b) + \mathbf{P}(s_i = b, s_j = a / a \neq b)$, t - время [сек], a (a и b) - реагент (реагенты) элементарной стадии номер α (β); k_{α} , k_{β} [1/сек] - константы скоростей элементарных стадий.

Имитационное моделирование эволюции выделенного фрагмента решетки осуществляется с использованием динамического алгоритма Монте-Карло с переменным шагом по времени. Имитационная модель описывает динамику системы на микроуровне.

4. Детерминистическая математическая модель. Макроуровень

Детерминистическая модель реакции $\text{CO} + \text{O}_2$, протекающей в соответствии с кинетической схемой 1)-8), получена в приближении идеального адсорбционного слоя. Изменение концентраций $[\text{CO}]$, $[\text{O}]$ и $[\text{O}]_{\text{V}}$ описывается системой трех ОДУ:

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = k_1^+(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_1^-\theta_1 - 4k_3\theta_1\theta_2 - 4k_5\theta_1\theta_3, \\ \frac{d\theta_2}{dt} = 4k_2(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)^2 - 4k_3\theta_1\theta_2 - k_4\theta_2, \\ \frac{d\theta_3}{dt} = k_4\theta_2 - 4k_5\theta_1\theta_3 \end{cases} \quad (4)$$

с начальными условиями

$$\theta_i(0) = \theta_i^0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (5)$$

Здесь $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$ [ML] – поверхностные концентрации [CO], [O] и кислорода в приповерхностном слое [O]_V, $0 \leq \theta_i \leq 1$, $i = 1, 2, 3$; $0 \leq \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 \leq 1$.

Отметим, что система ОДУ (4) имеет точную микроскопическую интерпретацию и отличается от математической модели, приведенной в работе В.С.Салес, J.E.Turner и М.В.Мэпл [11], выражением для скорости окисления поверхности катализатора (стадия 4). Расчеты показали, что эти различия не приводят к качественным или значительным количественным расхождениям результатов.

5. Результаты и обсуждение

Целью настоящей работы является изучение механизмов колебаний скорости реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ на катализаторах платиновой группы, наблюдаемых при имитационном моделировании, и сопоставление динамических особенностей поведения реакционной системы на микро- и макроуровне.

Исследование колебательной динамики реакции окисления CO в рамках кинетической схемы 1)-8) методами Монте-Карло проводится уже более десяти лет. До настоящего времени основные усилия исследователей были направлены не на анализ поведения системы в зависимости от значений параметров модели, а на поиск областей существования колебаний скорости реакции в пространстве параметров. Поскольку целью настоящей работы является выяснение вопросов качественного, принципиального характера, мы использовали наборы значений параметров из работ [16,17], отражающие основные экспериментально наблюдаемые закономерности протекания исследуемой реакции (таблица 1).

Таблица 1. Параметры скоростей элементарных стадий, [1/сек]

№	$k_1^+ = P_{CO} \bar{k}_1^+$		k_1^-	$k_2 = P_{O_2} \bar{k}_2$	k_3	k_4	k_5
	P_{CO} [Торр]	$\bar{k}_1^+, \left[\frac{1}{\text{Торр} \cdot \text{сек}} \right]$					
1	$0.9 \cdot 10^{-7}$	10^7	0.002	2.0	$10^2 + 10^5$	0.0003	0.0002
2	10^{-7}	10^7	0.2	2.0	10^5	0.03	0.02

При постоянной температуре $T \approx 500\text{K}$, характерной для проведения реакции окисления СО на катализаторах платиновой группы, реакция [СО] с поверхностным кислородом [О] (стадия 3) протекает значительно быстрее остальных процессов (за исключением миграции), окисление и восстановление поверхности (стадии 4) и 5), соответственно – медленные процессы, адсорбция кислорода (стадия 2) на чистую поверхность происходит быстрее адсорбции СО.

Значения параметров миграции (стадии 6-8) будут указаны ниже.

5.1. Механизмы колебаний в неподвижном адсорбционном слое.

Воспользуемся значениями параметров скоростей элементарных стадий 1)-5) из первого набора, приведенного в верхней строке таблицы 1. Рассмотрим фрагмент решетки небольшого объема ($N = 20 \times 20$ узлов). При этих условиях колебания скорости реакции окисления СО и концентраций адсорбатов при имитационном моделировании возникают в адсорбционном слое, состоящем из неподвижных частиц.

Характерный вид концентрационных колебаний и колебаний скорости реакции по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда в неподвижном адсорбционном слое представлен на рис.1. Через $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ обозначены концентрации [СО], [О] и [О]_v, равные отношению числа адсорбированных частиц данного вида к числу активных центров на поверхности катализатора; R_3 - скорость реакции в адсорбционном слое, равная числу актов реакции, происходящих в среднем на одном активном центре в единицу времени.

Из рис.1 видно, что большую часть времени поверхность покрыта в основном адсорбированными молекулами СО. Колебания представляют собой внезапные переходы системы из состояния с преимущественным покрытием [СО] в состояние с преимущественным покрытием кислородом и обратно.

дом и обратно.

