

*Е.С. Куркина, Н.Л. Семендяева*

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ В ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ<sup>1</sup>**

### **Введение**

Многокомпонентный слой реагирующих частиц на поверхности катализатора представляет собой открытую нелинейную систему, обменивающуюся веществом и энергией как с газовой фазой, так и с твердой фазой катализатора. При определенных условиях состояние реакционной системы оказывается далеким от термодинамического равновесия, и в слое адсорбата возникают явления самоорганизации [1,2]. К ним относятся прежде всего автоколебания.

Автоколебания скорости реакции в гетерогенных каталитических системах были впервые найдены в 1972-1973 годах в реакции окисления СО на нанесенном платиновом катализаторе и в реакции окисления Н<sub>2</sub> на поликристаллическом никеле. С тех пор было открыто более пятидесяти гетерогенных каталитических реакций, демонстрирующих колебательную динамику. Автоколебания наблюдаются как при атмосферном давлении, так и в условиях глубокого вакуума на катализаторах различной природы, включая грани монокристаллов благородных металлов, металлические, нанесенные и цеолитные катализаторы.

В конце 80-х годов был создан фотоэлектронный эмиссионный микроскоп, который позволил визуализировать пространственные распределения реагентов на поверхности [3]. Он дал возможность наблюдать огромное разнообразие пространственно-временных структур с характерным размером порядка микрона, которые возникают, развиваются и взаимодействуют друг с другом (см. [4] и ссылки в ней). Так, в реакциях (NO+CO)/Pt(100), (NO+H<sub>2</sub>)/Pt(100), (CO+O<sub>2</sub>)/Pt(110), (CO+O<sub>2</sub>)/Pd(110), (CO+O<sub>2</sub>)/Pt(210), (NH<sub>3</sub>+NO)/Pt(100) наблюдаются бегущие, стоячие и спиральные волны, ведущие центры, квазистационарные диссипативные структуры, химическая турбулентность и другие пространственно-временные структуры.

Одновременно с экспериментальными исследованиями начали создаваться математические модели этих реакций [5,6], которые позволили понять и объяснить причины и условия формирования структур в разных пространственных масштабах.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты: 11-08-00979, 11-01-00887 и № 2.1.1/10057 аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)”.

Математические модели обычно подразделяются на *распределенные* и *точечные, стохастические* и *детерминистические*.

*Точечные* модели иногда называются *глобальными*, или *макроскопическими*. Они описывают поведение основных средних характеристик химической системы во времени (концентраций реагентов, температуры смеси и т.д.). В основе точечных моделей лежат системы автономных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). В рамках точечной модели могут быть описаны временные структуры – автоколебания, хаос, множественность стационарных состояний и связанное с этим явление гистерезиса. При использовании точечных моделей предполагается, что скорость диффузии на много порядков превышает скорости элементарных стадий реакции, так что реагирующая смесь в рассматриваемом объеме реактора может считаться хорошо перемешанной и характеризоваться концентрациями веществ, которые не зависят от пространственной координаты, но могут зависеть от времени.

Если скорость диффузии невелика, то в ходе реакции могут формироваться пространственно-временные структуры. Переменные, описывающие эти структуры, зависят не только от времени, но и от пространственных координат. Соответствующие математические модели называют *распределенными*. Как правило, они представляют собой квазилинейные уравнения параболического типа с нелинейными источниками и стоками.

Решения точечных и распределенных моделей взаимосвязаны. Решения точечной модели являются пространственно-однородными частными решениями распределенной модели, не зависящими от координат. Инвариантно-групповые решения распределенной системы, описывающие структуры, определяются во многом свойствами реакции, то есть свойствами правых частей системы ОДУ. Другими словами, те или иные пространственные структуры возникают при определенном типе фазового портрета точечной модели, и прежде чем исследовать решения распределенной модели, надо изучить точечную модель.

Точечные и распределенные модели являются *детерминистическими*. Они используются для моделирования явлений на макроуровне и не пригодны для описания процессов, происходящих на микроуровне – на уровне отдельных атомов и молекул. Для этого применяются *стохастические* модели.

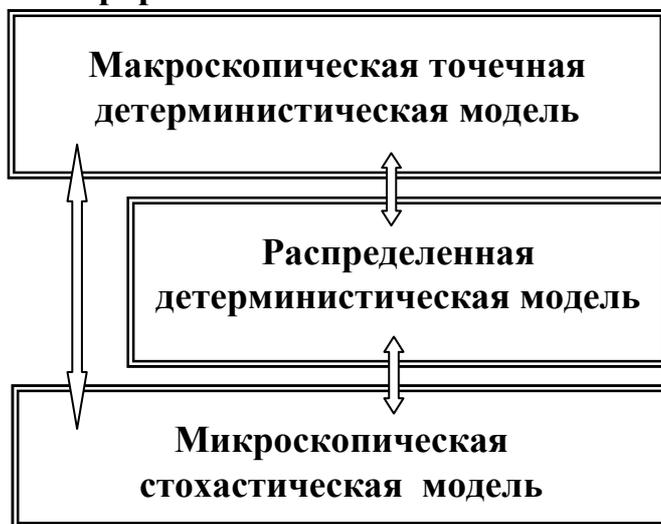
Наиболее полной математической моделью, описывающей химическую реакцию на микроуровне, является *микроскопическая стохастическая модель*. Элементарные процессы, задаваемые кинетической схемой реакции, здесь буквально разыгрываются на уровне отдельных атомов и молекул, поэтому микроскопические стохастические модели называют *имитационными*. Имитационные модели естественным образом описывают внутренние флуктуации, присущие природе химических превраще-

ний, пространственные корреляции и другие явления, которые не могут быть исследованы на основе детерминистических моделей. В микроскопической модели гетерогенной каталитической реакции возможен корректный учет латеральных взаимодействий адсорбированных частиц, их подвижности, сложной структуры поверхности катализатора и ее перестройки под влиянием адсорбированных веществ, внедрения адсорбированных частиц в подповерхностные слои, дефектов поверхности. Микроскопические модели наиболее востребованы при описании химических реакций, происходящих на нанокластерах катализатора, где флуктуации оказывают существенное влияние на динамику системы.

В основе математической стохастической модели микроуровня лежит система линейных дифференциальных уравнений огромной размерности, описывающая изменение вероятностей состояний реакционной системы. Эта система называется основным кинетическим уравнением (ОКУ) (“Master equations” в западной литературе). Для нахождения решений ОКУ используется динамический метод Монте-Карло, при котором эволюция системы непосредственно разыгрывается. Основным недостатком имитационной модели является огромная размерность ОКУ, а значит, и большой объем вычислений, требующий значительных вычислительных ресурсов и временных затрат. Несмотря на появление в последнее время быстродействующих ЭВМ и методов распараллеливания, область применения имитационных моделей остается ограниченной относительно простыми реакциями, в которых участвует немного веществ. Другим недостатком имитационной модели является невозможность предварительного определения областей существования качественно различных решений в пространстве внешних параметров. В системах ОДУ с этой целью проводится бифуркационный анализ стационарных и периодических решений, основанный на численных методах продолжения по параметру.

### Схема 1.

#### Согласованная иерархическая система математических моделей



Точечные и распределенные детерминистические модели являются приближениями среднего поля, и если детерминистические модели удастся вывести из ОКУ путем усреднения, тогда точечная и распределенная модели вместе с микроскопической моделью образуют *единую иерархическую систему математических моделей, описывающих рассматриваемое явление в разных пространственных масштабах* (см. Схему 1). В этом случае детерминистические модели имеют точную микроскопическую трактовку, и из результатов расчетов методом Монте-Карло динамики реакционной системы можно извлечь детальную информацию о причинах зарождения и движущих силах пространственно-временных структур. При увеличении размера решетки и увеличении скорости диффузии, то есть при уменьшении уровня флуктуаций, имитационная модель дает те же результаты, что и детерминистические модели. С другой стороны, точечная и распределенная детерминистические модели могут указать значения параметров, при которых можно наблюдать определенное явление в микроскопической модели даже при наличии существенных флуктуаций.

Особо подчеркнем, что теоретическое исследование и объяснение сложных явлений пространственно-временной самоорганизации, наблюдаемое в эксперименте, в рамках математических моделей одного класса не может быть полным. Необходимо использовать системы согласованных математических моделей, описывающих эволюцию реакционных систем на разных пространственных масштабах, что позволяет эффективно сочетать преимущества математических моделей каждого класса. Краткая сводка возможностей описания явлений самоорганизации с помощью математических моделей разного уровня приведена в Таблице 1.

**Таблица 1.**

<b>Явления</b>	<b>Модель</b>	<b>Тип уравнений</b>	<b>Уровень</b>	<b>Методы</b>
стационары, автоколебания, хаос	точечная детерминистическая	система ОДУ	макро	численные, аналитические, бифуркационный анализ
диссипативные структуры, автоволны, турбулентность	распределенная детерминистическая	система типа реакция-диффузия	мезо, макро	численные, аналитические, бифуркационный анализ
наведенные флуктуациями колебания, волны, фазовые переходы	имитационная распределенная стохастическая	основное кинетическое уравнение (ОКУ)	микро, нано	Монте-Карло

В настоящей работе проводится моделирование пространственно-временных структур, возникающих в реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  на грани (110) монокристалла платины. Данная реакция важна с точки зрения экологического катализа, так как исходные реагенты представляют собой токсичные компоненты выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Несмотря на простоту брутто-схемы ( $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ), реакция  $\text{CO} + \text{O}_2$  демонстрирует сложное нелинейное динамическое поведение.

Впервые колебания скорости этой реакции были обнаружены около 40 лет назад [7-9]. С тех пор реакция окисления CO стала объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Изучение этой реакции проводится как на гранях монокристаллов в условиях сверхвысокого вакуума, так и на поликристаллических катализаторах при атмосферных давлениях. В экспериментах, проводимых в разных условиях, выявлен широкий спектр динамических режимов, в том числе множественность стационарных состояний, регулярные и хаотические колебания скорости реакции, бегущие фронты, ведущие центры, спиральные волны, уединенные импульсы, химическая турбулентность [4].

Для объяснения природы наблюдаемого нетривиального поведения был создан ряд математических моделей, соответствующих разным уровням подробности описания реакционной системы. Наиболее известной является точечная трехкомпонентная модель этой реакции STM [10-12], которая впервые качественно описала наблюдаемые автоколебания. Известны также распределенные модели микро- и мезоскопического уровней, описывающие некоторые пространственно-временные структуры [13-18].

Ранее нами была предложена единая система двух согласованных математических моделей, которая позволила найти и описать разные типы колебательных режимов в реакции окисления CO на платиновых катализаторах [19,20]. Была проведена классификация колебательных режимов, которые могут наблюдаться при имитационном моделировании динамики гетерогенных реакционных систем с большим уровнем внутренних флуктуаций. Найдены *три типа колебательного поведения* реакционной системы, детально изучены их механизмы. К *первому типу* относятся кинетические колебания. Они существуют в области регулярных автоколебаний точечной модели и обусловлены кинетикой реакции. *Второй тип* представляет собой наведенные флуктуациями колебания. Они наблюдаются в так называемой возбудимой среде, в области существования единственного возбудимого устойчивого стационарного решения системы ОДУ. *Третий тип* колебательной динамики – наведенные флуктуациями переходы от одного стационарного состояния точечной модели к другому, происходящие в области бистабильности точечной модели (существуют два устойчивых стационара). Исследованы необходимые ус-

ловия и механизмы реализации колебательного поведения каждого типа. В частности, выяснена роль миграции, которая существенно влияет на упорядочение адсорбционного слоя.

