

УДК 541.128.13

© 1991 г.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО  
КАТАЛИЗА

Крылов О. В.

Рассмотрен ряд основных проблем химической физики гетерогенного катализа: новые методы исследования механизма гетерогенного катализа, позволяющие изучать реакции *in situ* с малыми временными разрешениями; динамика элементарного акта, в том числе процессы обмена энергией и обмена электронами при катализе; макродинамика гетерогенного катализа, в том числе образование диссипативных структур; цепные механизмы; гетерогенно-гомогенный катализ и роль многофазности в гетерогенном катализе.

Библиография — 245 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1841
II. Методы исследования	1842
III. Динамика элементарного акта катализа	1849
IV. Макродинамика каталитического процесса	1858

## I. ВВЕДЕНИЕ

Достижения в теории гетерогенного катализа в последнее десятилетие связаны как с быстрым развитием новых физических методов исследования, так и с разработкой расчетно-теоретических методов, включающих квантовую химию, качественную теорию дифференциальных уравнений и др. К проблемам химической физики гетерогенного катализа можно отнести теорию элементарного акта, динамику каталитического процесса, организацию и самоорганизацию сложных каталитических процессов, структуру катализаторов и строение активных центров.

В настоящем обзоре рассматриваются динамика гетерогенного катализа и связанные с ней методы исследования, т. е. те физические методы, которые позволяют определить скорости различных процессов непосредственно в условиях катализа. Не обсуждаются проблемы, касающиеся структуры катализаторов и строения активных центров, которые требуют специального анализа.

Современное развитие динамики катализа характеризуется двумя тенденциями.

Первая (микроскопическая) тенденция связана с переходом исследования на атомно-молекулярный и далее на субатомный уровень, использованием достижений квантовой химии и науки о поверхностях для выяснения механизма элементарного акта адсорбции и катализа, учетом процессов передачи электрона и энергии в элементарном акте и роли отдельных уровней энергии в молекуле и в катализаторе для осуществления элементарного акта катализа.

Вторая (макроскопическая) тенденция предполагает установление закономерностей сложного каталитического процесса на основе знания скоростей составляющих его элементарных реакций, организацию и самоорганизацию катализа и переход к конструированию сложного катализатора на основании совокупности сведений об оптимальном катализаторе, ускоряющем ту или иную стадию.

Изучение кинетики и механизма каталитической реакции на микро- и макроуровне позволит решить проблему подбора активного и селективного катализатора для заданной реакции. Для этого необходимо выяснить строение промежуточных поверхностных соединений в катализе и показать зависимость скорости реакций от скоростей их образования и расходования, установить связь скорости реакции со структурой и химическим составом катализатора, а также электронным состоянием образующих его атомов, изучить изменения структуры катализатора в условиях катализа, процессы передачи электрона и энергии. Для выполнения этих требований необходимо широкое применение современных физических методов (рентгеновский анализ, дифракция электронов, различные виды оптической и электронной спектроскопии, лазерные и пучковые методы) непосредственно в условиях катализа (*in situ*).

## II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Быстрое развитие теории катализа невозможно без развития новых методов исследования, в особенности *in situ* (в условиях реакции). В 50–60-х гг. были применены оптические (ИК, УФ) и радиоспектральные (ЭПР) методы исследования поверхности катализаторов. В 70–80-х гг. бурно развивались методы рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии, дифракции медленных электронов, масс-спектроскопии вторичных ионов, протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (ПТСРП или EXAFS) и ряд других методов. Быстро совершенствуется автоматическая аппаратура для испытаний катализаторов и вычислительная техника. Ежегодно появляются новые методы.

К сожалению, в большинстве работ новые методы исследования применяют для сравнения различных свойств катализатора до или после реакции, в лучшем случае в условиях катализа, но в стационарном состоянии. Между тем для построения теории катализа необходимы прямые измерения времен динамических процессов на поверхности. Это можно сделать с помощью нестационарных методов: использования так называемых переходных (*transient*) режимов, импульсного воздействия, скачков температуры и давления газа, резкого изменения соотношения между компонентами каталитической реакции и т. д. Нужно уметь измерять как скорость каталитической реакции в нестационарных условиях, так и скорость изменения концентрации адсорбированных веществ, структуры и различных свойств самого катализатора в условиях реакции. Эти процессы надо изучать во всех временных диапазонах.