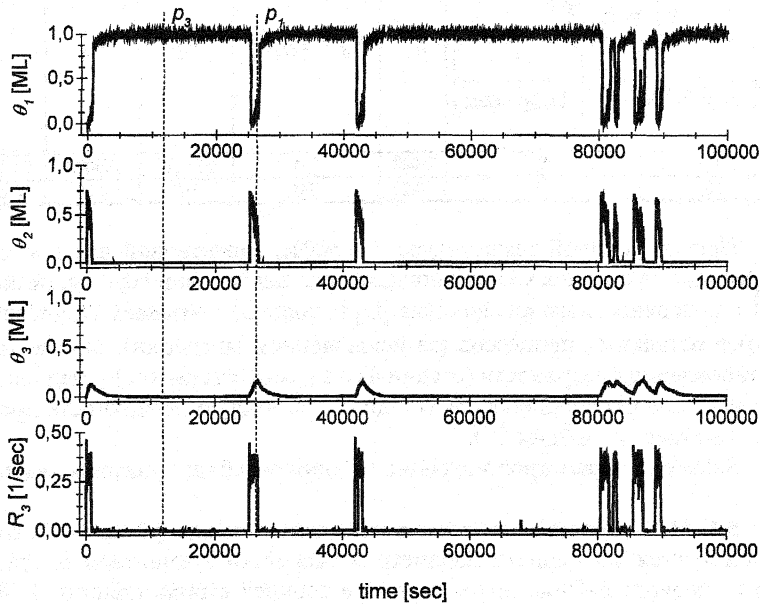


Рис.1. Результаты моделирования методом Монте-Карло; $N = 20 \times 20$; $\theta_i(0) = 0$, $i = 1, 2, 3$; первый набор значений параметров, $k_3 = 100$, $k_6 = k_7 = k_8 = 0$, $P_{CO} = 0.9 \cdot 10^{-7}$

Изучение динамики пространственного распределения адсорбированных частиц показало (рис.2), что переход из состояния с преимущественным покрытием [CO] в состояние с преимущественным покрытием атомами кислорода имеет вид кислородной волны, случайно зарождающейся в одном месте поверхности (для небольшой решетки адсорбционных центров) и постепенно распространяющейся по всей поверхности (рис.2с-d). Парадоксально, но кислородная волна распространяется не за счет миграции, а благодаря ее отсутствию. Случайно возникший достаточно большой островок новой фазы с преимущественным покрытием кислородом окружается «буфером» из свободных мест, появляющимся в результате быстрой реакции [O] с [CO]. На пары соседних активных центров, освободившихся в результате реакции на границе новой фазы, диссоциативно адсорбируется молекула кислорода, поскольку скорость ад-

сорбции кислорода на свободные близлежащие центры выше скорости адсорбции CO. Адсорбированные атомы [O] реагируют с ближайшими молекулами [CO], смещая буферную зону и раздвигая границы новой фазы вплоть до полного исчезновения старой, характеризующейся преимущественным покрытием [CO]. Атомы кислорода внутри островка новой фазы, удаленные от [CO], частично переходят в приповерхностный слой. По мере заполнения приповерхностного слоя кислородом возрастает вероятность появления фрагментов исчезнувшей фазы. Наиболее стабильны молекулы и островки [CO], расположенные вблизи окисленных активных центров $[O]_V$. С одной стороны, приповерхностный кислород препятствует адсорбции молекулы кислорода из газовой фазы и последующей реакции с [CO]. С другой стороны, реакция [CO] с приповерхностным кислородом (стадия 5) протекает значительно медленнее реакции [CO] с кислородом на поверхности (стадия 3). Драматизм ситуации проявляется в том, что приповерхностный кислород, инициирующий на первых порах зарождение фрагментов фазы с преимущественным покрытием [CO], затем полностью ею уничтожается (стадия 5), и цикл замыкается.

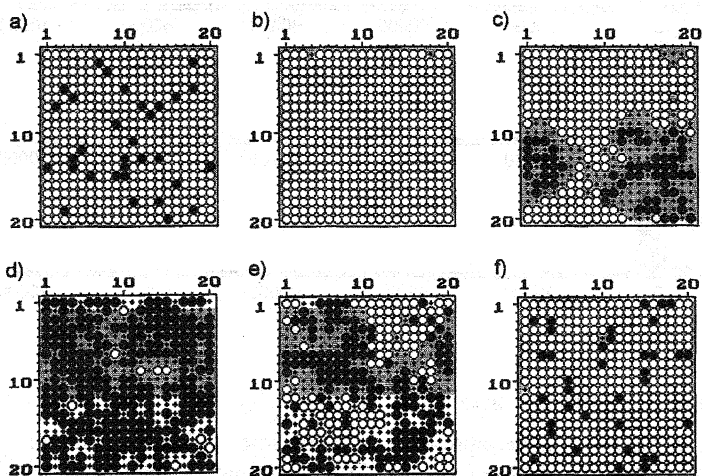


Рис.2. Мгновенные снимки микросостояния фрагмента решетки ($N = 20 \times 20$); $\theta_i(0) = 0$, $i = 1, 2, 3$; первый набор значений параметров, $k_3 = 100$, $k_6 = k_7 = k_8 = 0$, $P_{CO} = 0.9 \cdot 10^{-7}$: а) $t = 2000$ сек, б) 12500, в) 25100, д) 25200, е) 26500, ф) 27000. Условные обозначения: + - свободный адсорбционный центр, o - [CO], •• - [O], • - $[O]_V$

Численные исследования показали, что учет подвижности адсорбированных частиц может привести к качественному изменению поведения системы: исчезновению колебаний и выходу на стационар с большим покрытием [CO] (рис.3). Таким образом, колебания скорости реакции окисления CO в неподвижном адсорбционном слое имеют механизм, принципиально отличающийся от хорошо известного сценария, в котором быстрая миграция обеспечивает синхронизацию колебаний на отдельных подобластях поверхности, выступающих в роли локальных осцилляторов [23].