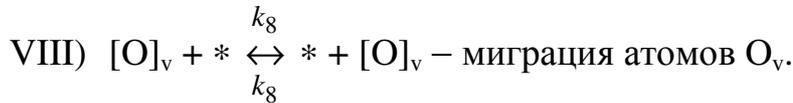
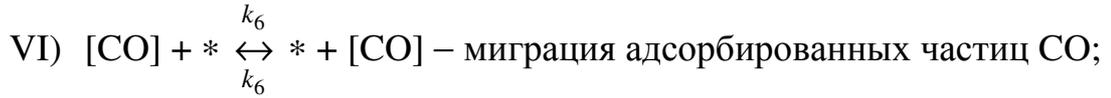
В настоящей работе в соответствии со Схемой 1 и Таблицей 1 рассматривается система трех согласованных математических моделей для описания пространственных структур, наблюдаемых экспериментально в реакции  $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}(110)$  [4]. В пространственно-распределенных математических моделях, соответствующих микро- и мезоуровням исследуемой реакции, построены и изучены стационарные диссипативные структуры, бегущие фронты, уединенные бегущие импульсы и двумерные спиральные волны. Для нахождения областей существования тех или иных структур использовалась точечная модель реакции. Бифуркационный анализ стационарных и периодических решений точечной модели, основанный на методах продолжения по параметру, позволил сделать выводы о свойствах реакционной среды и предсказать поведение системы на мезо- и микроуровне.

## 1. Система математических моделей

**1.1. Кинетическая схема.** Рассматривается реакция  $\text{CO} + \text{O}_2$ , которая происходит на рыхлой грани (110) поверхности монокристалла платины. Известно, что в ходе реакции наблюдается обратимое проникновение кислорода в приповерхностные слои катализатора, которое существенно влияет на динамику системы. Это явление получило название *окисления* поверхности катализатора. Обратный процесс называется *восстановлением* поверхности.

Кинетическая схема реакции включает следующие стадии [12]:

- I)  $\text{CO} + * \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} [\text{CO}]$  – адсорбция из газовой фазы на поверхность катализатора и десорбция молекулы  $\text{CO}$ ;
- II)  $\text{O}_2 + 2* \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2[\text{O}]$  – диссоциативная адсорбция из газовой фазы молекулы кислорода  $\text{O}_2$  (при рассматриваемых температурах  $T \sim 400\text{-}600\text{ K}$  десорбцией кислорода можно пренебречь);
- III)  $[\text{CO}] + [\text{O}] \xrightarrow{k_3} 2* + \text{CO}_2 \uparrow$  – реакция между соседними адсорбированными частицами  $[\text{CO}]$  и  $[\text{O}]$ ;
- IV)  $[\text{O}] \xrightarrow{k_4} [\text{O}]_v$  – окисление каталитической поверхности;
- V)  $[\text{CO}] + [\text{O}]_v \xrightarrow{k_5} 2* + \text{CO}_2 \uparrow$  – восстановление поверхности;



Здесь CO, O<sub>2</sub> – молекулы в газовой фазе; \* – свободный адсорбционный центр на поверхности; [CO], [O] и [O]<sub>v</sub> – адсорбированные частицы на поверхности катализатора (молекула CO, атом O и приповерхностный кислород O<sub>v</sub> – другая форма адсорбированного кислорода); k<sub>1</sub>, k<sub>-1</sub>, ..., k<sub>8</sub> – константы скоростей элементарных стадий [с<sup>-1</sup>]. В рассматриваемой модели реакции считается, что, внедряясь в приповерхностные слои катализатора, то есть, превращаясь в O<sub>v</sub> в соответствии с элементарной стадией IV, кислород изменяет свойства одного узла поверхности, рядом с которым он находится.

**1.2. Основное кинетическое уравнение.** В основе математического описания химической реакции, протекающей на гранях монокристаллов благородных металлов, лежит модель многокомпонентного двумерного решеточного газа [21]. Поверхность катализатора и адсорбционный слой представляются в виде регулярной двумерной решетки энергетически эквивалентных адсорбционных центров с квадратной элементарной ячейкой. Рассмотрим конечный фрагмент решетки, содержащий N×N узлов, с периодическими граничными условиями. Эволюция вероятностей состояний фрагмента решетки в марковском приближении описывается основным кинетическим уравнением:

$$\frac{dP_{\vec{s}}}{dt} = \sum_{\vec{s}'} \left[ P_{\vec{s}'} \lambda(\vec{s}' \rightarrow \vec{s}) - P_{\vec{s}} \lambda(\vec{s} \rightarrow \vec{s}') \right] \quad (1)$$

с начальными условиями  $P_{\vec{s}}(0) = P_{\vec{s}}^0$ . Здесь  $t$  – время [с],  $\vec{s}$  – состояние фрагмента решетки в момент времени  $t$ , определяемое числами заполнения  $s_i$  всех узлов  $\vec{s} = (s_i)$ ,  $i = 1, \dots, N^2$ ,  $s_i \in \{*, [\text{CO}], [\text{O}], [\text{O}]_v\}$ ;  $P_{\vec{s}}(t)$  – безусловная вероятность состояния  $\vec{s}$  в момент  $t$ ;  $\lambda(\vec{s}' \rightarrow \vec{s}, t)$  – интенсивность перехода системы из состояния  $\vec{s}'$  в состояние  $\vec{s}$  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

$$k_{i,\alpha}(t) = \delta_{i,\alpha}(t, a) \cdot k_{\alpha}, \quad k_{ij,\beta}(t) = \delta_{ij,\beta}(t, a, b) \cdot k_{\beta}. \quad (2)$$

Здесь  $\alpha \in \{1; -1; 4\}$ ,  $\beta \in \{2; 3; 5; 6; 7; 8\}$  – номера элементарных стадий;  $i, j \in \{1; \dots; N^2\}$  – номера узлов решетки;  $\delta$  – символ Кронекера,  $\delta_{i,\alpha}(t, a) = P(s_i = a)$ ,  $\delta_{ij,\beta}(t, a, b) = P(s_i = a, s_j = b) + P(s_i = b, s_j = a / a \neq b)$ ;  $a$  ( $a$  и  $b$ ) – реагент (реагенты) стадии номер  $\alpha$  ( $\beta$ );  $k_{\alpha}$ ,  $k_{\beta}$  – константы скоростей соответствующих элементарных стадий.

**1.3. Имитационная математическая модель.** ОКУ (1) представляет собой систему большой размерности, поэтому для его решения используют приближенные методы. Отдельные траектории реакционной системы в пространстве состояний могут быть получены методом Монте-Карло [23]. В данной работе использован динамический алгоритм Монте-Карло с переменным шагом по времени.

Реакция  $\text{CO} + \text{O}_2$  рассматривается как случайный марковский процесс с дискретным множеством состояний для потока элементарных событий, происходящих на фрагменте решетки, включающем  $N \times N$  центров. Элементарными событиями (актами) являются реализации стадий кинетической схемы. Осуществление элементарного акта приводит к изменению чисел заполнения  $s_i$  в одном или двух узлах, при этом изменяется общее состояние системы  $\vec{S}$ . Эволюция системы происходит в результате поочередного осуществления элементарных актов. Скорость совершения того или иного акта определяется текущим состоянием фрагмента и вычисляется по формулам (2).

Алгоритм имитации процесса реакции с помощью динамического метода Монте-Карло состоит из следующих этапов.

1) *Задание начального состояния фрагмента.* Начальное состояние фрагмента  $\vec{S}(0)$  либо соответствует чистой поверхности катализатора, либо является промежуточным или конечным результатом одного из расчетов, проведенных ранее, либо готовится специальным образом (например, является результатом случайного разбрасывания частиц по узлам фрагмента).

2) *Вычисление скоростей элементарных актов.* Пусть в текущий момент  $t_1$  фрагмент находится в состоянии  $\vec{S}$ . По приведенным формулам вычисляются скорости всех возможных элементарных актов, переводящих фрагмент в новое состояние  $\vec{S}'$ , и суммарная скорость изменения текущего состояния  $R = \sum_{\vec{S}'} \lambda(\vec{S} \rightarrow \vec{S}')$ .

3) *Определение времени выхода системы из текущего состояния.* Определяется момент выхода системы из текущего состояния  $\Delta t$  как случайная величина, имеющая показательный закон распределения с плотно-

стью  $R \cdot \exp(-Rt)$ :

$$t_2 = t_1 - \frac{\ln(y)}{R}, \quad (3)$$

где  $y$  – случайная величина, равномерно распределенная на интервале  $(0;1)$ .

4) *Выбор события и изменение состояния фрагмента.* Случайно выбирается один из возможных элементарных актов с вероятностью, пропорциональной его скорости. Изменяется состояние фрагмента решетки и осуществляется переход к этапу 2).

**1.4. Точечная модель. Приближение среднего поля.** Предположим, что в каждый момент времени адсорбционный слой находится в случайно перемешанном состоянии, так что вероятность какого-либо события в каждом узле (или паре узлов) одинакова. Для этого необходимо, чтобы скорости миграции адсорбированных частиц не зависели от локального окружения и значительно превышали скорости остальных элементарных актов. Считая, что элементарные акты осуществляются в узлах бесконечной идеальной квадратной решетки, и не учитывая ограниченности скорости миграции, получим следующую систему ОДУ [20], описывающую изменение поверхностных концентраций  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  адсорбированных частиц  $[CO], [O]$  и  $[O_v]$  соответственно:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_1}{dt} &= k_1 z - k_{-1}\theta_1 - 4k_3\theta_1\theta_2 - 4k_5\theta_1\theta_3 = f_1(\theta_1, \theta_2, \theta_3), \\ \frac{d\theta_2}{dt} &= 4k_2 z^2 - 4k_3\theta_1\theta_2 - k_4\theta_2 = f_2(\theta_1, \theta_2, \theta_3), \\ \frac{d\theta_3}{dt} &= k_4\theta_2 - 4k_5\theta_1\theta_3 = f_3(\theta_1, \theta_2, \theta_3), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $z = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3$  – концентрация свободных мест на поверхности катализатора. Модель определена на фазовом множестве  $S_i$ :

$$S_i: \{0 \leq \theta_1, 0 \leq \theta_2, 0 \leq \theta_3, \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 \leq 1\}. \quad (5)$$

Окисление поверхности происходит самопроизвольно, а восстанавливается поверхность благодаря реакции адсорбированных молекул CO с приповерхностным кислородом. Система (4) дополняется начальными условиями  $\theta_i(0) = \theta_i^0, i = 1, 2, 3$ .

Точечная математическая модель (4), описывающая изменение средних характеристик системы во времени, может воспроизводить явления самоорганизации, которые происходят на макроскопическом уровне. К ним относятся стационарные состояния, гистерезис и автоколебания.

**1.5. Распределенная модель.** Для изучения различного вида пространственно-временных структур в точечную модель (4) необходимо добавить

диффузионный член, описывающий диффузию адсорбированных частиц по поверхности катализатора. Поверхностная диффузия отличается от обычной диффузии тем, что сильно зависит от наличия пустых адсорбционных мест, поскольку осуществляется путем «перескока» адсорбированной молекулы или атома на соседнее свободное место. Эта диффузия может быть равна нулю даже при наличии градиентов поверхностных концентраций, если поверхность плотно заполнена частицами.

