

СВЯЗЬ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В МЕХАНИЗМЕ ЛЕНГМЮРА—ХИНШЕЛЬВУДА С ТИПОМ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ: КВАДРАТНАЯ РЕШЕТКА, АДДИТИВНЫЕ СМЕСИ

Было изучено влияние латеральных взаимодействий на область множественности механизма Ленгмюра—Хиншельвуда для некоторых наборов энергий латеральных взаимодействий на квадратной решетке. Наборы латеральных взаимодействий выбирались таким образом, чтобы полностью охватить не изученные ранее области параметров. Целью работы является завершение изучения построенной модели для аддитивных смесей. В отличие от предшествующих работ в явном виде учитывалось разбиение пространства параметров на области с различной фазовой диаграммой основного состояния. Для упрощения анализа рассматривался случай необратимой адсорбции по обоим компонентам. Показано, что когда рассматриваемая система имеет два внутренних стационарных состояния, то она тем не менее может иметь различные фазовые диаграммы.

Ключевые слова: математическое моделирование адсорбции и реакции, модель решеточного газа, механизм Ленгмюра—Хиншельвуда, критические явления.

Работа была выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17–71–20053).

Введение. Критические явления в гетерогенно-каталитических системах являются одним из наиболее важных и интересных особенностей химической кинетики [1, 2]. Под критическими явлениями в химической кинетике понимаются такие явления, как множественность стационарных состояний, периодические и стохастические автоколебания. Наиболее обычной и важной особенностью кинетики гетерогенно-каталитических реакций, с точки зрения приложений, оказывается множественность стационарных состояний (м.с.с.). Чаще всего причиной возникновения изотермической м.с.с. считают структуру механизма реакции. Вместе с тем хорошо известно, что критические явления (в том числе м.с.с.) могут быть следствием совместного влияния структуры механизма реакции и неидеальности адсорбционного слоя. Причин неидеальности адсорбционного слоя может быть несколько: неоднородность поверхности, ограниченная подвижность адсорбированных веществ, значительный размер адсорбированных молекул, реконструкция и релаксация поверхности и, наконец, наличие латеральных взаимодействий между адсорбиро-

ванными атомами и молекулами как одного, так и различных сортов. Полный анализ влияния на кинетику химических реакций всех перечисленных видов неоднородности очень трудная проблема, далекая от окончательного решения. Это обусловлено сложностью и трудоемкостью как экспериментальных, так и теоретических исследований процессов на поверхности твердых тел. В связи с этим ниже мы будем рассматривать только случай неидеальности адсорбционного слоя, индуцированной латеральными взаимодействиями.

Здесь и далее под латеральными взаимодействиями мы будем понимать конечные по величине силы притяжения или отталкивания между адсорбированными частицами. Природа этих взаимодействий достаточно сложна, что иногда приводит к их знакопеременности в зависимости от расстояния между взаимодействующими молекулами. Не редкость и многочастичные взаимодействия. При не слишком высоких температурах наличие латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами может приводить к образованию упорядоченных фаз различной структуры, наличие

которых естественно влияет на кинетику гетерогенно-каталитических систем [3, 4]. Выяснению связи между фазовыми диаграммами адсорбционного слоя и м.с.с. для одного из простейших механизмов гетерогенно-каталитических процессов посвящена предлагаемая работа.

В работах [5, 6] было изучено влияние латеральных взаимодействий на множественность стационарных состояний для классического механизма Ленгмюра–Хиншельвуда. Был рассмотрен простейший случай только ближайших латеральных взаимодействий на трех классических решетках: квадратной, треугольной и шестиугольной. Неидеальность адсорбционного слоя, связанная с ограниченной подвижностью адсорбированных частиц или иными причинами, авторами не учитывалась. Предположение о неограниченной подвижности адсорбированных частиц позволяет считать, что адсорбционный слой в ходе реакции всегда находится в состоянии термодинамического равновесия. Это обстоятельство позволяет использовать аппарат современной статистической физики при определении концентрационной зависимости констант скорости адсорбции, десорбции и реакции в механизме Ленгмюра–Хиншельвуда.