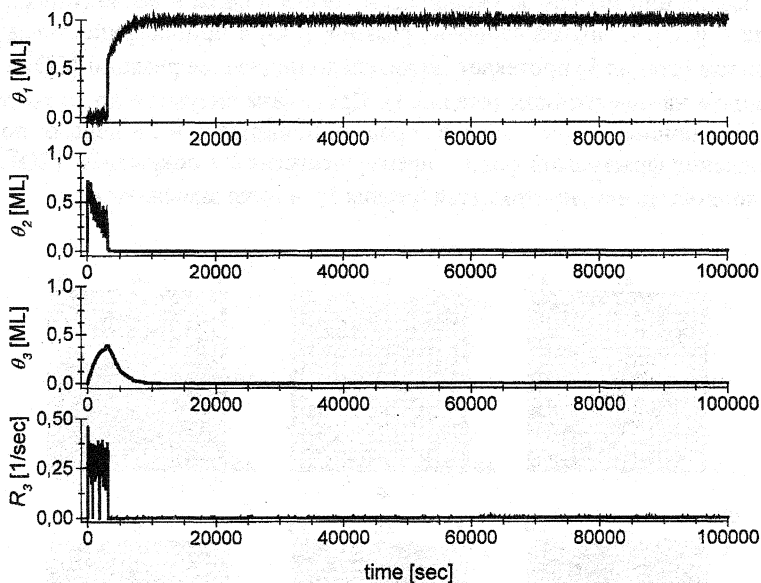


Рис.3. Динамика изменения $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$, $R_3(t)$ (результаты моделирования методом Монте-Карло); $N = 20 \times 20$; $\theta_i(0) = 0$, $i = 1, 2, 3$; первый набор значений параметров, $k_3 = 100$, $k_6 = 10^5$, $k_7 = k_8 = 0$, $P_{CO} = 0.9 \cdot 10^{-7}$

Изучим зависимость поведения реакционной системы от давления CO. Исследования показали, что стохастическая модель имеет широкую область колебаний, соответствующих описанному механизму. Результаты изображены на рис.4 непрерывными линиями.

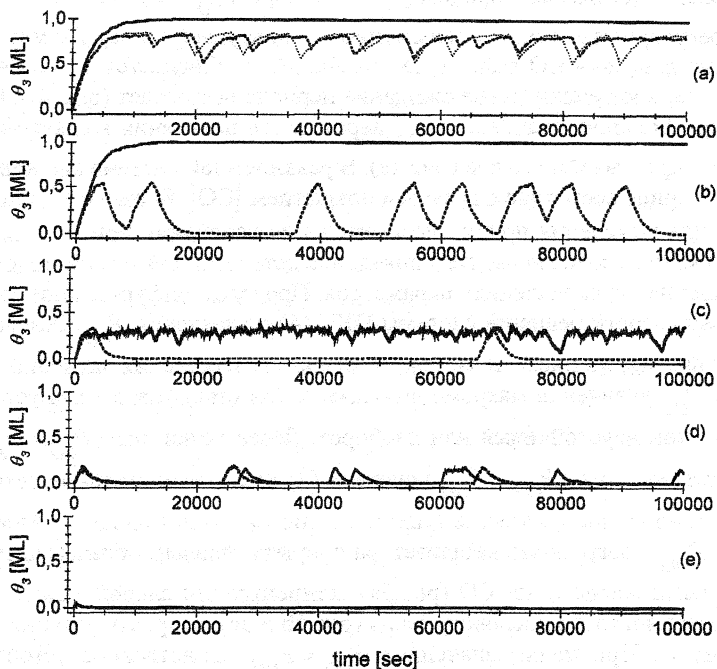


Рис.4. Динамика изменения $\theta_3(t)$ в зависимости от значения P_{CO} (результаты моделирования методом Монте-Карло); $N=20 \times 20$; $\theta_i(0) = 0$, $i = 1, 2, 3$; первый набор значений параметров, $k_3 = 100$; сплошной линией изображены расчеты при $k_6 = k_7 = k_8 = 0$: а) $P_{CO} = 0.11 \cdot 10^{-7}$, $k_6 = k_7 = k_8 = 5$ (пунктирная линия), $k_6 = k_7 = k_8 = 10$ (точечная линия); б) $0.4 \cdot 10^{-7}$, $k_6 = k_7 = k_8 = 2$ (пунктирная линия); в) $0.7 \cdot 10^{-7}$, $k_6 = k_7 = k_8 = 1$ (пунктирная линия); д) $0.9 \cdot 10^{-7}$, $k_6 = k_7 = k_8 = 0.5$ (пунктирная линия); е) $1.1 \cdot 10^{-7}$

При низких значениях парциального давления СО в газовой фазе происходит полное необратимое отравление поверхности катализатора

приповерхностным кислородом (рис.4а,б). При $P_{CO} = 0.7 \cdot 10^{-7}$ появляются нерегулярные колебания переменной амплитуды (рис.4с). По мере увеличения давления СО амплитуда колебаний приближается к постоянной величине, а математическое ожидание периода возрастает (рис.4д). Наконец, при больших значениях P_{CO} вероятность появления колебаний становится чрезвычайно малой (рис.4е). В реакционной системе наблюдается стационарное состояние с высоким покрытием [СО], близким к единице.