Распределенная математическая модель рассматриваемой реакции представляет собой систему трех квазилинейных параболических уравнений, описывающих изменения поверхностных концентраций  $[CO]$ ,  $[O]$ ,  $[O_v]$ , и имеет вид:

$$\frac{\partial \theta_i(x,t)}{\partial t} = D_i \left( z \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial x^2} + \theta_i \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \theta_j}{\partial x^2} \right) + f_i, \quad i = 1,2,3, \quad (6)$$

где  $f_i$  – правые части системы (4);  $D_1, D_2, D_3$  – коэффициенты диффузии адсорбированных частиц  $[CO]$ ,  $[O]$ ,  $[O_v]$  соответственно. Исходя из экспериментальных данных, коэффициенты поверхностной диффузии удовлетворяют соотношениям:  $D_1 \gg D_2 \sim D_3$ .

Если поверхность катализатора не сильно заполнена адсорбированными частицами, то для описания диффузионных процессов по поверхности можно использовать обычную диагональную матрицу диффузии:

$$\frac{\partial \theta_i(x,t)}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial x^2} \right) + f_i, \quad i = 1,2,3. \quad (6')$$

В этом случае модели (6) и (6') дают близкие результаты.

Решения системы (6) рассматриваются либо на отрезке  $0 \leq x \leq L$ , либо на бесконечной прямой, либо в некоторой области на плоскости, например, в прямоугольнике, тогда  $x$  – это вектор, и дифференцирование проводится по каждой компоненте  $(x_1, x_2)$ . Система уравнений (6) дополняется граничными условиями и начальным распределением концентраций адсорбированных веществ. На концах отрезка задаются или периодические условия, или условия Неймана.

Полученная смешанная задача представляет собой математическую модель мезоуровня и может описывать формирование, эволюцию и взаимодействие различных пространственно-временных структур, возникающих на поверхности катализатора в ходе реакции.

Пространственно-временные структуры описываются инвариантно-групповыми (автомодельными) решениями задачи для уравнения (6) и представляют собой установившиеся режимы эволюции начальных данных. Мы будем рассматривать волны переключения, уединенные бегущие импульсы, фазовые волны и спиральные волны.

Иерархическая система математических моделей с переходом от микро- к макроуровню дает возможность описать физико-химические процессы, происходящие на каждом пространственно-временном масштабе. Математические модели разного уровня взаимосвязаны между собой, и наиболее глубокого понимания и объяснения поведения реакционной системы можно достичь, только исследуя их параллельно. Микроскопическая модель объясняет природу тех нелинейностей, которые отвечают за явления самоорганизации, и описывает детальный механизм их реализации с учетом флуктуаций. Точечная макроскопическая модель описывает поведение средних характеристик, и, кроме того, она определяет возможное поведение распределенной модели. Например, уединенные бегущие волны могут возникать только в возбудимой среде, которая задается особой пространственной конфигурацией изоклин точечной системы. Детерминистические модели определяют возможные области кинетических колебаний, а также колебаний и фазовых переходов, наведенных флуктуациями в микроскопической модели и т.д.

Пространственно-однородные стационарные решения  $\{\bar{\theta}_1, \bar{\theta}_2, \bar{\theta}_3\}$  систем (4) и (6) удовлетворяют системе нелинейных уравнений:

$$f_1(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 0, \quad f_2(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 0, \quad f_3(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 0. \quad (7)$$

Волны переключения, уединенные бегущие волны, фазовые волны являются автомодельными решениями системы (6)  $U(\xi) = \{\theta_1, \theta_2, \theta_3\}$ , удовлетворяющими автомодельным уравнениям:

$$D_i \left( z \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial \xi^2} + \theta_i \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \theta_j}{\partial \xi^2} \right) + V \frac{d\theta_i}{d\xi} + f_i(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (8)$$

и соответствующим граничным условиям. Здесь

$$\xi = x - Vt \quad (9)$$

– автомодельная переменная,  $V$  – скорость распространения волны.

## 2. Параметрический портрет точечной модели

Начнем с изучения точечной модели системы. Как уже было отмечено, именно свойства макроскопической системы во многом определяют тип пространственных структур и волн, которые могут существовать в согласованной с ней распределенной модели. Макроскопическая модель реакции (4) отличается от предложенной в работах [10-12] системы STM слагаемым, описывающим растворение кислорода. Она имеет точную микроскопическую трактовку и использовалась нами ранее для изучения колебательных режимов в микроскопической модели [19,20].

В зависимости от значений параметров система (4) может иметь единственность или множественность стационарных состояний и автоколебания. Характерный набор параметров, соответствующий эксперимен-

тальным данным, удовлетворяет следующим соотношениям:  $k_3 \geq k_2 > k_1 \gg k_4 > k_5$ . Скорость реакции  $k_3$  превосходит скорости остальных процессов. Процессы окисления и восстановления поверхности (стадии 4 и 5) являются очень медленными и лимитируют скорость реакции. Именно они определяют те дополнительные обратные связи, благодаря которым в системе возникают автоколебания.

Система ОДУ (4) – это система с малым параметром при старшей производной. Малым параметром является величина, обратная скорости реакции  $k_3$ , которая входит в два первых уравнения, поэтому  $\theta_1$  и  $\theta_2$  являются быстрыми переменными, а  $\theta_3$  – медленной.

Возьмем следующие значения констант скоростей элементарных стадий при  $T = 550$  К:  $k_1 = P_{CO} \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 3 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.25 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 0 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_3 = 2.5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_4 = 0.11 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_5 = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , и проведем параметрический анализ зависимости стационарных и периодических решений системы (4) от основного внешнего параметра – давления  $P_{CO}$  в газовой фазе. Модель (4) позволяет провести однопараметрический анализ с помощью аналитических методов.

Рассмотрим систему для стационаров (7). Из третьего уравнения переменную  $\theta_2$  выразим через  $\theta_1$  и  $\theta_3$  и подставим во второе и первое уравнения системы (7). Из первого уравнения выразим  $\theta_3$  через  $\theta_1$  и подставим во второе уравнение. Получим:

$$\theta_2 = \frac{4k_5\theta_1\theta_3}{k_4}, \quad \theta_3 = \frac{k_1(1-\theta_1) - k_{-1}\theta_1}{k_{-1}(1 + \frac{4k_5}{k_4}\theta_1) + 4k_5\theta_1(1 + \frac{4k_3}{k_4}\theta_1)}, \quad (10)$$

$$A(\theta_1) \cdot k_1^2 - B(\theta_1) \cdot k_1 + C(\theta_1) = 0, \quad (11)$$

где

$$A = a_1(a_1k_{-1}\theta_1 - a_3), \quad B = a_3a_2 - 2k_{-1}\theta_1a_1a_2, \quad C = 4a_3^2k_2 + k_{-1}\theta_1a_2^2, \\ a_1 = 1 + \frac{4k_5}{k_4}\theta_1, \quad a_2 = 4k_5\theta_1(1 + \frac{4k_3}{k_4}\theta_1), \quad a_3 = a_2(1 - \theta_1) + k_{-1}\theta_1a_1.$$

При  $A(\theta_1) \neq 0$  уравнение (11) является квадратным относительно параметра  $k_1$ . Решая его, выпишем формулы зависимости  $k_1$  от переменной  $\theta_1$  и остальных параметров. Изменяя переменную  $\theta_1$  в пределах от 0 до 1, вычислим последовательно по формулам значения параметра  $k_1$  и переменных  $\theta_2$  и  $\theta_3$ .

Для исследования устойчивости стационаров и проведения бифуркационного анализа выпишем элементы матрицы Якоби  $A$  и вычислим в каждой точке определитель матрицы  $A$  ( $\Delta_A$ ), определитель матрицы Гур-

вица ( $R_A$ ), след  $A$  ( $S_A$ ) и сумму главных миноров второго порядка ( $q_A$ ):

$$\begin{aligned} a_{11} &= -k_1 - k_{-1} - 4k_3\theta_2 - 4k_5\theta_3, & a_{12} &= -k_1 - 4k_3\theta_1, & a_{13} &= -k_1 - 4k_5\theta_3, \\ a_{21} &= -8k_2z - 4k_3\theta_2, & a_{22} &= -8k_2z - 4k_3\theta_1 - k_4, & a_{23} &= -8k_2z, \\ a_{31} &= -4k_5\theta_3, & a_{32} &= k_4, & a_{33} &= -4k_5\theta_1; \end{aligned}$$

$$p_A = - (S_A) = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}) > 0; \quad (12)$$

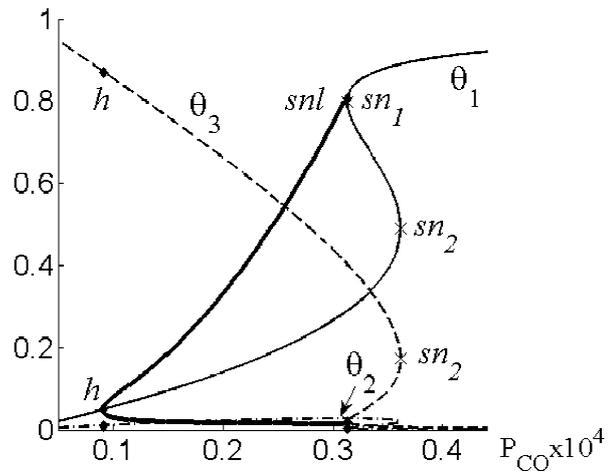
$$q_A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}; \quad (13)$$

$$r_A = -\Delta_A; \quad (14)$$

$$R_A = p_A q_A - r_A. \quad (15)$$

Отметим, что система (4) при любых значениях параметров имеет стационарное решение  $\theta_1 = 0, \theta_2 = 0, \theta_3 = 1$ , которое находится на границе симплекса реакции (5). Это решение имеет тип седла и не оказывает влияния на динамическое поведение системы, поэтому в дальнейшем мы его рассматривать не будем.

Результаты бифуркационного анализа системы (4) представлены на рис. 1. На интервале ( $P_h, P_{sn_1}$ ) система имеет устойчивый предельный цикл, окружающий единственный в этой области неустойчивый стационар. Минимумы и максимумы колебаний концентрации [CO] отмечены жирными линиями. Колебания начинаются в результате сверхкритической бифуркации Хопфа  $h$  при  $P_{CO} = P_h$  и закачиваются в точке глобальной бифуркации при  $P_{CO} = P_{sn_1}$ , отвечающей петле сепаратрисы седло-узла  $snl$ , в которой период цикла обращается в бесконечность в момент появления на нем не-



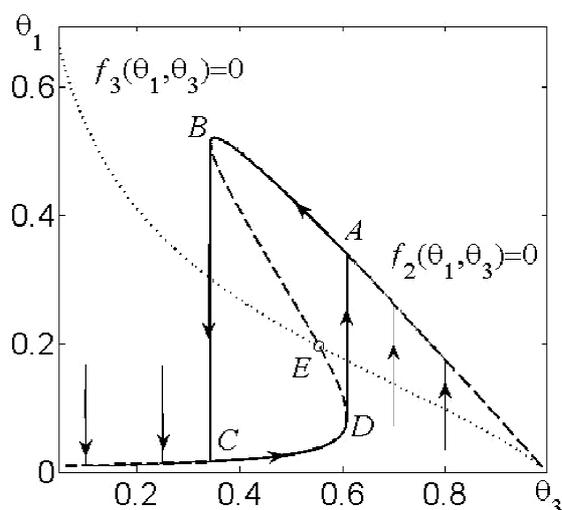
**Рис. 1.** Зависимость стационарных и периодических решений от давления  $P_{CO}$  ( $Торр$ )

грубой стационарной точки типа седло-узла  $sn_1$ . Область автоколебаний справа граничит с областью множественности стационарных состояний ( $P_{sn_1}, P_{sn_2}$ ), которая находится между двумя точками седло-узловой бифуркации  $sn_1$  и  $sn_2$ . Здесь стационарное состояние, отвечающее наибольшей концентрации [CO], устойчиво и имеет тип узла, а два других

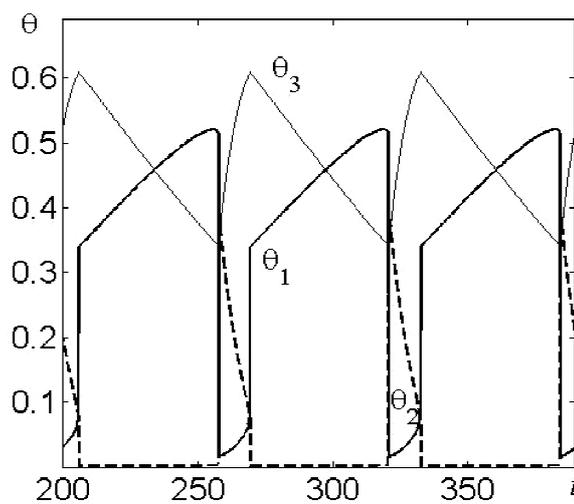
неустойчивы.