Будар [1] обратил внимание на то, что для многих гетерогенно-каталитических реакций число оборотов реакции  $n=r/N$  (скорость реакции  $r$ , отнесенная к числу активных центров поверхности  $N$ ) лежит в интервале от  $10^{-2}$  до  $10^2$  с $^{-1}$ . Соответственно характеристическое время реакции  $\tau=1/n$  составляет от  $10^2$  до  $10^{-2}$ . Именно при таких временах и числах

оборотов продукты реакции образуются в количествах, которые аналитически можно измерить в обычных каталитических экспериментах. Поэтому при анализе времен осуществления различных элементарных стадий процесса в первую очередь нужно смотреть, попадают ли они в интервал от  $10^{-2}$  до  $10^2$  с, т. е. могут ли они существенно повлиять на скорость катализа.

Нами были рассмотрены [2] характеристические времена гетерогенных процессов, принимающих участие в катализе. В указанный временной интервал попадают многие элементарные процессы: адсорбция и десорбция, большинство химических стадий на поверхности, поверхностная диффузия, фазовые переходы, захват электрона так называемыми медленными состояниями. Объемная диффузия в твердом катализаторе в большинстве случаев представляет собой более медленный процесс и скорость его влияет не столько на скорость самой каталитической реакции, сколько на изменения активности твердого тела. В то же время обмен энергией атомов и молекул с поверхностью — поступательная, колебательная и вращательная релаксация, спонтанные фазовые переходы, захват электрона так называемыми быстрыми состояниями на поверхности — это, как правило, более быстрые процессы с характеристическими временами  $10^{-12}$ – $10^{-6}$  с. Релаксация электронных возбуждений может происходить еще быстрее, за  $10^{-15}$ – $10^{-13}$  с. Однако и эти малые характеристические времена необходимо знать для построения полной динамической картины каталитического процесса.

Поэтому первостепенное значение приобретают методы измерения характеристических времен всех гетерогенных процессов, важных для катализа, как быстрых, так и медленных. Естественно, что более трудной задачей является измерение малых времен.

Надо изучать динамику изменения как состава газовой фазы, так и концентрации поверхностных соединений и структуры катализатора *in situ*. Наиболее распространены методы скачка. Например, после достижения стационарного состояния в проточной системе скачкообразно уменьшают давление одного из компонентов и изучают, как изменяются давления реагентов и продуктов реакции. В некоторых случаях удастся отбросить ту или иную предполагаемую схему превращения. Таким методом было изучено взаимодействие спирта с альдегидом на  $MgO$  [3], окисление  $CO$  на  $MnO_2$  и  $Cr_2O_3$  [4], разложение  $HCOOH$  на  $ZnO$  и на металлах [5]. Характеристические времена в этих работах составляли минуты и десятки минут.

Минимальные характеристические времена, которые удается измерить при использовании проточного кинетического режима с хроматографическим анализом, составляют  $10$ – $10^3$  с. Применяя ловушки с вымораживанием, можно несколько сократить этот интервал. Импульсный вариант исследования кинетики с использованием катарометра для газового анализа позволяет измерять времена  $1$ – $0,1$  с, а без разделения пиков при использовании катарометра или пламенно-ионизационного детектора можно достичь и  $10^{-2}$  с. Масс-спектрометрический анализ обеспечивает измерение и более коротких времен  $0,1$ – $1$  с в проточном режиме при атмосферном давлении и  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с в проточном вакуумном варианте.

Дальнейшее сокращение измеримого характеристического времени лимитирует расстояние от поверхности катализатора до места забора пробы. Разработаны уникальные методики отбора проб на малых расстояниях от катализатора (меньше  $1$  мм) [6]. Таким путем удалось сократить временное разрешение до  $<10^{-3}$  с. Авторы [6] называли свой метод временным анализом продуктов (ВАП). Методом ВАП были изучены скорости адсорбции, десорбции и внутрикристаллической диффузии акролеина во время окисления  $C_3H_6$  на молибдате  $Bi$ , механизм активации реагирующих

веществ при окислении этилена на серебре, бутана на  $(VO)_2P_2O_7$ , окислительном аммонолизе метанола на  $Mn_2P_2O_7$ .

Для понимания механизма необходимо одновременно измерять состав газовой фазы и спектральные характеристики в условиях нестационарного катализа. Тамару [7] одним из первых изучил скорости превращения поверхностных соединений на оксидных катализаторах методом ИК-спектроскопии. Наряду с изучением зависимости скорости реакции в стационарном режиме от концентрации той или иной поверхностной формы анализировали отклик системы на быстрое изменение условий реакции, например на перемену изотопного состава одного из реагентов или на изменение температуры или давления. Авторы называют этот прием динамическим подходом к исследованию хемосорбционных состояний.