Для выяснения причин возникновения колебаний при моделировании на микроуровне исследуем поведение детерминистической модели (4) при аналогичных значениях параметров. Проведем бифуркационный анализ зависимости решений системы ОДУ (4) от давления P_{CO} . Результаты представлены на рис.5. В широком диапазоне изменения значений параметра P_{CO} уравнения макромодели имеют три стационара - два устойчивых и один неустойчивый или наоборот. Левее точки $sn1$ ($P_{CO} < P_{sn1}$) и правее точки $sn2$ ($P_{CO} > P_{sn2}$) система (4) имеет единственное устойчивое стационарное состояние (сплошная линия). При больших значениях $P_{CO} > P_{sn2}$ поверхность катализатора покрыта главным образом адсорбированными молекулами СО (рис.5а); концентрации адсорбированного и приповерхностного кислорода малы (рис.5б и 5с); скорость реакции близка к нулю. При малых значениях $P_{CO} < P_{sn1}$ единственное устойчивое стационарное состояние характеризуется низким покрытием молекулами СО и высокой концентрацией приповерхностного кислорода; скорость реакции мала.

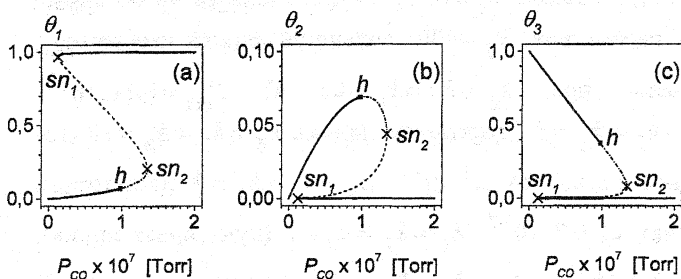


Рис.5. Зависимости решений системы ОДУ (4) θ_1 (а), θ_2 (б), θ_3 (с) от парциального давления СО; первый набор значений параметров, $k_3 = 100$

На ветви с низким заполнением CO и высокой скоростью реакции расположена точка сверхкритической бифуркации Хопфа, обозначенная символом h . Однако о существовании колебаний можно говорить только теоретически. Они имеют место в малой окрестности точки бифуркации, прекращая свое существование на петле сепаратрисы седла.

Между точками $sn1$ и $sn2$ существует три стационарных состояния. Левее точки h система (4) имеет два устойчивых состояния и одно неустойчивое, типа седла (пунктирная линия). Правее точки h устойчивым является единственное состояние с высоким покрытием CO, два остальных неустойчивы.

Итак, несмотря на точную микроскопическую трактовку детерминистическая модель (4) демонстрирует качественно иное поведение. В ней не наблюдаются колебания, но есть область бистабильности. Почему же в стохастической модели наблюдаются колебания и отсутствует гистерезис? Какова природа этих колебаний? Ответы на эти вопросы дает более тщательное исследование макроскопической модели (4).

Сопоставим рис.1 и рис.5. Колебания скоростей элементарных стадий и концентраций адсорбированных частиц при имитационном моделировании представляют собой последовательные переходы системы из одного устойчивого стационарного состояния макромодели или близкого к нему состояния в другое. Устойчивый стационар, характеризующийся преимущественным покрытием поверхности адсорбированными частицами CO, является в имитационной модели более предпочтительным, в нем система проводит большую часть времени. Переход в состояние, близкое ко второму стационару макромодели с низкой концентрацией [CO] и высокой концентрацией приповерхностного кислорода, происходит нерегулярно, в случайные моменты времени. Достигнув второго стационара, система сразу возвращается к первому.

Построим изоклины и траектории системы ОДУ (4) в фазовом пространстве для некоторого значения P_{CO} . На рис.6а,б представлены проекции фазового портрета системы на плоскость (θ_1, θ_3) и на плоскость (θ_2, θ_3) при $P_{CO} = 0.9 \cdot 10^{-7}$. Нульклина первых двух уравнений состоит из трех ветвей; ветви (i_1 и i_2) образуют одну линию, а ветвь i_3 – другую. Ветви i_3 и i_1 устойчивы, и к ним притягиваются траектории, а ветвь i_2 неустойчива. Точками обозначены изоклины третьего уравнения. Они пересекают изоклины i_3 , i_1 и i_2 в стационарных точках p_3 , p_1 и p_2 . Устойчивый стационар p_1 с низким покрытием [CO] и высоким значением концентрации приповерхностного кислорода расположен вблизи точки поворота нульклина, в которой сливаются устойчивая и неустойчивые

ветви. Область притяжения его по некоторым направлениям очень мала. Из рис.6 хорошо видно, что в малой окрестности стационара p_1 проходят траектории, которые от него удаляются. Незначительное увеличение концентрации $[CO]$ или $[O]_V$ выводит систему из области притяжения стационара p_1 и приводит в другое устойчивое состояние p_3 с высоким покрытием $[CO]$. Чтобы вернуть систему в состояние p_1 , нужно увеличить концентрацию поверхностного кислорода θ_2 и заметно снизить концентрацию $[CO]$, «перешагнув» через неустойчивую ветвь i_2 (рис.6а,б). В этом случае траектории будут притягиваться к устойчивой ветви i_1 и далее идти вдоль этой изоклины вплоть до точки p_1 .

