

В.И. Быков¹, Н.В. Киселев², С.Б. Цыбенкова³

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия (1)

Красноярский государственный университет, Красноярск, Россия (2)

Российский государственный социальный университет, Москва, Россия (3)

ДИФфуЗИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ КРИВИЗНЫ

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты качественного и численного исследования бифуркаций и динамики процессов типа «реакция+диффузия» для четырех классических топологий химически активной поверхности. Показано, что условия диффузионной неустойчивости существенно зависят от локальной кривизны поверхности: при прочих равных условиях вероятность потери устойчивости однородного по пространству стационарного состояния возрастает с ростом величины кривизны поверхности. Численно исследованы возникающие диссипативные структуры — нестационарные структуры и автоволны на поверхности катализатора.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется обширный экспериментальный материал по исследованию структур и автоволн на поверхности металлических катализаторов [1—8]. При этом соответствующее математическое описание диффузии и реакции, как правило, делается в рамках моделей массопереноса на поверхности пластины [2, 9—12]. Вместе с тем, условия возникновения бифуркаций типа потери устойчивости однородных стационарных состояний существенно зависят от топологии поверхности, на которой происходит диффузия и химические превращения адсорбированных реагентов.

В данной работе проведено численное и качественное исследование бифуркаций и динамики процессов типа «реакция+диффузия» для четырех классических топологий активной поверхности — пластины, сферы, цилиндра и тора. Показано, что условия диффузионной неустойчивости существенно зависят от топологии и локальной кривизны поверхности. Численно исследованы возникающие диссипативные структуры — нестационарные структуры и автоволны на поверхности катализатора.

2. МОДЕЛЬ «РЕАКЦИЯ+ДИФфуЗИЯ»

В предположении, что диффузия адсорбированного вещества на поверхности катализатора происходит за счет его «перескока» на соседнее свободное место, математическая модель типа «реакция+диффузия» может быть представлена в виде [9]:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = f_i(x, z) + D_i(z\Delta x_i - x_i\Delta z), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Доля свободной поверхности z определяется из материального баланса для адсорбированных веществ:

$$z = 1 - \sum x_i, \quad (2)$$

кинетические зависимости $f_i(x, z)$ являются функциями вектора $x = (x_1, \dots, x_n)$ степеней покрытия «подвижных» веществ на поверхности катализатора и доли свободной поверхности z . Коэффициенты диффузии D_i в (1) предполагаются постоянными для поверхностей постоянной кривизны (пластина, сфера). В общем случае дифференциальный оператор диффузии имеет более сложный вид.

Для пластины оператор Лапласа имеет традиционный вид:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial l_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial l_2^2}. \quad (3)$$

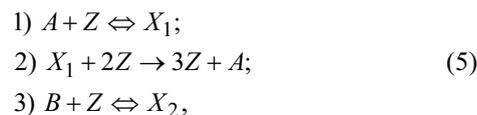
Для сферы радиусом R оператор Лапласа в угловых координатах (φ, ψ) записывается следующим образом:

$$\Delta = \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{(R^2 \cos \varphi)^2} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} - \frac{\operatorname{tg} \varphi}{R^2} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (4)$$

Система (1) должна быть дополнена теми или иными краевыми условиями. Например, для конечной пластины на ее краях принимались условия непротекания. Поверхности цилиндра и тора задаются «склеиванием» соответствующих сторон пластины. Операторы Лапласа для цилиндра и тора, так же как и (4), содержат один или два геометрических параметра соответственно. Именно эти параметры и фигурируют в условиях потери устойчивости однородного стационарного состояния.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для всех рассмотренных геометрий активной поверхности рассматривалась одна кинетическая подсистема — простейший автокаталитический осциллятор:



который можно интерпретировать как механизм обратимой адсорбции вещества A на катализаторе Z . Буферная стадия 3) может быть проинтерпретирована, например, как обмен активными местами

поверхности и объема катализатора, как его обратимое отравление и т.п.

Развитая процедура параметрического анализа моделей типа (1) для различных операторов Лапласа позволяет выписать условия потери устойчивости однородного стационарного состояния и численно исследовать динамику процесса «реакция+диффузия» для различных топологий поверхности. Эти условия содержат все основные кинетические, диффузионные и геометрические параметры, а также частоты гармоник возмущений однородного стационарного состояния.