Зафиксируем давление  $P_{CO} = 0.25 \cdot 10^{-4}$  Torr из области колебаний и построим фазовый портрет системы (4). Проведем главные изоклины системы. Для этого из первого уравнения системы (7) выразим переменную  $\theta_2$  через  $\theta_1$  и  $\theta_3$  и подставим во второе и третье уравнения системы. Из полученных уравнений найдем  $\theta_3$  как функцию  $\theta_1$ .

На рис. 2 изображены проекции предельного цикла  $ABCD$ , некоторых траекторий и главных изоклин модели на фазовую плоскость  $(\theta_3, \theta_1)$ . Стрелки указывают направление движения вдоль траекторий. Изоклина второго уравнения имеет S-образный вид и пересекается с изоклиной третьего уравнения в единственной неустойчивой стационарной точке  $E$ . Притягивающими ветвями S-образной изоклины являются верхняя и нижняя, отталкивающая ветвь расположена между ними. Жирной линией изображен предельный цикл  $ABCD$ , описывающий регулярные кинетические автоколебания химической системы. На рис. 3 показан вид этих колебаний.



**Рис. 2.** Фазовая плоскость системы (4);  $ABCD$  – предельный цикл



**Рис. 3.** Автоколебания в модели (4) при  $P_{CO} = 0.25 \cdot 10^{-4}$  Torr

Рис. 2 – это типичный фазовый портрет для системы с малым параметром, демонстрирующей релаксационные колебания. Период колебаний определяется главным образом временем движения вдоль S-образной изоклины, когда идут медленные процессы окисления и восстановления поверхности, скорости которых  $k_4$  и  $k_5$  на 5-8 порядков медленнее скорости реакции  $k_3$ . Переход от одной притягивающей ветви изоклины к другой происходит почти мгновенно.

Параметры  $k_4$  и  $k_5$  являются подгоночными. При синхронном увеличении параметров  $k_4$  и  $k_5$  на два порядка ни фазовая диаграмма

(рис. 2), ни параметрическая зависимость (рис. 1) практически не изменяются, уменьшается лишь период автоколебаний почти в такое же количество раз. Относительное же небольшое изменение одного параметра ( $k_4$  или  $k_5$ ) влияет на наклон изоклины  $f_3=0$  на фазовом портрете и может привести к качественному изменению динамики. При другом соотношении между коэффициентами  $k_4$  и  $k_5$  изоклина  $f_3=0$  может пересечь S-образную изоклину  $f_2=0$  в единственной точке, расположенной на одной из устойчивых ветвей, или в трех точках.

### 3. Волны переключения, или фронты

**3.1. Волны переключения в системе типа реакция-диффузия.** Волны переключения, или *триггерные волны*, наблюдаются в бистабильных средах [24]. Бистабильная активная среда обладает двумя устойчивыми стационарными состояниями, между которыми происходят переходы. В одномерном случае волны переключения называют *бегающими фронтами*.

Волны переключения представляют собой движущийся с постоянной скоростью фазовый переход от состояния с низкой скоростью реакции в высокорекреационное состояние, или наоборот. В расчетах они, как правило, возбуждаются заданием начальных данных в виде ступеньки, параметры которой близки к значениям устойчивых стационаров.

В эксперименте новая фаза обычно зарождается случайным образом на дефекте поверхности и затем вытесняет фазу, соответствующую другому стационару. В экспериментальных исследованиях реакции окисления CO на катализаторах платиновой группы были обнаружены явления бистабильности и гистерезиса макроскопической скорости реакции как при высоких давлениях реагентов в газовой фазе, так и в условиях высокого и сверхвысокого вакуума [25-27]. Кинетика реакции в этом случае характеризуется наличием двух различных ветвей: высокорекреационной ветви при низких давлениях CO, когда скорость образования CO<sub>2</sub> линейно растет с ростом  $P_{CO}$ , и низкорекреационной ветвью при высоких давлениях CO, на которой с ростом  $P_{CO}$  скорость реакции уменьшается. На мезоуровне в области существования гистерезиса экспериментально наблюдаются триггерные автоволны, распространяющиеся по поверхности, заполненной [CO] (или [O]), и оставляющие за собой поверхность, покрытую преимущественно адсорбатом другого вида (соответственно, [O] или [CO]).

Распространение незатухающих триггерных волн по каталитической поверхности может быть описано в рамках пространственно-распределенных математических моделей: имитационной и уравнений типа реакция-диффузия (6).

Возьмем следующий набор параметров:  $k_1 = P_{CO} \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ ,

$k_{-1} = 0.02 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.5 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 0 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_3 = 100 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_4 = 0.03 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_5 = 0.06 \text{ c}^{-1}$ , и проведем бифуркационный анализ точечной модели (4). На рис. 4 представлены результаты однопараметрического анализа стационарных состояний модели в зависимости от давления  $P_{\text{CO}}$ .

На интервале  $(P_{sn_1}, P_{sn_2})$  между двумя точками седло-узловой бифуркации  $sn_1$  и  $sn_2$  располагается область множественности стационарных состояний. На интервале  $(P_{sn_1}, P_h)$  система (4) имеет два устойчивых состояния и одно неустойчивое (бистабильная среда), а на интервале  $(P_h, P_{sn_2})$  – одно устойчивое стационарное состояние и два неустойчивых. В точке бифуркации  $h$  теряет устойчивость стационарное состояние, отвечающее наименьшей концентрации [CO].

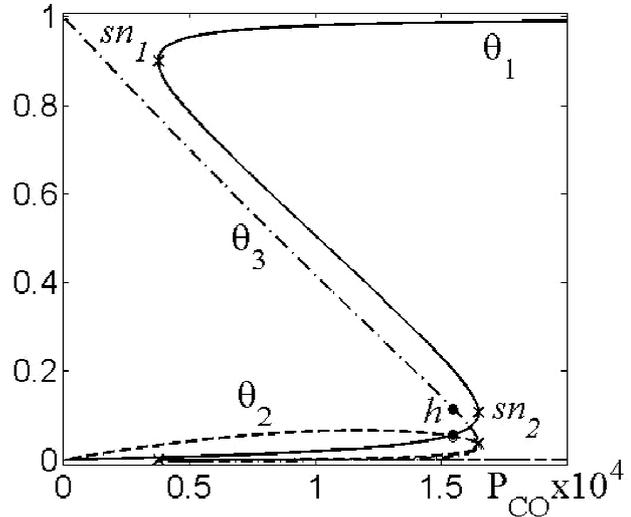


Рис. 4. Зависимость стационарных решений системы (4) от давления  $P_{\text{CO}}$

Таким образом, бифуркационный анализ точечной модели выявил область бистабильности  $(P_{sn_1}, P_h)$ , в которой могут существовать устойчивые волны переключения в распределенной модели (6).

Направление переключения также определяется с помощью точечной модели. В динамической аналогии переключение идет в сторону стационара, соответствующего наименьшей потенциальной энергии. Для определения направления переключения из системы для стационаров точечной модели (7) с помощью первого и третьего уравнений исключим переменные  $\theta_2$  и  $\theta_3$  и получим эквивалентное системе (7) уравнение  $f_2(\theta_1) = 0$ . Вычислим интеграл

$$I = \int_{\theta_1(p_3)}^{\theta_1(p_1)} f_2(\theta) d\theta, \quad (16)$$

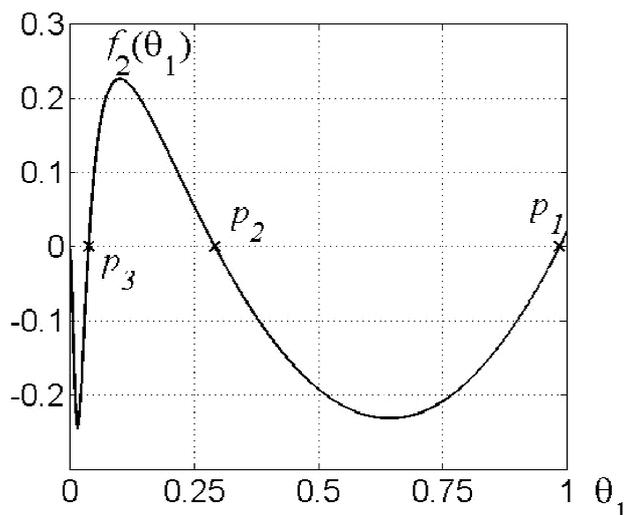
где нижняя и верхняя границы интегрирования равны значениям переменной  $\theta_1$  на устойчивых стационарах точечной модели  $p_3$  и  $p_1$ ,  $\theta_1(p_3) < \theta_1(p_1)$ .

Если в рассматриваемой системе  $I < 0$ , то переключение идет из  $p_3$  в  $p_1$ , или  $p_1 \rightarrow p_3$ , то есть стационар  $p_3$  с низкой концентрацией молекул [CO] вытесняется стационаром  $p_1$  с высокой концентрацией [CO], что соответствует распространению волны [CO].

Если  $I > 0$ , то, наоборот, переключение идет из  $p_1$  в  $p_3$ , или  $p_3 \rightarrow p_1$ , то есть стационар  $p_1$  с низкой концентрацией поверхностного и приповерхностного кислорода вытесняется стационаром  $p_3$  с высокой концентрацией поверхностного и приповерхностного кислорода, что соответствует распространению кислородной волны.

Для рассматриваемого набора параметров в зависимости от значения давления  $P_{CO}$  может возникать как кислородная волна переключения, так и волна [CO].

**а) Волна [CO].** Положим давление  $P_{CO} = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$ ; тогда интеграл (16)  $I < 0$  (см. рис. 5, на котором изображен график зависимости  $f_2(\theta_1)$ ;  $p_2$  – неустойчивый стационар точечной модели). Следовательно, должна возникнуть волна [CO], осуществляющая переключение из  $p_3$  в  $p_1$ .