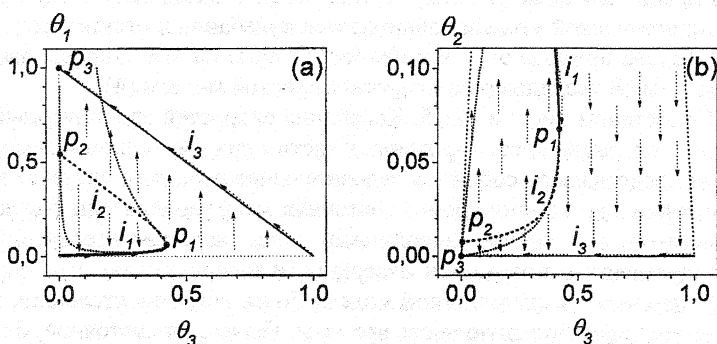


Рис.6. Изоклины и траектории системы ОДУ (4) в фазовом пространстве; первый набор значений параметров, $k_3 = 100$, $P_{CO} = 0.9 \cdot 10^{-7}$

Нетрудно предсказать поведение такой системы при наличии флуктуаций. Вернемся к рисункам 1 и 2. Действительно, малые флуктуации концентраций адсорбированных частиц не позволяют системе задерживаться в состоянии p_1 с низкой концентрацией $[CO]$ и высокой концентрацией $[O]_V$. Новое состояние, соответствующее стационару p_3 с высоким покрытием $[CO]$, зарождается во многих местах поверхности одновременно в виде локальных островков, состоящих из адсорбированных молекул CO (рис.2е). С другой стороны, для перехода системы из состояния с преимущественным покрытием $[CO]$ (рис.2а) в состояние с преимущественным покрытием кислородом (рис.2д) необходимы существенно большие флуктуации концентраций в адсорбционном слое. Вероятно

ность их появления сравнительно мала, и система большую часть времени проводит в состоянии p_3 . Новая фаза распространяется в виде кислородной волны по всей поверхности (рис.2с-d).

Заметим, что устойчивость стационара p_1 макромодели, соответствующего максимальной концентрации приповерхностного кислорода, не является необходимым условием появления колебаний при имитационном моделировании. Колебания наблюдаются также и в некоторой окрестности точки h , где существует одно устойчивое и два неустойчивых стационарных состояния. Это объясняется тем, что фазовый портрет системы ОДУ (4) при переходе через бифуркационное значение P_h претерпевает лишь локальные изменения в окрестности стационара p_1 , несущественные для механизма колебаний в имитационной модели. Распределение направлений векторного поля остается прежним: существуют траектории, которые удаляются от стационара p_3 и приближаются вдоль устойчивой изоклины i_1 к точке p_1 , поворачивают, не доходя до нее, и направляются в сторону стационара p_3 (рис.6е,ф).

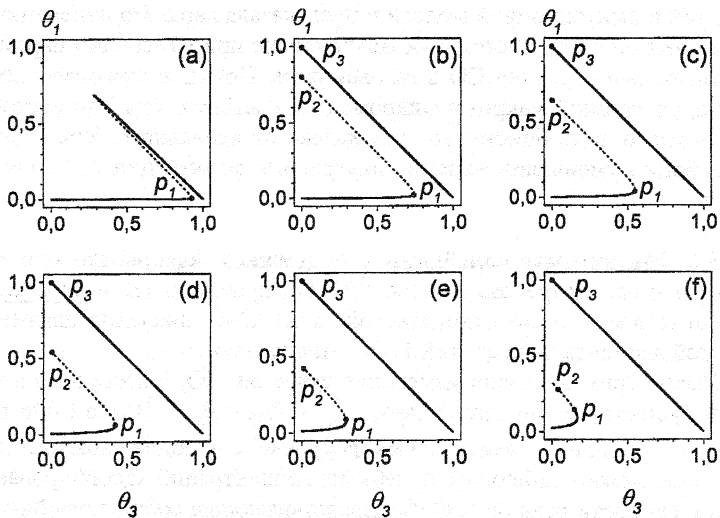


Рис.7. Изоклины и стационарные точки системы ОДУ (4) при разных значениях P_{CO} : а) $P_{CO} = 0.11 \cdot 10^{-7}$, б) $0.4 \cdot 10^{-7}$, в) $0.7 \cdot 10^{-7}$, д) $0.9 \cdot 10^{-7}$, е) $1.1 \cdot 10^{-7}$, ф) $1.3 \cdot 10^{-7}$; первый набор значений параметров, $k_3 = 100$

Изучим изменение фазовых портретов системы (4) при изменении параметра. На рис.7 изображены изоклины и стационарные точки на одной из фазовых плоскостей при разных значениях давления P_{CO} . Почти во всей области множественности фазовые портреты системы ОДУ (4) качественно не отличаются. С ростом давления P_{CO} увеличивается расстояние между стационарной точкой p_3 и неустойчивой изоклиной i_2 , которая разделяет области притяжения стационаров p_1 и p_3 (рис.7e,f). Это приводит к увеличению периода колебаний при имитационном моделировании (рис.4d, непрерывная линия), поскольку для выхода системы из состояния p_3 с высоким покрытием [CO] необходимы большие флуктуации концентраций. С другой стороны, при низких давлениях P_{CO} стационарное состояние p_1 соответствует очень высоким покрытиям приповерхностным кислородом (рис.7a,b); поверхность почти полностью окислена, свободных мест мало. В этом случае в имитационной модели (рис.4a-b, непрерывные линии) происходит полное необратимое окисление поверхности катализатора.

Таким образом, детерминистическая модель объяснила механизм колебаний в имитационной модели и предсказала характер изменения поведения реакционной системы на микроуровне при изменении параметра – парциального давления CO в газовой фазе. Причина качественных отличий предсказаний макро- и микромоделей состоит в том, что состояние неподвижного адсорбционного слоя далеко от идеального. Учет процессов миграции уменьшает влияние внутренних флуктуаций на эволюцию системы.

5.2. Механизмы колебаний в подвижном адсорбционном слое. Перейдем к рассмотрению реакции $CO+O_2$, протекающей в подвижном адсорбционном слое по кинетической схеме 1)-8). Значения параметров скоростей элементарных стадий 1)-5) оставим прежними.