В рамках построенной модели свойства адсорбционного слоя полностью определяются гамильтонианом соответствующей модели решеточного газа (МРГ), который может быть записан как

$$H_{eff} = \varepsilon_{AA} \sum_{\langle i,j \rangle} n_{A_i} n_{A_j} + \varepsilon_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} (n_{A_i} n_{B_j} + n_{B_i} n_{A_j}) + \varepsilon_{BB} \sum_{\langle i,j \rangle} n_{B_i} n_{B_j} - \mu_A \sum_i n_{A_i} - \mu_B \sum_i n_{B_i}, \quad (1)$$

где ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} — энергии взаимодействия ближайших соседей соответствующего типа; μ_A , μ_B — химические потенциалы адсорбированных частиц соответствующего типа; n_{A_i} , n_{B_i} — числа заполнения узла i частицами сорта A и B , равные нулю, если узел пуст, и равные единице, если узел заполнен частицей соответствующего типа. Заметим, что в данной модели адсорбционного слоя выполняется условие $n_{A_i} n_{B_i} \equiv 0$.

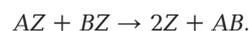
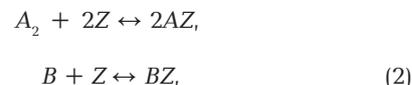
Легко видеть, что свойства адсорбционного слоя в условиях термодинамического равновесия полностью определяются набором параметров (ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB}) и температурой.

В работах [5, 6] было изучено поведение механизма Ленгмюра–Хиншельвуда при всех возможных комбинациях наборов латеральных взаимодействий из множества $\{10 \text{ кДж/моль}; 0 \text{ кДж/моль}; -10 \text{ кДж/моль}\}$ и различных температурах. Предполагалось, что эти 27 наборов энергетических параметров модели (в соответствии с общими принципами теории планирования эксперимента) полностью охватывают все возможные варианты поведения системы.

Однако проведенный недавно полный анализ основного состояния МРГ с гамильтонианом (1) на квадратной решетке при $\varepsilon_{AB} = 0$ [7] показал, что разбиение пространства параметров (ε_{AA} , ε_{BB}) на области с различными типами фазовых диаграмм таково, что 6 из 9 наборов энергий взаимодействия (соответствующих условию $\varepsilon_{AB} = 0$) оказываются на границе раздела областей, и внутренность четырех областей из шести оказалась неисследованной [5, 6]. Таким образом, представляет несомненный интерес дополнить полученные ранее результаты,

проведя исследование структуры области множественности в точках, соответствующих не рассмотренным типам фазовых диаграмм адсорбционного слоя.

Модель и метод. Исследуемая нами модель и методы ее изучения подробно описаны в монографии [6], поэтому здесь мы ограничимся очень кратким изложением. Классический механизм Ленгмюра–Хиншельвуда может быть представлен в следующем виде [8, 9]



Первая стадия описывает процессы бимолекулярной диссоциирующей адсорбции и ассоциирующей бимолекулярной десорбции, вторая стадия описывает процессы мономолекулярной адсорбции и десорбции. Здесь Z — активный центр поверхности твердого катализатора. Третья стадия описывает реакцию между адсорбированными частицами разных сортов с образованием и мгновенной десорбцией продукта AB . В частности, этим механизмом (в первом приближении) описывается промышленно важная реакция окисления CO до CO_2 на поверхности платинового катализатора.

В рамках модели решеточного газа и теории переходного состояния [10] кинетические уравнения для механизма Ленгмюра–Хиншельвуда (2) в предположении термодинамической равновесности адсорбционного слоя и с учетом наличия латеральных взаимодействий могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = 2k_1 P_{A_2} P_{00} - 2k_{-1} P_{00} \exp\left(\frac{2\mu_A}{k_B T}\right) - k_3 P_{00} \exp\left(\frac{\mu_A + \mu_B}{k_B T}\right) \\ \frac{dy}{dt} = k_2 P_B (1 - x - y) - \\ - k_{-2} (1 - x - y) \exp\left(\frac{\mu_B}{k_B T}\right) - k_3 P_{00} \exp\left(\frac{\mu_A + \mu_B}{k_B T}\right), \end{cases} \quad (3)$$

где k_B — константа Больцмана; T — температура в К; k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 — константы скорости прямых и обратных реакций соответствующих стадий механизма Ленгмюра–Хиншельвуда в пределе малых покрытий поверхности; x , y — степени заполнения поверхности частицами сорта A и B соответственно; P_{A_2} , P_B — давления в газовой фазе; P_{00} — вероятность найти пустыми два ближайших узла решетки.