**Рис. 5.** График функции  $f_2(\theta_1)$ , определяющий направление переключения,  $k_1=1.4$ ,  $I < 0$  и  $p_1 \rightarrow p_3$

Рассмотрим теперь распределенную модель (6). Установившаяся волна переключения является автомодельным решением системы (6)  $U(\xi) = \{\theta_1, \theta_2, \theta_3\}$ , удовлетворяющим автомодельным уравнениям (8), (9) и граничным условиям:

$$U(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} p_1, \quad \left( \frac{dU}{d\xi} \right)_{\xi \rightarrow -\infty} \rightarrow 0, \quad (17)$$

$$U(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow +\infty} p_3, \quad \left( \frac{dU}{d\xi} \right)_{\xi \rightarrow +\infty} \rightarrow 0. \quad (17')$$

В автомодельной системе ОДУ (8) устойчивые стационарные состояния  $p_1$  и  $p_3$  становятся седлами, а решение, описывающее волну переключения, представляет собой сепаратрису, идущую из одного седла в другое.

Коэффициенты диффузии положим следующими:  $D_1 = 100$ ,  $D_2 = 10$ ,  $D_3 = 10$ , и зададим начальные данные в виде сглаженной ступеньки между стационарами  $p_1$  и  $p_3$ . Расчеты показали, что с течением времени формируется волна переключения, которая потом не изменяется и смещается с постоянной скоростью в сторону стационара  $p_3$ , как и показали предварительные исследования. Профиль сформировавшейся волны переключения [CO] изображен на рис. 6.

На рис. 7 изображен фазовый портрет автомодельной системы (8), отмечены стационарные точки и изоклины точечной модели. Жирной линией выделена сепаратриса, описывающая фронт. Она выходит из стационарной точки  $p_3$ , приближается к одной из притягивающих ветвей изоклины  $f_2 = 0$  и далее следует вдоль нее вплоть до стационарной точки  $p_1$ . На фронте происходит восстановление поверхности, она переходит из окисленного состояния в состояние, почти полностью покрытое молекулами [CO].

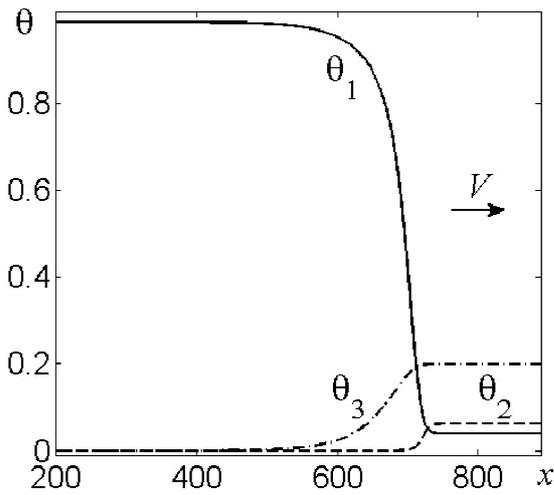


Рис. 6. Профиль волны переключения  $p_1 \rightarrow p_3$

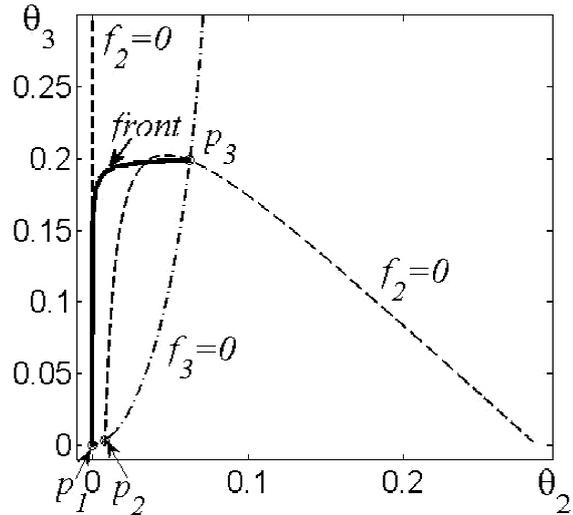


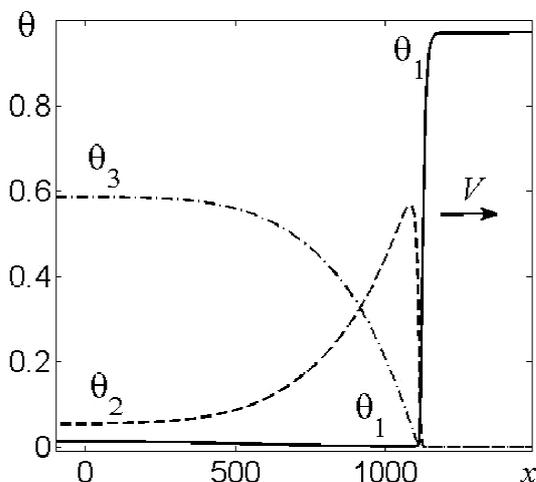
Рис. 7. Фазовый портрет автомодельной системы (8)

Отметим, что в точечной модели существуют траектории, которые начинаются вблизи стационарной точки  $p_3$  и приходят в стационарную точку  $p_1$ . Эти траектории быстро приближаются к притягивающей ветви изоклины  $f_2 = 0$  и далее медленно следуют вдоль нее вплоть до точки  $p_1$ . Таким образом, точечная система в своем фазовом пространстве описывает достаточно хорошо форму фронта, который может возникнуть в распределенной системе.

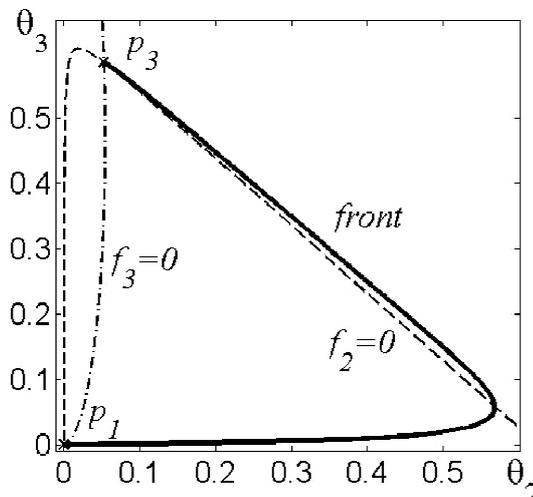
**б) Кислородная волна.** Теперь положим давление  $P_{CO} = 0.7 \cdot 10^{-4}$  Torr; тогда интеграл (16)  $I > 0$  и, следовательно, в распределенной модели должна существовать кислородная волна переключения, осуществляющая переход из состояния  $p_1$  в состояние  $p_3$ , соответствующее окисленной поверхности.

Возьмем те же коэффициенты диффузии и зададим начальные данные в виде сглаженной ступеньки между стационарами  $p_1$  и  $p_3$ . Расчеты показали, что, как и ожидалось, с течением времени формируется волна переключения, смещающаяся в сторону стационара  $p_3$ . В отличие от волны [CO], кислородная волна переключения имеет немонотонный профиль (рис. 8). Особенно сильно изменяется концентрация адсорбированного ки-

слорода на фронте. Сначала она резко возрастает со значения  $4.71 \times 10^{-6}$  на стационаре  $p_1$  до значения около 0.6, а затем плавно опускается до значения  $5.336 \times 10^{-2}$  на стационаре  $p_3$ .



**Рис. 8.** Профиль волны переключения  $p_3 \rightarrow p_1$



**Рис. 9.** Фазовый портрет автомодельной системы (8)

На рис. 9 изображена фазовая плоскость для системы (8). Сепаратриса, описывающая волну переключения (отмечена жирной линией), в рассматриваемом случае идет вдоль другой притягивающей ветви изоклины  $f_2 = 0$ . Это совпадает с фазовым портретом точечной модели, в которой траектории, начинающиеся вблизи стационарной точки  $p_1$ , сначала притягиваются к правой ветви изоклины  $f_2 = 0$  и затем следуют вдоль нее вплоть до точки  $p_3$ , при этом происходит медленное окисление поверхности.

**3.2. Волны переключения в имитационной модели.** Ранее нами было показано, что в бистабильной среде в имитационной модели на решетках малого объема при низкой подвижности адсорбированных частиц существуют наведенные флуктуациями фазовые переходы из одного устойчивого стационарного состояния в другое и обратно. При этом случайно зарождающиеся кислородные островки распространяются по поверхности за счет процессов адсорбции и растворения кислорода.

Наряду с наведенными флуктуациями фазовыми переходами в бистабильной среде можно наблюдать и волны переключения. Для их возбуждения необходимо, напротив, снизить влияние случайных флуктуаций распределения концентраций на динамику реакции. Поэтому имитационное моделирование любых пространственных структур, в том числе и волн переключения, должно проводиться на решетках большого размера, геометрия которых отражает особенности изучаемого явления. Так, исследование волн переключения проводится на фрагменте решетки прямоугольной формы, длина которого намного превосходит ширину. На длин-

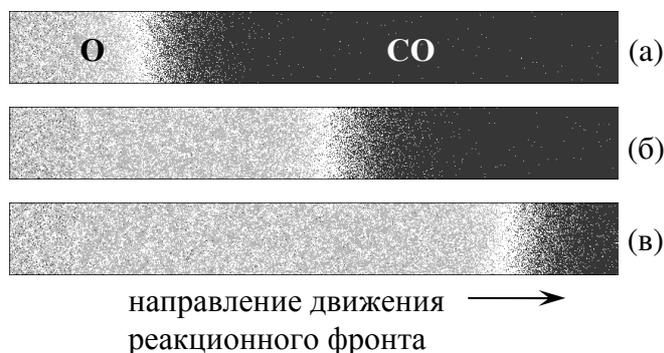
ных сторонах фрагмента ставят периодические граничные условия, а на коротких используют условия свободных границ. Волна переключения, имеющая плоский фронт, распространяется вдоль длинной стороны фрагмента.

В рассматриваемой модели была реализована как кислородная волна переключения, так и волна [CO], осуществляющая восстановление поверхности. Волны переключения удалось возбудить при следующем наборе скоростей элементарных стадий:  $k_1=0.9 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{-1}=0.002 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_2=0.5 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{-2}=0 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_3=100 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_4=0.0003 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_5=0.0002 \text{ c}^{-1}$  и коэффициентов миграции:  $k_6=1000 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_7=k_8=0 \text{ c}^{-1}$ , то есть в микроскопической модели только молекулы [CO] осуществляли прыжковую диффузию, причем скорость миграции превосходила скорость реакции  $k_3$ .

Кислородная волна наблюдалась при  $k_1=0.9 \text{ c}^{-1}$ . Для ее возбуждения задавались следующие начальные данные. Фрагмент квадратной решетки размеров  $100 \times 800$  узлов делился по длине на 8 равных квадратов. Крайний левый квадрат заполнялся случайным образом кислородом до достижения концентрации, соответствующей локальному максимуму данной переменной на профиле волны переключения, полученной с помощью распределенной модели (рис. 8), т.е. до значения порядка 0.6. Остальная часть фрагмента заполнялась [CO] с концентрацией, соответствующей стационару типа  $p_1$ .