Рассмотрим диапазон изменения давления CO, в котором в макромоделе существует три стационара, $P_{sn1} < P_{CO} < P_{sn2}$. Выше было показано, что в указанной области на микроуровне в неподвижном адсорбционном слое можно наблюдать колебания концентраций адсорбированных частиц и скорости реакции $CO+O_2$, представляющие собой случайные переходы системы из одного состояния равновесия макромоделей в другое. Область колебаний на микроуровне существенно уже области бистабильности макромоделей, несмотря на то, что фазовые портреты системы ОДУ (4) во всей области бистабильности качественно не отличаются. Количественные изменения фазовых портретов имеют две тенденции: с ростом P_{CO} область притяжения устойчивого стационара p_3 с высоким покры-

тием $[CO]$ увеличивается, а область притяжения стационара с высоким покрытием $[O]_V$ уменьшается. Таким образом, для возбуждения колебаний на микроуровне при малых значениях P_{CO} , близких к P_{sn1} , нужно снизить уровень флуктуаций в системе, что позволит увеличить время пребывания в области притяжения стационара p_3 . Для этого предположим, что адсорбированные частицы могут медленно мигрировать по поверхности. Результаты расчетов изображены на рис.4b-d пунктирными линиями. Учет медленной миграции привел к уменьшению вероятности отравления катализатора приповерхностным кислородом (рис.4b) и увеличению времени пребывания системы на стационаре p_3 (рис.4b-d). Наблюдаемые концентрационные колебания в малоподвижном адсорбционном слое по-прежнему представляют собой переходы из одного равновесного состояния макромодели в другое. Дальнейшее увеличение подвижности приводит к исчезновению колебаний, и состояние решеточной системы независимо от начальных данных приближается к устойчивому стационару p_3 макромодели с высокой концентрацией $[CO]$ и низкими концентрациями поверхностного и приповерхностного кислорода. Характерный пример такого поведения изображен на рис.3. Несмотря на то, что в начальный момент состояние реакционной системы есть не что иное как устойчивый стационар p_1 макромодели, характеризующийся низкой концентрацией $[CO]$, флуктуации перебрасывают ее в область притяжения стационара p_3 .

При больших значениях $P_{CO} > P_h$ вероятность появления колебаний независимо от значений констант миграции адсорбированных частиц чрезвычайно мала (рис.4е).

При $P_{CO} < P_{sn1}$ система ОДУ (4) имеет единственный устойчивый стационар p_1 . На микроуровне в неподвижном адсорбционном слое происходит полное необратимое окисление каталитической поверхности. Медленная миграция адсорбированных частиц способствует возникновению нерегулярных колебаний (рис.4а, пунктирная линия). Увеличение скорости миграции приводит к возрастанию амплитуды колебаний и стабилизации периода (рис.4а, точечная линия). Причины этого интересного явления заключаются в возбудимости среды в окрестности стационарного состояния p_1 .

Для наиболее полного исследования механизма колебаний в возбудимой среде будем использовать другой набор значений параметров (см. вторую строку таблицы 1). Характерные траектории решеточной системы малого объема в пространстве состояний на микроуровне приведены на рис.8. Колебания представляют собой отклонения от стационара p_1 макромодели с высоким покрытием приповерхностным кислородом $[O]$.

Форма концентрационных колебаний и колебаний скорости реакции в адсорбционном слое отличается от формы колебаний, изображенных на рис.1. Иным является и механизм, реализующий эти колебания в имитационной модели. Существенную роль в нем играют два фактора: миграция адсорбированных частиц, приближающая состояние адсорбционного слоя к идеальному, и флуктуации концентраций, выводящие реакцию из области притяжения стационара. Без миграции колебания исчезают.

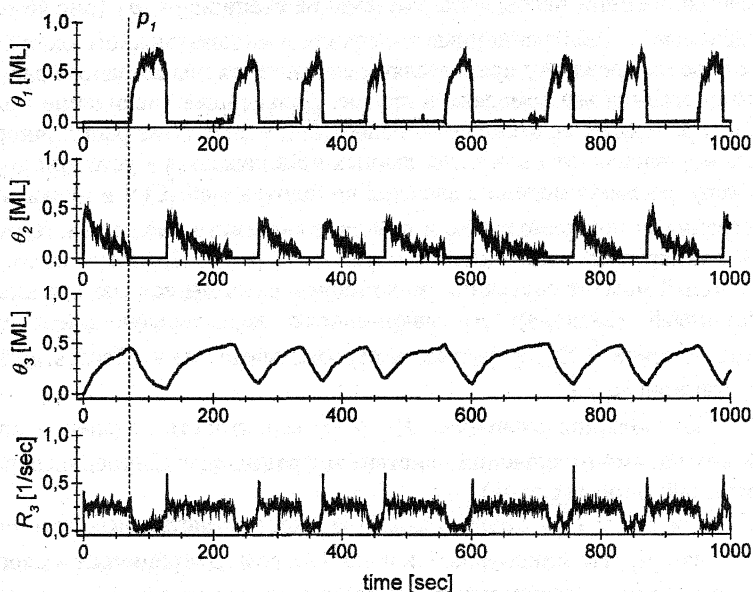


Рис.8. Динамика изменения $\theta_1(t)$, $\theta_2(t)$, $\theta_3(t)$, $R_3(t)$ (результаты моделирования методом Монте-Карло); $N = 20 \times 20$; $\theta_i(0) = 0$, $i = 1, 2, 3$; второй набор значений параметров, $k_6 = k_7 = k_8 = 10^4$

На рис.9 представлена бифуркационная диаграмма решений системы ОДУ (4) в зависимости от давления P_{CO} для второго набора параметров. Качественно она не отличается от диаграммы для первого набора параметров, приведенной на рис.5, и имеет область бистабильности и области существования единственного стационарного состояния. Основное ко-

личественное отличие состоит в том, что стационарному состоянию p_1 при низких значениях давления P_{CO} соответствует существенно меньшее значение концентрации приповерхностного кислорода θ_3 .