В дальнейшем мы будем рассматривать только необратимую адсорбцию ($k_{-1} = k_{-2} = 0$) и квадратную решетку.

Несложно показать, что в случае необратимой адсорбции в исследуемой системе всегда существуют два граничных стационарных состояния $(x, y) = (0, 1)$ и $(x, y) = (1, 0)$, первое из которых является устойчивым узлом, второе стационарное состояние — седлом.

При определенных условиях даже в идеальном случае (отсутствие латеральных взаимодействий) в системе могут существовать стационарные состояния (с.с.), принадлежащие внутренности симплекса реакции, который в данном случае определяется системой неравенств $x \geq 0$; $y \geq 0$; $x + y \leq 1$.

Из (3) при условии необратимости адсорбции по обоим веществам для определения внутренних

стационарных состояний можно записать следующую систему уравнений [6]

$$\begin{cases} \mu_B = \ln u - \mu_A \\ v = \frac{uP_{00}}{1-x-y} \end{cases} \quad (4)$$

Здесь и далее будем считать химические потенциалы μ_A и μ_B безразмерными. Безразмерные величины u и v в системе уравнений (4) определяются следующим образом

$$\begin{cases} u = 2k_1 P_{A_2} / k_3 \\ v = k_2 P_B / k_3 \end{cases} \quad (5)$$

и фактически задают давления в газовой фазе.

Второе уравнение системы (4) не может быть в общем случае решено в аналитическом виде. Для приближенного вычисления величины $\frac{P_{00}}{1-x-y}$ нами использован метод трансфер-матрицы, являющийся одним из наиболее мощных методов современной теоретической физики [11, 12].

Далее мы будем рассматривать гамильтониан (1) при условии $\epsilon_{AB} = 0$.

Для данного случая в адсорбционном слое может существовать шесть различных фаз, структуры которых показаны на рис. 1. Анализ основного состояния при $\epsilon_{AB} = 0$ показывает, что плоскость параметров $(\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB})$ разбивается на 6 областей, показанных на рис. 2, в каждой из которых фазовые диаграммы основного состояния имеют свою структуру [5, 6]. На этом же рисунке показаны точки (заполненные кружочки), в которых ранее изучалась данная система. Хорошо видно, что часть областей с качественно отличающимися фазовыми диаграммами ранее не рассматривались.

Результаты и обсуждение. Как и в предыдущих работах, вычисления проводились при $T = 500$ К, $\epsilon_{AB} = 0$ кДж/моль и ширине бесконечной полосы, используемой в методе трансфер-матрицы, равной 4, с помощью программы, написанной на языке Fortran, с визуализацией результатов в математическом пакете MATLAB.

Нами были построены диаграммы кратности для 32 наборов латеральных взаимодействий $(\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB})$, лежащих в областях В, С, Е, F (рис. 2, незаполненные кружочки).

Как и следовало ожидать, диаграммы кратности у наборов (i, j) и (j, i) одинаковы.

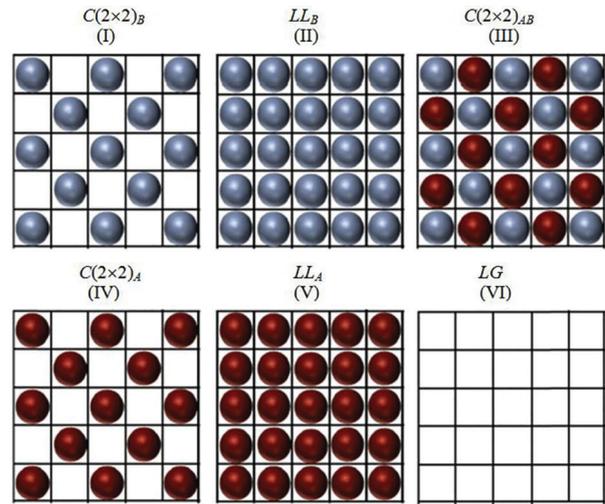


Рис. 1. Все возможные фазы рассматриваемой модели при учете взаимодействий только ближайших соседей