Комплекс физических методов по исследованию катализа *in situ* был разработан в Институте химической физики АН СССР [8]. Были созданы каталитические реакторы, являющиеся одновременно кюветами для ИК-, УФ- и КР-спектральных исследований, камерами для изучения рентгеновской структуры, ампулами для ЭПР-измерений и ячейками для мессбауэровского спектрометра. С помощью ИК-спектроскопии были изучены механизмы взаимодействия NO с CO на металлах [9], окисления  $NH_3$  на металлах и оксидах [10], парциального окисления изобутилена на сложных оксидах [11]. Рамановская спектроскопия *in situ* была применена для изучения высокотемпературной окислительной конденсации метана на щелочноземельных и редкоземельных оксидах [12]. Для изучения окисления метана на тех же катализаторах при более низкой температуре был использован новый метод спектроскопии поверхностных электромагнитных волн [13]. Изменения фазового состава катализатора при парциальном окислении пропилена на  $Bi-Co-Fe-Mo-O$ -катализаторе и при синтезе Фишера-Тропша на железных катализаторах были изучены методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии *in situ* [14, 15]. Методом ЭПР изучали окисление аллилового спирта в акролеин на  $V-MoO_3$ -катализаторе [16].

Во всех перечисленных работах кинетику процессов анализировали по изменению интенсивности одной из линий в спектре (или в рентгенограмме). Кинетику изменения состава в газовой фазе одновременно изучали с помощью газовой хроматографии. Это не позволило обеспечить хороших временных разрешений, измеренные характеристические времена составляли несколько секунд и более. Применение масс-спектрального анализа газовой фазы способствовало сокращению измеряемых характеристических времен.

При изучении превращений только поверхностных соединений без анализа газовой фазы удается фиксировать и более короткие времена. Наиболее распространенным методом изучения поверхностных соединений является инфракрасная спектроскопия. Она обеспечивает высокое разрешение по энергиям и может быть использована при любых давлениях газовой фазы. Однако существующие варианты ИК-спектроскопии не позволяют добиться временного разрешения лучше 1 мин [17]. Например, при использовании метода ИКФА (инфракрасная спектроскопия с фурье-анализом) для изучения поверхностных соединений в автоколебательном процессе окисления CO на Pt разрешение составляло 1 мин.

Новые варианты ИК-спектроскопии обеспечивают более высокие чувствительность, временное, а в ряде случаев и спектральное разрешение. Например, методом ИКПО (инфракрасное поглощение — отражение) с применением чувствительных детекторов удалось повысить чувствительность измерения до  $10^{13}$  см<sup>-2</sup>, или 0,01 монослоя, адсорбированных молекул на грани монокристалла [19]. Метод эмиссионной ИК-спектроскопии позволяет с высокой чувствительностью изучать каталитические реакции при

высокой температуре [10], а ИК-спектроскопия диффузного отражения существенно повышает возможность обнаружения поверхностных соединений в спектральной области  $2000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  [20]. Полученные методом поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) спектры обладают необычайно высоким спектральным разрешением, в особенности, если используются мощные источники света типа лазерных [13]. Согласно [21], метод ПЭВ по крайней мере в 4 раза чувствительнее, чем ИКПО.

Недостатком методов электронной и фотоэлектронной спектроскопии, обладающих весьма высокой чувствительностью и дающих хорошее временное разрешение, является невозможность их использования при больших давлениях. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследована кинетика реакций на гранях монокристаллов и измерено изменение концентрации поверхностных соединений. В [22] была изучена кинетика окисления  $\text{NH}_3$  на Pt по Оже-спектрам адсорбированного кислорода. Методом Оже-спектроскопии изучали и окисление водорода на Pt, оно протекает через образование поверхностных ОН-групп [23]. Измеренные характеристические времена поверхностных процессов в этих работах превышали 1 с.

Быстро развивается применение для изучения поверхностных реакций метода колебательной спектроскопии РЭНЭ (рассеяние электронов низкой энергии), который обладает высокой чувствительностью, обеспечивает хорошее временное разрешение и возможность измерения колебательных спектров изотопнозамещенных молекул. Недостатками метода являются низкое (по сравнению с ИК-спектроскопией) спектральное разрешение, нелинейная зависимость интенсивности линий от концентрации и, самое главное, необходимость проведения измерений в условиях вакуума. Этим методом была изучена кинетика дейтерообмена  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{D}_2$  на Pt(111) [24]. При 314–346 К характеристическое время процесса составляло 30–120 мин, разрешение  $\sim 5$  мин.