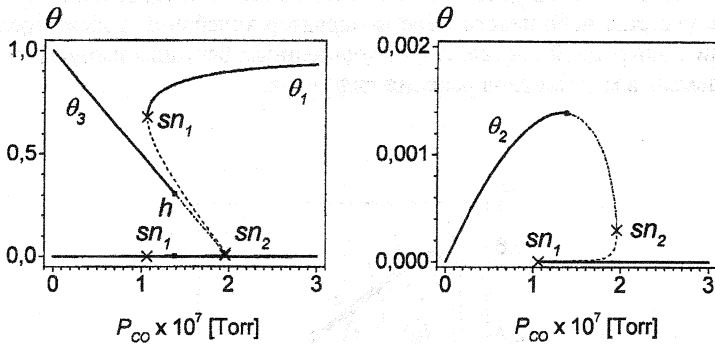


Рис.9. Зависимости решений системы ОДУ (4) θ_1 , θ_3 (а), θ_2 (б) от P_{CO} ; второй набор значений параметров

На рис.10 на фазовой плоскости (θ_3, θ_1) нанесены траектории системы и изображена изоклина первых двух уравнений, пересекающая изоклину третьего уравнения в двух точках. Одна из них с координатами $(0,0,1)$ находится на границе рассматриваемой физической области возможных значений концентраций, имеет тип седла и не оказывает влияния на динамическое поведение системы. Вторая стационарная точка соответствует описанному выше устойчивому стационару p_1 . Обратим внимание на то, что вблизи стационара p_1 проходят траектории, уводящие систему от p_1 и приближающие ее к устойчивой ветви изоклины i_3 . Далее траектории идут вдоль i_3 вплоть до точки поворота этой ветви, где она сливается с неустойчивой ветвью i_2 . Вблизи точки поворота траектории также поворачивают и уводят систему к другой устойчивой ветви S-образной изоклины (i_1), вдоль которой система снова возвращается в устойчивое состояние p_1 . Аналогичная ситуация имела место при первом наборе параметров для $P_{CO} = 0.11 \cdot 10^{-7}$. Такое расположение траекторий характерно для возбудимой среды. Устойчивый в малом и одновременно глобально устойчивый стационар p_1 является в некотором смысле неустойчивым

по отношению к конечным возмущениям. В модели типа реакция-диффузия (мезоуровень) в такой среде в одномерном случае возбуждаются уединенные импульсы, бегущие по устойчивому стационару p_1 , а в двумерном случае существуют спиральные волны. При имитационном моделировании на фрагментах большой размерности в возбудимой среде также могут быть получены спиральные волны. Исследования показали, что на решетке небольшого объема характер колебаний в имитационной модели с миграцией соответствует уединенным бегущим импульсам, возбуждаемым в модели типа реакция диффузия.

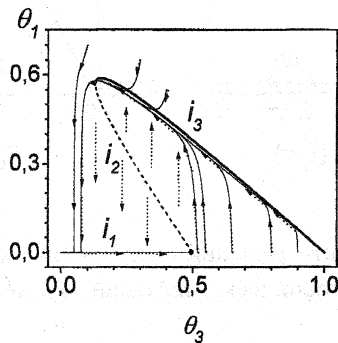


Рис.10. Изоклины и траектории системы ОДУ (4) в фазовом пространстве; второй набор значений параметров, $P_{CO} = 10^{-7}$

В заключение продемонстрируем применение изложенной выше методологии поиска колебательных режимов эволюции реакционной системы малого объема на микроуровне на основе качественного анализа соответствующей модели макроуровня. Рассмотрим ту область значений P_{CO} , в которой в макромоделе при значениях остальных параметров из второго набора существуют два устойчивых стационара. Пусть $P_{CO} = 0.11 \cdot 10^{-7}$. Результаты имитационного моделирования эволюции реакционной системы для разных значений скорости миграции адсорбированных частиц приведены на рис.11. Эволюция средних характеристик неподвижного адсорбционного слоя представляет собой нерегулярные колебания переменной амплитуды (рис.11а). Состояние высокоподвижного адсорбционного слоя после непродолжительного переходного периода

выходит на устойчивый стационар макромодели с высокой концентрацией $[CO]$ (рис.11d). При медленной миграции наблюдаются колебания концентраций и скоростей поверхностных процессов постоянной амплитуды, представляющие собой случайные переходы системы из одного устойчивого стационарного состояния макромодели в другое (рис.11с).