Например, при значениях параметров: $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0.0256$, $k_2 = 1$, $k_3 = 0.0032$, $k_{-3} = 0.005$, $D_1 = 0$, $D_2 = 10^{-5}$ на поверхности пластины (единичного квадрата) соответствующая схеме (5) модель:

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = D_1(z\Delta x_1 - x_1\Delta z) + w_1 - w_2;$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} = D_2(z\Delta x_2 - x_2\Delta z) + w_3;$$

$$w_1 = k_1z - k_{-1}x_1, \quad w_2 = k_2x_1z^2;$$

$$w_3 = k_3z - k_{-3}x_2, \quad z = 1 - x_1 - x_2,$$

имеет пространственно неоднородные решения, осциллирующие во времени.

Для поверхности сферы единичного радиуса при $D_1 = 10^{-6}$, $D_2 = 10^{-7}$ и тех же кинетических параметрах, что и для пластины, найдены нестационарные режимы типа бегущих волн.

Как показывают расчеты, для цилиндрической поверхности при потере устойчивости однородного решения возникает спиновый режим – по цилиндрической поверхности по спирали движется с постоянной скоростью структура в виде пятна. На поверхности тора спиновые режимы характеризуются периодически меняющейся скоростью движения пятна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, топология поверхности играет важную роль в проявлении нелинейных и нестационарных свойств систем типа «реакция+диффузия». Локальная кривизна поверхности, на которой осуществляются процессы массопереноса и химические реакции, существенно влияет на условия потери устойчивости однородных по пространству стационарных состояний. Указанные критические явления характеризуются появлением неоднородных и нестационарных режимов диффузии на химически активных поверхностях металлов.

В нашей работе проведено исследование бифуркаций и динамики процессов типа «реакция+диффузия» для четырех классических топологий активной поверхности — пластины, сферы, цилиндра и тора. Показано, что условия диффузионной неустойчивости существенно зависят от ло-

кальной кривизны поверхности. При прочих равных условиях вероятность потери устойчивости однородного по пространству стационарного состояния возрастает с ростом величины кривизны поверхности.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- x – вектор концентраций реагентов;
 x_i – концентрации веществ;
 z – доля свободной поверхности;
 D_i – коэффициенты диффузии;
 $f_i(x, z)$ – функции кинетических зависимостей;
 A, B, X_i, Z – символы веществ;
 w_i – скорости реакций;
 k_i – константы скоростей стадий;
 ℓ_1, ℓ_2 – декартовы координаты для пластины;
 R – радиус сферы;
 φ, ψ – полярные координаты для сферы;
 Δ – оператор Лапласа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Барелко В.В.** Явления бегущих волн в реакциях глубокого окисления на платине // Проблемы кинетики и катализа. Глубокое каталитическое окисление углеводородов. М.: Наука, 1981. № 18. С. 61—80.
2. **Быков В.И.** Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. 256 с.
3. **Slinko M.M., Jaeger N.I.** Oscillatory heterogeneous catalytic systems. Amsterdam: Elsevier, 1994. 420 p.
4. **Imbihl R., Ertl G.** Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis // Chem.Rev. 1995. Vol. 95. № 3. P. 697—733.
5. **Колебания и бегущие волны в химических системах/** Под ред. Р. Филда, М. Бургер. М.: Мир, 1988. 720 с.
6. **Городецкий В.В.** Наблюдение и природа химических волн в реакциях окислительного катализа на платиновых металлах. Автореф. ... докт. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН. 2001. 36 с.
7. **Zhdanov V.P.** Monte Carlo simulation of oscillations, chaos and pattern formation in heterogeneous catalytic reactions // Surface Science Reports. 2002. Vol. 45. P. 231—326.
8. **Zhdanov V.P.** Periodic perturbation of the kinetics of heterogeneous catalytic reactions // Surface Science Reports. 2004. Vol. 55. P. 1—48.
9. **Вольперт А.И., Иванова А.Н.** Математические модели в химической кинетике // Математическое моделирование. Нелинейные дифференциальные уравнения математической физики. М.: Наука, 1987. С. 57—102.
10. **Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г.** Моделирование реакции на поверхности катализатора // ДАН. 2003. Т. 388. № 6. С. 769—773.
11. **Быков В.И., Татаренко А.А., Слинько М.Г.** Структуры в адсорбционном слое на поверхности катализатора и их макрокинетическое описание // ДАН. 2003. Т. 392. № 5. С. 635—638.
12. **Быков В.И., Иванова А.Н.** Условия критичности для сложных каталитических механизмов с двумя типами активных центров // ДАН. 2003. Т. 393. № 5. С. 636—638.