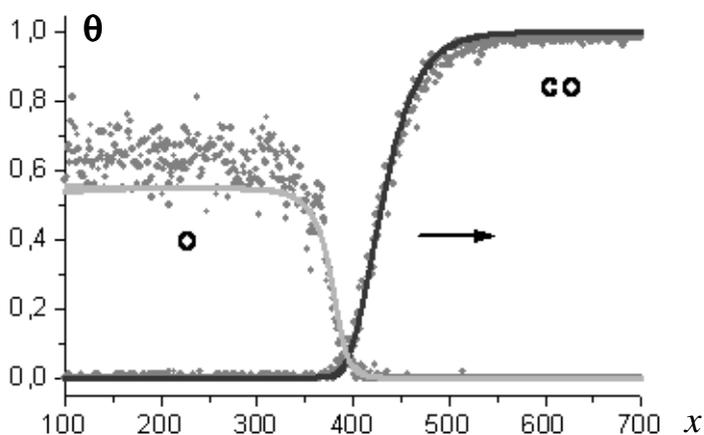
На рис. 10 представлены мгновенные снимки поверхности для трех моментов времени. Они иллюстрируют фазовый переход из состояния с низкой скоростью реакции в высокорекреационное состояние. После прохождения волны переключения катализатор покрывается поверхностным кислородом, в то время как до прохождения волны поверхность была заполнена [CO]. Со временем на катализаторе формируется слой приповерхностного кислорода, и в системе устанавливается пространственно-однородный стационар типа  $p_3$ , характеризующийся высокой концентрацией  $[O_v]$ .

Отметим, что для значений параметров, использованных в расчетах методом Монте-Карло, точечная модель также предсказывает существование кислородной волны переключения. В фазовом пространстве эта волна переключения описывается сепаратрисой, идущей из точки  $p_1$  в точку  $p_3$  и делающей большую петлю, как изображено на рис. 9. Отличие



**Рис. 10.** МК; волна переключения  $p_3 \rightarrow p_1$ ; (а)  $t=10$ , (б)  $30$ , (в)  $50$  с

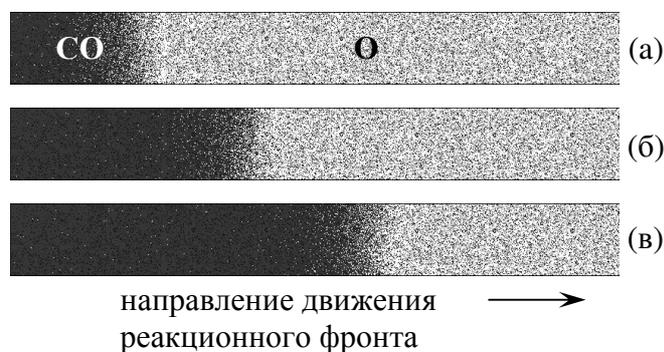
заключается в том, что используемые в микроскопической модели параметры окисления и восстановления поверхности на два порядка меньше.



**Рис. 11.** Профиль волны переключения  $p_3 \rightarrow p_1$ ; точки – расчеты методом МК, линии – решение системы (8) при  $D_1=1000$ ,  $D_2=D_3=0$

ли типа реакция-диффузия за времена вычислительного эксперимента на фрагменте выбранной длины удастся наблюдать только движение переднего фронта, осуществляющего переключение из устойчивого состояния  $p_1$  в промежуточное, соответствующее медленному движению вдоль притягивающей изоклины (рис. 11).

При значении параметра  $k_1=1.2 \text{ c}^{-1}$  в имитационной модели наблюдается волна  $[\text{CO}]$ , осуществляющая восстановление поверхности (рис. 12). Она имеет тип волны переключения, изображенной на рис. 6. В фазовом пространстве системы траектория, описывающая фронт, движется вдоль левой ветви изоклины (см. рис. 6), на которой происходит медленная реакция  $[\text{CO}]$  с приповерхностным кислородом, на освободившиеся места из газовой фазы адсорбируются молекулы  $\text{CO}$ , и фронт сдвигается.



**Рис. 12.** МК; инверсная волна переключения  $p_1 \rightarrow p_3$ ; фрагмент  $100 \times 800$ ; (а)  $t=10$ , (б)  $30$ , (в)  $50 \text{ c}$

#### 4. Уединенные бегущие волны, или импульсы

**4.1. Одиночные бегущие волны, или импульсы,** представляют собой локализованные структуры, перемещающиеся с некоторой скоростью в пространстве [28]. Открытые сначала в реакции Белоусова-Жаботинского,

они впоследствии были найдены во многих системах самой разной природы. В химической кинетике уединенные бегущие волны представляют собой зоны высокой скорости реакции, перемещающиеся в пространстве или по поверхности катализатора. Ярким примером бегущего импульса является зона возбуждения, смещающаяся по нервному волокну. В отличие от стационарных диссипативных структур, появление которых связано с потерей устойчивости пространственно-однородного состояния, одиночные импульсы существуют наряду с пространственно-однородным состоянием. Более того, они представляют собой локальные возмущения (“всплески”) этого стационара, перемещающиеся по нему с некоторой скоростью  $V$ . Для возбуждения импульса необходимо задать возмущения стационара с амплитудой, превышающий некоторый порог.

Так же, как и волны переключения, одиночные бегущие импульсы являются автомодельным решением системы (6)  $U(\xi)$ ,  $\xi = x - Vt$ , удовлетворяющим системе (8) и граничным условиям:

$$U(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \pm\infty} p_1, \quad \left( \frac{dU}{d\xi} \right)_{\xi \rightarrow \pm\infty} \rightarrow 0. \quad (17'')$$

Одиночные бегущие волны возникают не в любых нелинейных открытых системах, а только в так называемых возбудимых средах. Базовой моделью, описывающей формирование импульсов в возбудимой среде, является двухкомпонентная система типа реакция-диффузия, в которой одна переменная является *ингибитором*, а другая – *активатором*. Большинство исследуемых ныне систем принадлежит к этому типу. Наиболее известными среди них являются: модель Фитз-Хью-Нагумо для описания распространения нервных импульсов по волокну, и схожая с ней модель реакции окисления СО на платиновом катализаторе, модель Грея-Скотта одной гомогенной химической реакции и др.

Возбудимая среда имеет следующие основные черты:

- (а) существует устойчивое состояние равновесия;
- (б) существует некоторый механизм, приводящий к возбуждению, который выводит систему из состояния равновесия;
- (в) имеет место возвращение к состоянию равновесия из состояния возбуждения спустя некоторое время.

Возбудимые среды определяются свойствами точечной модели, т.е. характером реакции, или правой частью уравнений. Для того чтобы реакция имела возбудимый характер, необходимо, чтобы вблизи устойчивого по Ляпунову (в малом) стационара существовали траектории, которые сначала далеко от него удалялись, а затем к нему приближались.

Двухкомпонентные возбудимые системы обычно имеют одну из изоклин S-образного вида, а вторая изоклина пересекает первую вблизи точки поворота. Тогда в соответствующей распределенной системе типа

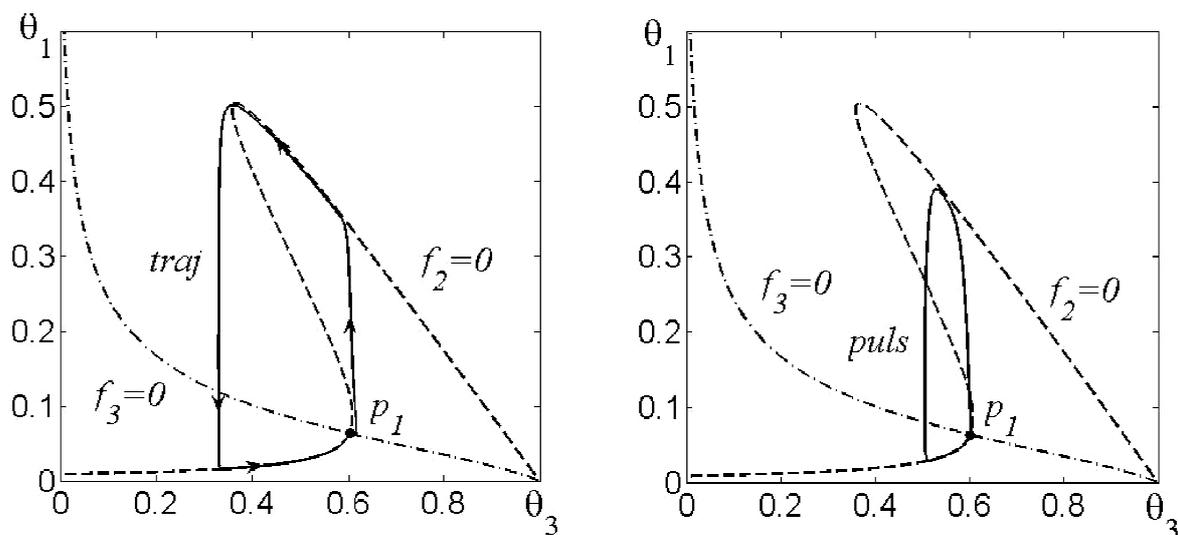
реакция-диффузия возможно возникновение уединенных бегущих импульсов, которые описываются автомодельными решениями типа бегущей волны.

В рассматриваемой системе в зависимости от соотношения между параметрами окисления и восстановления возможны уединенные волны двух типов. В первом случае одиночный импульс распространяется по поверхности, преимущественно покрытой молекулами кислорода, а во втором случае – по поверхности, покрытой молекулами CO. То есть в первом случае возбудимый стационар характеризуется высокой концентрацией поверхностного и приповерхностного кислорода, а во втором случае – высокой концентрацией CO.

Эти результаты соответствуют экспериментальным данным. В системе  $\text{CO} + \text{O}_2 / \text{Pt}(100)$  экспериментально наблюдались кислородные бегущие импульсы [29]. На поверхности Pt(110) с помощью фотоэлектронного эмиссионного микроскопа были обнаружены как кислородные уединенные бегущие импульсы, распространяющиеся с постоянной скоростью вдоль направления [001], так и импульсы CO [30,31]. В той же системе было зарегистрировано сосуществование спиральных волн с разными периодами вращения [31].

**а) Одиночные импульсы, бегущие по окисленной поверхности.** Возьмем следующий набор параметров:  $k_1 = 0.25 \times 10 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0.3 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_2 = 2.5 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 0 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_3 = 2.5 \times 10 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_4 = 0.011 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_5 = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , и построим фазовый портрет системы.

На рис. 13 слева изображены проекции главных изоклин и одной из траекторий, начинающейся вблизи единственного устойчивого стационара  $p_1$ , на фазовую плоскость. Мы видим, что стационар имеет возбудимый характер.



**Рис. 13.** Фазовые плоскости точечной (слева) и автомодельной (справа) систем

Теперь рассмотрим распределенную систему. Коэффициенты диффузии положим следующими:  $D_1 = 100$ ,  $D_2 = 10$ ,  $D_3 = 10$ , и зададим начальное распределение концентраций на некотором отрезке, соответствующее траектории точечной модели, изображенной на рис. 13 слева. Оно представляет собой некоторое возмущение стационара  $p_1$ . Расчеты показали, что сначала профиль волны перестраивается, но с течением времени формируется бегущий импульс, форма которого не изменяется. Импульс смещается с постоянной скоростью по стационару  $p_1$  (рис. 14).