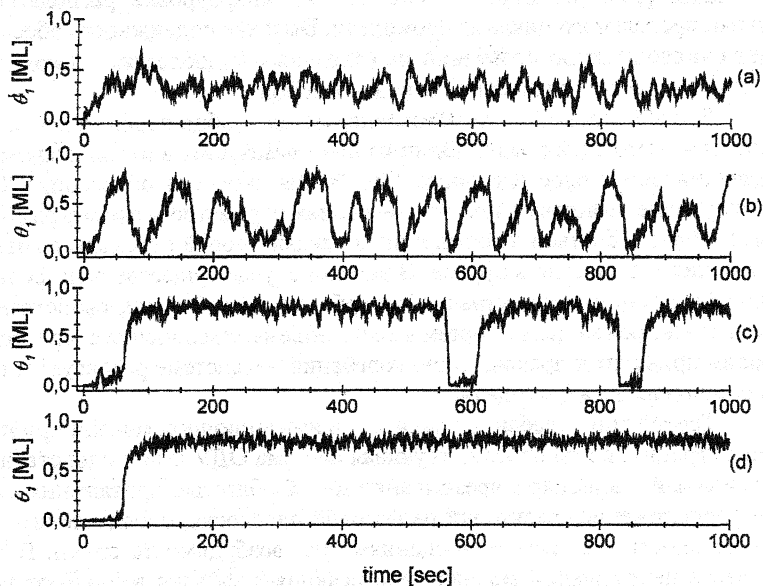


Рис.11. Динамика изменения $\theta_i(t)$ в зависимости от скорости миграции адсорбированных частиц (результаты моделирования методом Монте-Карло); $N = 20 \times 20$; $\theta_i(0) = 0$, $i = 1, 2, 3$; $P_{CO} = 1.1 \cdot 10^{-7}$; второй набор значений параметров: а) $k_6 = k_7 = k_8 = 0$, б) 1, в) 10, д) 100

6. Заключение

В работе детально исследованы различные механизмы возбуждения колебаний при имитационном моделировании реакции окисления CO в рамках кинетической схемы TSM. Проведено сравнение динамического поведения реакционной системы на микро- и макроуровне. Качественный

анализ решений макромоделей позволил понять и предсказать поведение системы на микроуровне.

Выделены три механизма. Первый хорошо известен. Он реализуется как в детерминистической модели макроуровня, так и в имитационной, и характеризуется тем, что фазовый портрет макромоделей содержит предельный цикл. При достаточно быстрой миграции адсорбированных частиц траектории реакционной системы на микроуровне располагаются вблизи предельного цикла макромоделей. Высокая подвижность обеспечивает синхронизацию колебаний на отдельных подобластях поверхности, выступающих в роли локальных осцилляторов.

Второй и третий механизмы впервые подробно исследованы и объяснены в настоящей работе. Один из них реализуется в неподвижном или малоподвижном слое адсорбата. Колебания скорости окисления СО на микроуровне возникают при тех значениях параметров, где макромоделей имеет область бистабильности, и представляют собой переходы из одного состояния равновесия в другое. В данном случае существенную роль играют флуктуации концентраций адсорбированных частиц, свойственные стохастическим моделям систем малого объема. Увеличение скорости миграции приводит к прекращению колебаний – в системе реализуется один из стационаров макромоделей.

Третий тип колебаний возникает в имитационной модели при наличии миграции, когда соответствующая система ОДУ имеет единственный устойчивый стационар с чрезвычайно малой областью притяжения и особое расположение траекторий на фазовой плоскости, определяющее чувствительность к малым возмущениям, или возбудимость среды. В этом случае в непрерывной модели типа реакция-диффузия возникают уединенные бегущие волны, а в имитационной модели – колебания, соответствующие этим волнам.

Литература

1. T.Engel, G.Ertl // *The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis*. – Amsterdam: Elsevier, **4**, 73 (1982).
2. G.Ertl, P.R.Norton, J.Rustig // *Phys. Rev. Lett.*, **49** (2), 171 (1982).
3. S.Ladas, R.Imbihl, G.Ertl // *Surf. Sci*, **197**, 153 (1988).
4. G.Ertl // *Adv. Catal.*, **37**, 213 (1990).
5. A.Hopkinson, J.M.Bradley, X.C.Guo, M.Gruyters, D.A.King // *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1597 (1993).
6. N.I.Jaeger, K.Moller, P.J.Plath // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt.II*, **82**, 3315 (1986).

7. M.M.Slinko, N.I.Jaeger, P.Svensson // J. Catal., **118**, 349 (1989).
8. M.R.Basset, R.Imbihl // J. Chem. Phys., **93**, 811 (1990).
9. J.E.Turner, B.C.Sales, M.B.Maple // Surf. Sci., **103**, 54 (1981).
10. J.E.Turner, B.C.Sales, M.B.Maple // Surf. Sci., **109**, 591 (1981).
11. B.C.Sales, J.E.Turner, M.B.Maple // Surf. Sci., **114**, 381 (1982).
12. M.Gruyters, T.Ali, D.A.King // J. Chem. Phys., **100**, 14417 (1996).
13. Е.С.Куркина, Н.В.Песков, М.М.Слинько, М.Г.Слинько // ДАН, **351** (4), 497(1996).
14. Е.С.Куркина, С.М.Макарова, М.М.Слинько // Математическое моделирование, **2** (1), 14 (1990).
15. V.P.Zhdanov // Surf. Sci., **426**, 345 (1999).
16. В.И.Елохин, Е.И.Латкин // ДАН, **344** (1), 56 (1995).
17. A.L.Vishnevskii, E.I.Latkin, V.I.Elokhin // Surf. Rev. Lett., **2** (4), 459 (1995).
18. A.P.J.Jansen, R.M.Nieminen // J. Chem. Phys., **106**, 2038 (1997).
19. Методы Монте-Карло в статистической физике / Ред. К.Биндер. - М.: Мир, 1982, 400 с.
20. I.Langmuir // J. Amer. Chem. Soc., **37**, 1139 (1915).
21. P.A.Redhead // Vacuum, **12** (4), 203 (1962).
22. Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин. Основы химической кинетики. - М.: Мир, 1983, 528 с.
23. А.Г.Макеев, Н.Л.Семендяева // Матем. Моделирование, **8** (8), 76 (1996).