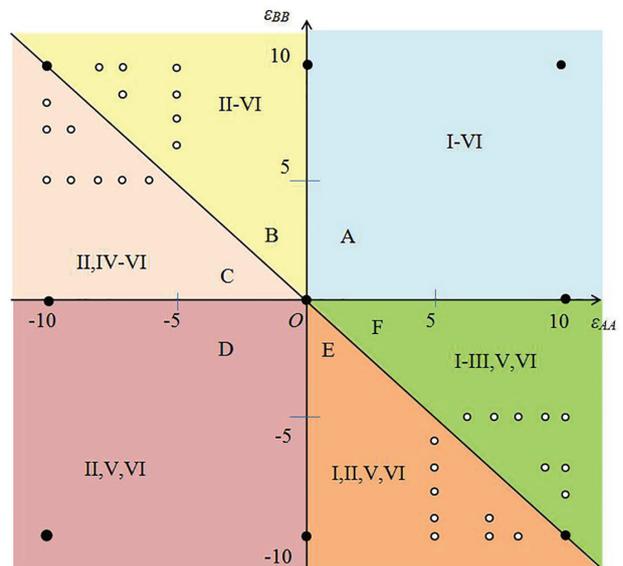


Рис. 2. Разбиение плоскости параметров $(\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB})$ на области эквивалентности фазовых диаграмм основного состояния (A, B, C, D, E, F), в каждой из которых показаны существующие фазы. Заполненные кружочки показывают 9 наборов параметров $(\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB})$, изученных ранее [1-4], незаполненные кружочки — 32 набора из областей B, C, E, F, изученных в данной работе

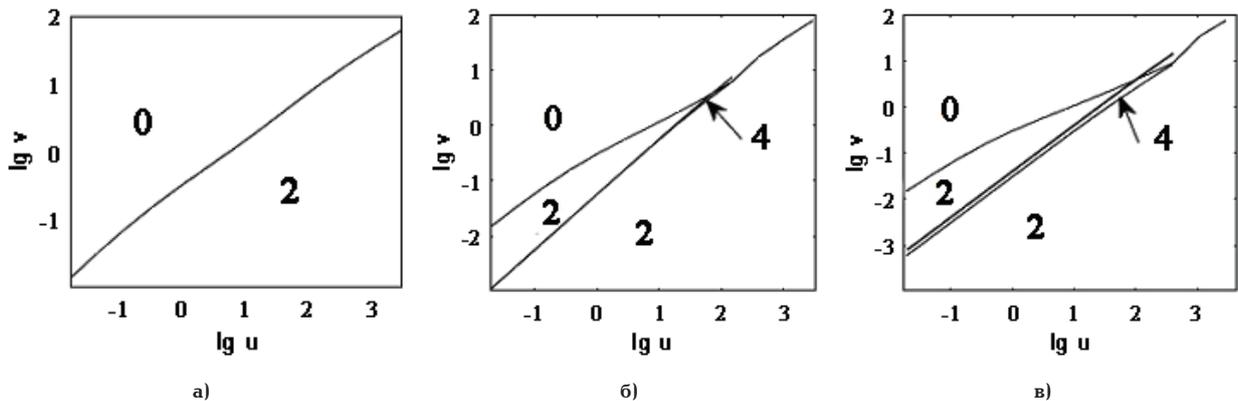


Рис. 3. Диаграммы кратности для наборов $(\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB})$: а — (-5,6); б — (-5,8); в — (-5; 9). Числами обозначено количество внутренних ст.с.

1. Диаграммы кратности с двумя внутренними стационарными состояниями имеют следующие наборы:

из области С: $(-10,5)$, $(-10,7)$, $(-9,5)$, $(-9,7)$, $(-8,5)$, $(-7,5)$, $(-6,5)$,

из области Е: $(5,-10)$, $(7,-10)$, $(5,-9)$, $(7,-9)$, $(5,-8)$, $(5,-7)$, $(5,-6)$,

из области В: $(-5,6)$, $(-5,7)$,

из области F: $(6,-5)$, $(7,-5)$.