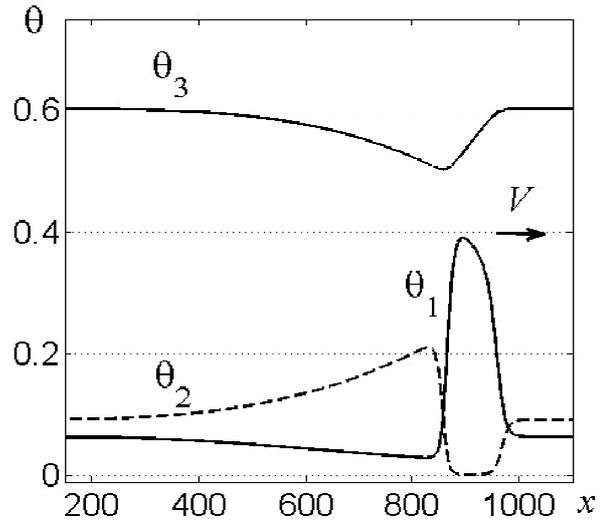


Рис. 14. Уединенный бегущий импульс

На рис. 13 справа изображен фазовый портрет автомодельной системы (8), отмечена стационарная точка и изоклины точечной модели. Жирной линией выделена петля сепаратрисы, описывающей импульс. Она выходит из стационарной точки  $p_1$ , приближается к одной из притягивающих ветвей изоклины  $f_2 = 0$  и далее следует немного вдоль нее, затем быстро переходит на другую притягивающую ветвь и перемещается вдоль нее вплоть до стационарной точки  $p_1$ .

**б) Одиночные импульсы, бегущие по поверхности, покрытой молекулами [CO].** Возьмем тот же набор основных параметров, что и в

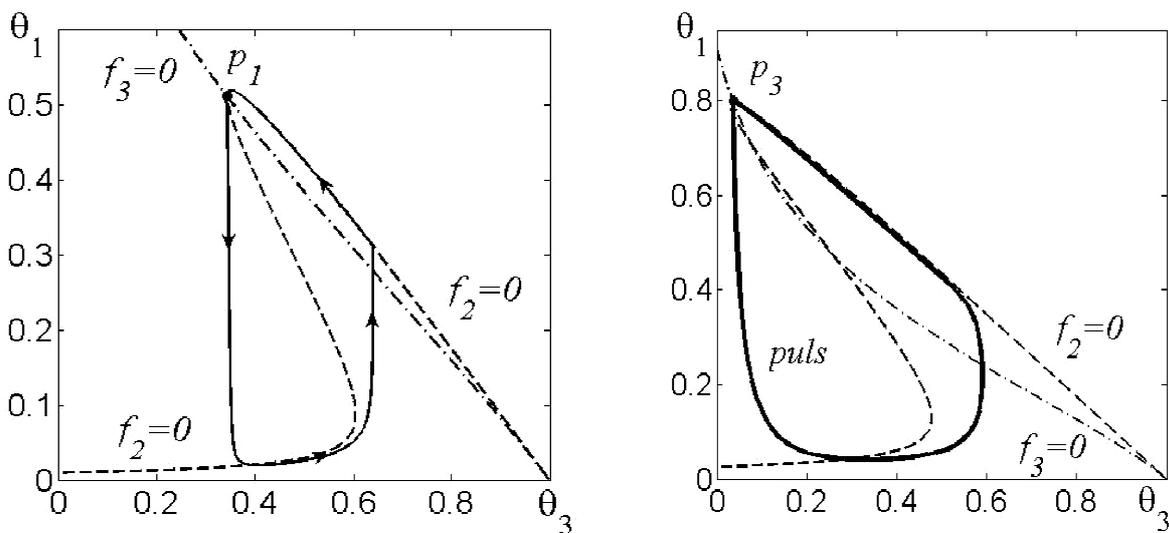


Рис. 15. Фазовая плоскость точечной системы при  $k_4 = 0.12 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_5 = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (слева) и фазовый портрет автомодельной системы (справа)

предыдущем случае, но изменим параметры окисления и восстановления так, чтобы изоклина третьего уравнения пересекала изоклину первых двух уравнений вблизи другой точки поворота. Тогда получим устойчивый стационар, который будет характеризоваться большой концентрацией [CO]. Он тоже будет иметь возбудимый характер.

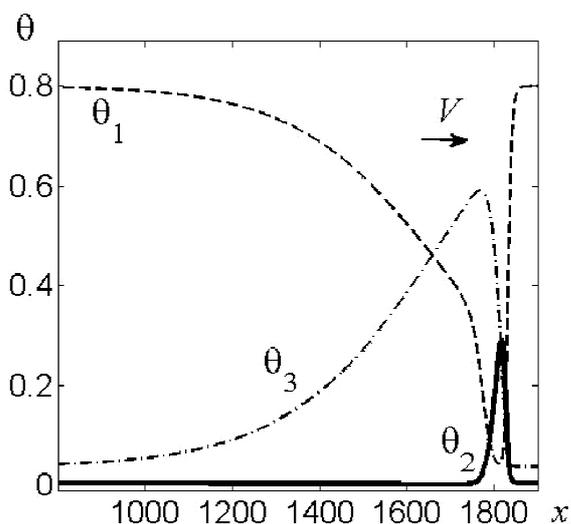


Рис. 16. Уединенный бегущий импульс

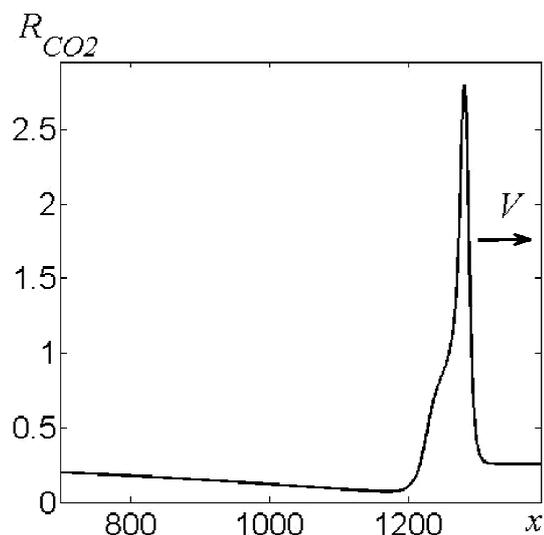


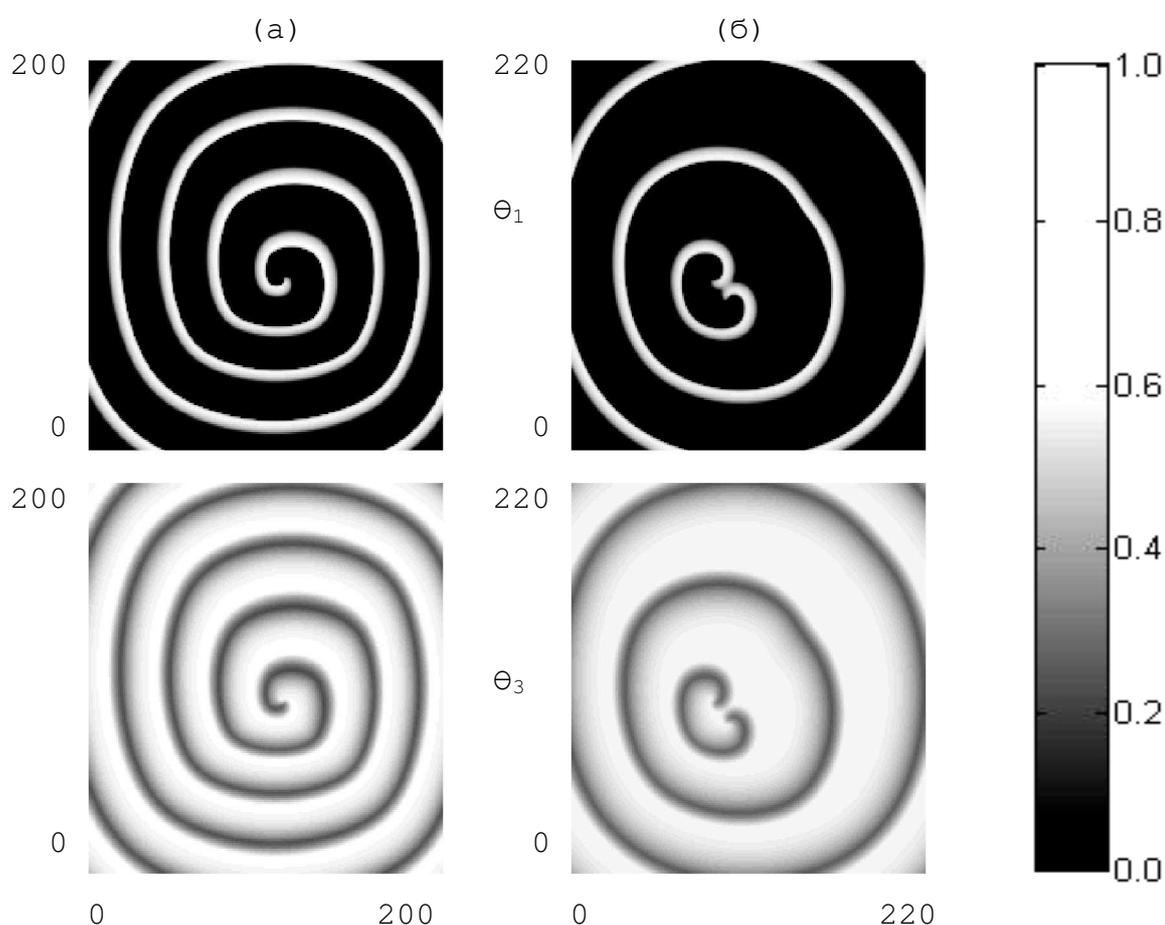
Рис. 17. Распределение скорости реакции вдоль бегущего импульса

На рис. 15 слева изображена фазовая плоскость точечной системы для этого случая; показана траектория, которая начинается вблизи стационарной точки  $p_1$  и заканчивается там же, сделав оборот. Проекция импульса на фазовую плоскость системы (8) изображена на рис. 15 справа, а его профиль – на рис. 16. Импульс бежит по низкорекреационному стационару, скорость реакции на котором близка к нулю, и описывает смещающуюся зону высокой скорости поверхностной реакции (рис. 17).

**4.2. Спиральные волны.** В двумерном случае в возбудимой среде наблюдаются спиральные волны разных видов – простейшие ревербераторы (рис. 18 а), спиральные пары (рис. 18 б) и другие. В рассматриваемой задаче возбудить устойчивую периодическую спиральную волну не удалось. Во всех расчетах распределенной детерминистической модели имеет место дрейф ядра спиральной волны.

**4.3. Уединенные бегущие импульсы в имитационной модели.** В стохастической модели в возбудимой среде наблюдается уединенный бегущий импульс типа а). Его можно воспроизвести в параметрической области точечной детерминистической модели, примыкающей слева к области множественности стационарных состояний.

Заметим, что в имитационной модели малого объема в данной области изменения управляющего параметра наблюдаются наведенные внутренними флуктуациями колебания скорости реакции; движение реакционной системы на фазовой плоскости осуществляется по, так называемому, стохастическому предельному циклу [20]. Именно стохастический предельный цикл использовался нами для подготовки начальных условий. Процедура состояла в следующем. Методом Монте-Карло на квадратном фрагменте решетки воспроизводился стохастический предельный цикл. Из мгновенных снимков поверхности, выполненных через равные промежутки времени, составлялся прямоугольный фрагмент решетки, который и брался в качестве начального состояния.