Применение многоканальных детекторов значительно увеличивает чувствительность метода РЭНЭ и, следовательно, временное разрешение. При изучении разложения  $\text{N}_2\text{O}$  на Ni(110) с помощью РЭНЭ было достигнуто временное разрешение 5 мс [25]. Подобных же разрешений удалось добиться при исследовании адсорбции и десорбции CO на Ni(110), Rh(100) и Cu(100), диссоциации NO на Rh(100), разложения  $\text{CH}_3\text{OH}$  на Ni(100) и Fe(100), окисления водорода на Rh(100) [17]. В случае адсорбции CO на Ni(111) разрешение было доведено до 20 мкс [26]. Применение импульсов электронов позволяет понизить время разрешения до 1 мкс.

В самое последнее время из-за отмеченных выше недостатков метода РЭНЭ наблюдается некоторый спад его применения для изучения кинетики превращения поверхностных соединений в пользу оптических методов.

Переход к измерению еще более коротких времен связан с применением лазерных методов исследования. Благодаря высокой монохроматичности и большой мощности лазерного излучения можно: 1) обеспечить независимое возбуждение различных колебаний молекул реагентов, чтобы направить реакцию в нужном направлении; 2) с высокой чувствительностью обнаружить и идентифицировать промежуточные продукты реакции, измерить энергетическое состояние молекулы в газовой фазе по всем степеням свободы — поступательным, вращательным, колебательным; 3) определить время жизни возбужденных состояний на поверхности [27].

Лазерную спектроскопию частиц в газовой фазе, быстро развивавшуюся в последние годы, использовали, в частности, для определения степени возбуждения десорбируемых молекул при переходе на различные энергетические уровни [28–30]. Для этого лазерный луч пропускают в непосредственной близости от катализатора. Среди применявшихся методов упомянем внутривибронную лазерную спектроскопию (ВРЛС)

[31], которая характеризуется чувствительностью  $10^8$ – $10^{10}$  см<sup>-3</sup> и временным разрешением  $10^{-6}$  с; лазерный магнитный резонанс (ЛМР) [32] с чувствительностью  $10^8$ – $10^{10}$  см<sup>-3</sup> и временным разрешением  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  с; лазерно-индуцированную флуоресценцию (ЛИФ) [33] с чувствительностью  $10^6$ – $10^{10}$  см<sup>-3</sup> и временным разрешением  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  с. Наиболее высокой чувствительностью ( $10^3$  см<sup>-3</sup>) и универсальностью обладает метод многофотонной ионизации (МФИ) [34]. Его временное разрешение составляет  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  с, а спектральное —  $10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. Метод МФИ был успешно использован для изучения квантового состояния десорбированных молекул [35, 36].

Другие лазерные методы исследования — метод когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии (КАРС) [37], оптико-акустическая спектроскопия [31], многофотонное возбуждение [38], внутريدоплеровская лазерная спектроскопия высокого разрешения [39] — еще ждут своего применения для исследования квантовой кинетики в системах газ — твердое тело. Метод флуоресценции, индуцированной электронным пучком (ФИЭП), дающий сведения об электронно-возбужденных состояниях, был применен для изучения десорбции молекулы N<sub>2</sub> [40]. Метод ИК-люминесценции с применением Фурье-спектрометра, т. е. эмиссии радиации, характерной для возбужденных состояний, использован [41] для идентификации колебательных и вращательных уровней CO<sub>2</sub> как продукта окисления СО на Pt. Временное разрешение метода  $10^{-8}$  с.

Реже использовались лазерные методы для определения кинетических констант поверхностных процессов. Метод лазерно-стимулированной десорбции (ЛСД) [42] позволил определить константы ряда каталитических реакций, трудно определяемые другими способами. В принципе с помощью метода ЛСД можно достичь пикосекундного ( $10^{-12}$  с) временного разрешения [47].

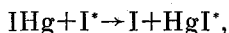
Чтобы определить реальное время существования сверхкороткоживущих возбужденных состояний на поверхности, в последнее время начали использовать импульсную технику пикосекундных лазеров. Обычно образец облучают импульсом лазера (например, неодимового) продолжительностью несколько пикосекунд и зондируют лазером перед, во время и после лазерной вспышки. Таким (прямым) методом были измерены времена жизни колебательно-возбужденных состояний ОН-групп на ряде адсорбентов [43, 44] и СО-группы при адсорбции СО на металлах и комплексах [45]. Они оказались равными  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  с.