2. Диаграммы кратности с четырьмя внутренними стационарными состояниями имеют следующие наборы:

из области С: $(-10,8)$,

из области Е: $(8,-10)$,

из области В: $(-8,10)$, $(-7,9)$, $(-7,10)$, $(-5,8)$, $(-5,9)$, $(-5,10)$,

из области F: $(10,-8)$, $(9,-7)$, $(10,-7)$, $(8,-5)$, $(9,-5)$, $(10,-5)$.

На рис. 3 приведены диаграммы кратности для моделей $(-5,6)$, $(-5,8)$ и $(-5,9)$ соответственно.

Показано, что для наборов латеральных взаимодействий, имеющих фазовые диаграммы, топологически эквивалентные фазовой диаграмме для идеального адсорбционного слоя, диаграммы кратности также топологически эквивалентны диаграмме кратности для идеального адсорбционного слоя. Ранее [4] утверждалось, что для квадратной решетки справедливо и обратное утверждение. С учетом анализа результатов, полученных в данной работе для не исследованных ранее областей пространства параметров, нами продемонстрировано, что, как и в случае шестиугольной и треугольной решеток, изученных ранее для 27 наборов латеральных взаимодействий, обратное утверждение в общем случае несправедливо.

Библиографический список

1. Bykov V. I., Elokhin V. I., Gorban A. N. [et al.]. Kinetic models of catalytic reactions // *Comprehensive chemical kinetics* / Ed. R. G. Compton. Amsterdam: Elsevier, 1991. Vol. 32. 391 p.
2. Slinko M. M., Jaeger N. I. Oscillatory heterogeneous catalytic systems. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1994. Vol. 86. 420 p.
3. Weinberg W. H. Order-disorder phase transitions in chemisorbed overlayers // *Annual Review of Physical Chemistry*. 1983. Vol. 34. P. 217–243.
4. Ertl G. Phase transitions at gas/solid interfaces // *Langmuir*. 1987. Vol. 3 (1). P. 4–12.
5. Мышлявцев А. В., Мышлявцева М. Д. Латеральные взаимодействия в адсорбционном слое и критические явления в реакции, протекающей по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48, № 4. С. 576–585.
6. Мышлявцев А. В., Мышлявцева М. Д. Механизм Ленгмюра – Хиншельвуда: неидеальность адсорбционного слоя и

автоколебания: моногр. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. 120 с. ISBN 978-5-8149-1300-5.

7. Fefelov V. F., Myshlyavtsev A. V., Myshlyavtseva M. D. Phase diversity in an adsorption model of an additive binary gas mixture for all sets of lateral interactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 10359–10368.

8. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 250 с.

9. Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.

10. Жданов В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 296 с.

11. Runnels L. K., Combs L. L. Exact finite method of lattice statistics. I. Square and triangular lattice gases of hard molecules // *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 45, no. 7. P. 2482–2492.

12. Bartlett N. C., Einstein T. L., Roelofs L. D. Transfer-matrix approach to estimating coverage discontinuities and multicritical point positions in two-dimensional lattice gas phase diagram // *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 34, no. 3. P. 1616–1625.

АНИСИМОВА Галина Дмитриевна, аспирантка кафедры «Высшая математика».

SPIN-код: 8939-6023

AuthorID (РИНЦ): 748354

Адрес для переписки: gdanisimova@gmail.com

МЫШЛЯВЦЕВ Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор (Россия), проректор по учебной работе.

SPIN-код: 1405-0884

AuthorID (РИНЦ): 44784

AuthorID (SCOPUS): 6701836796

ResearcherID: H-7654-2013

Адрес для переписки: myshlav@mail.ru

МЫШЛЯВЦЕВА Марта Доржукаевна, доктор физико-математических наук, доцент (Россия), заведующая кафедрой «Высшая математика».

SPIN-код: 4952-9267

AuthorID (РИНЦ): 391268

ResearcherID: H-5361-2013

Для цитирования

Анисимова Г. Д., Мышлявцев А. В., Мышлявцева М. Д. Связь критических явлений в механизме Ленгмюра – Хиншельвуда с типом фазовой диаграммы адсорбционного слоя: квадратная решетка, аддитивные смеси // *Омский научный вестник*. 2018. № 6 (162). С. 240–243. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-162-240-243.

Статья поступила в редакцию 31.10.2018 г.

© Г. Д. Анисимова, А. В. Мышлявцев, М. Д. Мышлявцева