**Рис. 18.** Примеры спиральных волн в возбудимой среде ( $k_1=1$ ,  $k_{-1}=0.2$ ,  $k_2=0.5$ ,  $k_3=10^3$ ,  $k_4=0.03$ ,  $k_5=0.005$  с<sup>-1</sup>): а) простейший ревербератор,  $D_1=1$ ,  $D_2= D_3=0.1$ , сетка 200x200 точек; б) спиральная пара,  $D_1=2$ ,  $D_2= D_3=0,2$ , сетка 220x220 точек; граничные условия Неймана

В численном эксперименте не удалось наблюдать устойчивый уединенный бегущий импульс. Через достаточно короткое время, сопоставимое со временем одного прохода импульса по поверхности, независимо от размеров решетки форма импульса искажалась, и он разрушался. Причина гибели одиночного импульса и других локализованных структур

в возбудимой среде может заключаться в противоречивости условий их зарождения и распространения. С одной стороны, стохастический предельный цикл инициируется внутренними флуктуациями концентраций веществ на поверхности, поэтому численное исследование этого явления проводится на решетках небольшого размера при низкой подвижности адсорбированных частиц. С другой стороны, для описания продвижения уединенного бегущего импульса по поверхности необходимо рассматривать большие решетки и снижать влияние естественных шумов путем увеличения скоростей миграции.

## 5. Фазовые волны

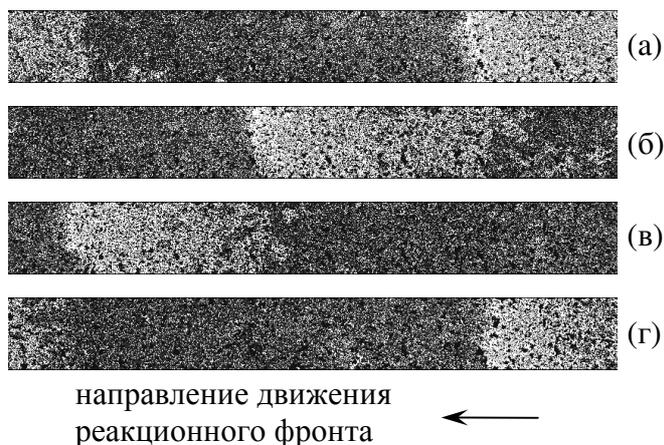
*Фазовые волны* возникают в автоколебательной активной среде. В этом случае фазовое пространство точечной детерминистической модели содержит замкнутую изолированную траекторию, к которой со временем притягиваются все траектории системы – предельный цикл Пуанкаре. Типичный параметрический портрет точечной модели, содержащий область автоколебаний, построен на рис. 1. Поскольку волны в автоколебательной среде переносят не вещество, а только фазу, их называют *фазовыми*.

Устойчивые макроскопические колебательные режимы экспериментально наблюдаются при окислении СО на монокристаллах и поликристаллических поверхностях металлов платиновой группы различной ориентации в большом диапазоне изменения давления [32,33]. Чаще всего макроскопические автоколебания наблюдаются на высокореакционных поверхностях. Синхронизация локальных осцилляторов может осуществляться через газовую фазу, посредством теплообмена или за счет диффузии подвижных адсорбированных частиц. На мезоуровне в таких реакционных системах обнаружен широкий спектр автоволновых явлений: бегущие и стоячие волны, взаимодействующие спиральные волны, ведущие центры.

### 5.1. Имитационное моделирование фазовых волн.

Для воспроизведения фазовых волн методом Монте-Карло в колебательной области системы ОДУ (4) воспользуемся специальной технологией задания начальных условий, упомянутой в разделе 4.3 [34].

Составим решетку, включающую 100x800 центров адсорбции, из восьми квадратов. Они представля-

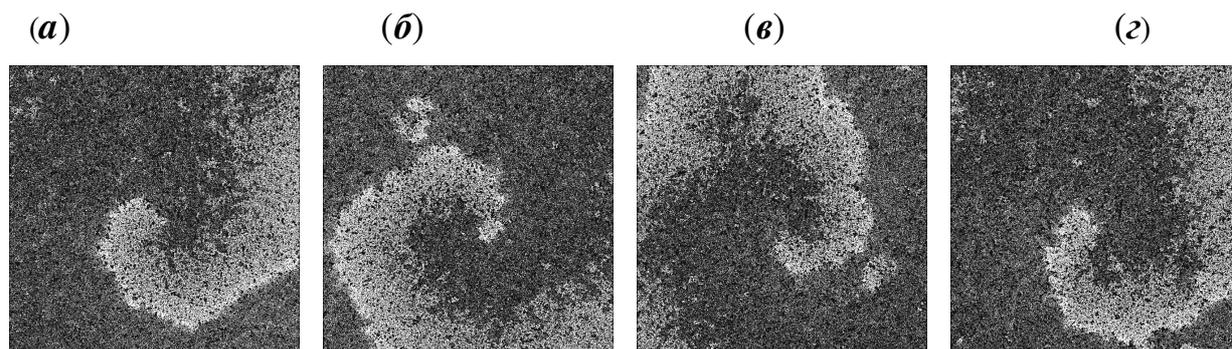


**Рис. 19.** МК; фазовая волна; (а)  $t=20$ , (б) 70, (в) 120, (г) 170 с

ют собой последовательные мгновенные снимки каталитической поверхности, полученных при моделировании реакции окисления СО методом Монте-Карло на квадратной решетке 100x100 узлов через равные промежутки времени  $\delta t = T/8$ . Здесь  $T$  – средний период колебаний скорости реакции. Расчеты велись при  $k_1 = 1.0 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0.2 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 0 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_3 = 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_4 = 0.03 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_5 = 0.005 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_6 = 100 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_7 = k_8 = 0 \text{ с}^{-1}$ .

Результаты стохастического моделирования распространения кислородной фазовой волны по поверхности катализатора приведены на рис. 19 (использованы периодические граничные условия). В отличие от уединенного бегущего импульса, фазовая волна обладает значительной устойчивостью, что обусловлено свойствами среды.

**5.2. Спиральная волна.** Сложим из четырех последовательных мгновенных снимков фрагмента 100x100 ( $\delta t = T/4$ ) квадрат со стороной 200 узлов, располагая исходные части, например, против часовой стрелки. Используя полученный фрагмент в качестве начального, в численном эксперименте можно наблюдать спиральную волну (ревербератор), вращающуюся по часовой стрелке (рис.20).



**Рис. 20.** МК; спиральная волна; фрагмент 200x200; граничные условия – свободные границы; (а)  $t=230$ , (б) 280, (в) 330, (г) 380 с

### Заключение

В последние десятилетия произошел качественный прорыв в экспериментальном изучении процессов на каталитических поверхностях. Создание новейших средств наблюдения с высочайшим пространственным разрешением (фотоэлектронный эмиссионный микроскоп, сканирующий туннельный микроскоп) позволило заглянуть на микроуровень и обнаружить множество неожиданных нетривиальных явлений. Результаты исследований во многом изменили сложившиеся представления о механизмах поверхностных процессов и раскрыли новые горизонты в прикладном использовании, в том числе в нанотехнологиях. Высочайшей оценкой достижений экспериментальной науки стало присуждение немецкому профессору Герхарду Эртлу в 2007 году Нобелевской премии по химии за

экспериментальные исследования химических процессов на твердых поверхностях.

Экспериментальные результаты обязывают учитывать новые явления в теоретических моделях, поэтому проблема создания систем адекватных согласованных математических моделей, включающих модели атомарного уровня, выходит на передний план. В данной работе такой системный подход применен к важнейшей реакции экологического катализа – реакции окисления угарного газа. Разработаны согласованные математические модели каталитической реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  макро-, мезо- и атомарного уровня. Проведен качественный анализ решений точечной детерминистической модели (поиск стационарных решений и исследование их устойчивости, определение точек бифуркаций). В пространстве внешних управляющих параметров указаны области существования экспериментально наблюдаемых пространственно-временных структур, которые воспроизведены и изучены в рамках пространственно-распределенных моделей.

### Литература

1. Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979, 273 с.
2. В.А. Васильев, Ю.М. Романовский, В.Г. Яхно. Автоволновые процессы. - М.: Наука, 1987, 239 с.
3. W. Engel, M.E. Kordesch, H.H. Rotermund, S. Kubala, A. Von Oertzen // *Ultramicroscopy*, **36**, 148 (1991).
4. R. Imbihl, G. Ertl // *Chem. Rev.*, **95**, 697 (1995).
5. В.П. Жданов. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. – М.: Наука, 1988, 320 с.
6. Г.Г. Еленин // *Российский химический журнал*, **XL** (2), 19 (1996).
7. P. Hugo, M. Jakubith // *Chem. Ing. Techn.*, **44**, 383 (1972).
8. H. Veusch, P. Fieguth, E. Wicke // *Chem. Ing. Techn.*, **44**, 445 (1972).
9. В.Д. Беляев, М.М. Слинько, В.И. Тимошенко, М.Г. Слинько // *Кинетика и Катализ*, **14** (3), 810 (1973).
10. J.E. Turner, B.C. Sales, M.B. Maple // *Surf. Sci.*, **103**, 54 (1981).
11. J.E. Turner, B.C. Sales, M.B. Maple // *Surf. Sci.*, **109**, 591 (1981).
12. B.C. Sales, J.E. Turner, M.B. Maple // *Surf. Sci.*, **114**, 381 (1982).
13. А.Г. Макеев, Н.Л. Семендяева // *Матем. Моделирование*, **8** (8), 76 (1996).
14. A.P.J. Jansen // *Computer Phys. Comm.*, **86**, 1 (1995).
15. В.И. Елохин, Е.И. Латкин // *ДАН*, **344** (1), 56 (1995).
16. A.L. Vishnevskii, E.I. Latkin, V.I. Elokhin // *Surf. Rev. Lett.*, **2** (4), 459 (1995).
17. J. Segers. Algorithms for the simulation of surface processes. - Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1999, 212 p.

18. V.P. Zhdanov // Surf. Sci. Rep., **45**, 231 (2002).
19. E.S. Kurkina, N.L. Semendyaeva // Surf. Sci., **558** (2004), 122.
20. Е.С. Куркина, Н.Л. Семендяева // Кинетика и катализ, **46** (4), 485 (2005).
21. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. В 2-х ч. - М.: Наука, 1976, Ч.1 584 с, Ч.2 620 с.
22. Г. Эйринг, С.Г. Лиин, С.М. Лиин. Основы химической кинетики. М.: - Мир, 1983, 528 с.
23. Методы Монте-Карло в статистической физике / Ред. К. Биндер. - М.: Мир, 1982, 400 с.
24. А.Ю. Лоскутов, А.С. Михайлов. Введение в синергетику. М.: - Наука, 1990, 272 с.
25. E. Wicke, P. Kummann, W. Keil, J. Schiefner // J. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., **84**, 315 (1980).
26. V.P. Zhdanov, B. Kasemo // Surf. Sci. Rep., **20**, 113 (1994).
27. M. Ehsasi, M. Matloch, O. Frank, J.H. Block, K. Christmann, F.S. Rys, W. Hirschwald // J. Chem. Phys., **91**, 4949 (1989).
28. В.А. Давыдов, В.С. Зыков, А.С. Михайлов // УФН, **161** (8), 45 (1991).
29. T. Fink, R. Imbihl, G. Ertl // J. Chem. Phys., **91**, 5002 (1989).
30. Н.Н. Rotermund, S. Jakubith, A. Von Oertzen, G. Ertl // Phys. Rev. Lett., **66**, 3083 (1990).
31. S. Nettesheim, A. Von Oertzen, Н.Н. Rotermund, G. Ertl // J. Chem. Phys., **98**, 9977 (1993).
32. M. Sander, R. Imbihl, G. Ertl // J. Chem. Phys., **97**, 5193 (1992).
33. M. Sander, M.R. Basser, R. Imbihl, G. Ertl // Vacuum, **41**, 272 (1990).
34. E.I. Latkin, V.I. Elokhin, V.V. Gorodetskii // Chem. Ing. J., **91**, 123 (2003).