Времена жизни электронно-возбужденных состояний на поверхности, измеренные с помощью метода ЛПС — лазерной пикосекундной фотоэлектронной спектроскопии [46], составляют около 70 пс. Данных по временам жизни электронно-возбужденных состояний пока еще очень мало и все они укладываются в очень широкий диапазон от  $10^{-5}$  до  $10^{-15}$  с [28].

Недавно появился новый метод изучения поверхности — спектроскопия генерации второй гармоники лазерного излучения (СГВЛИ) [47–50]. При использовании импульсной техники и счетчика фотонов было достигнуто уникальное временное разрешение 100 фемтосекунд ( $10^{-13}$  с), т. е. время порядка времени одного колебания. Исключительная чувствительность СГВЛИ обусловлена тем, что этот метод позволяет измерять запрещенный переход в центросимметричной системе. В объеме твердого тела такая симметрия преобладает, а на поверхности она обычно нарушена и условия проявления сигнала облегчены. Методом СГВЛИ была изучена кинетика адсорбции O<sub>2</sub> на Rh(111) [51] и на Si(111) [52], кинетика дегидрирования бензола [53] и др. При изучении двумерных фазовых переходов на грани Si(111) было найдено, что в результате воздействия лазера на поверхность Si(111) структура (7×7) исчезает быстрее, чем за

150 фс. За такое время не может произойти испарение атомов: легко подсчитать, что атом Si, вылетающий с тепловой скоростью, пролетит за это время всего 0,1 нм. Авторы [54] обоснованно считают, что за такое короткое время происходит лишь электронное возбуждение в запрещенной зоне кремния и атомы Si несколько отходят от упорядоченных позиций.

В 1989 г. в спектроскопии начали использовать еще более коротковолновый фемтосекундный интервал и было достигнуто разрешение до  $10^{-14}$  с. Это позволяет изучать свойства переходного состояния (активированного комплекса) не путем расчета, а посредством прямых измерений. Значение спектроскопии переходного состояния для химической кинетики и катализа трудно переоценить. Хотя в первых работах изучали очень простые реакции типа [55]



нет принципиальных препятствий для распространения этого метода и на сложные, в том числе гетерогенно-каталитические процессы.

С помощью лазерных импульсов длительностью 6 фс изучена скорость транспорта носителей тока в полупроводнике [56]. Лазерные импульсы с энергией 2 эВ и продолжительностью 200 фс были применены для десорбции NO с грани Pd(111). Десорбируются поступательно и колебательно-возбужденные молекулы NO. При действии же наносекундных импульсов десорбируются невозбужденные молекулы NO [57].

Скорость фазовых превращений на поверхности и в объеме при адсорбции и катализе может быть изучена динамическими структурными методами *in situ*. Большое количество работ по структуре двухмерных фаз адсорбатов и поверхности адсорбентов выполнено методом ДМЭ (дифракция медленных электронов). Этот метод применяли и для кинетических целей [58], в этом случае он носит название динамической ДМЭ или видео-ДМЭ. При изучении окисления CO на Pt(100) методом видео-ДМЭ обнаружено движение по поверхности дифракционных волн с постоянным взаимопревращением структур CO(1×4) и CO(*hex*) и диффузией CO между фазами. Временное разрешение метода видео-ДМЭ около 1 с.

Примерно такое же временное разрешение достигается и при использовании сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [59–67]. Этот новый очень высокочувствительный метод позволяет получать прямое изображение поверхностных атомов с пространственным разрешением значительно меньше 0,1 нм, т. е. не только на атомном, но и на субатомном уровне. Метод СТМ дает очень детальную фотографическую картину хемосорбции. Высокая локальность метода в известной степени является и его недостатком, так как выявленные мельчайшие детали исследуемой области трудно соотносить с действительными атомами и поверхностными орбиталями [66]. Нет принципиальных запретов на применение электронной микроскопии *in situ* для исследования катализаторов в контролируемой атмосфере [66]. Методом СТМ была изучена адсорбция H<sub>2</sub> на Si, S на Re(0001) [62], O<sub>2</sub> на GaAs [63], NH<sub>3</sub> на Si(111) [65].

В методе протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) используют мощный источник рентгеновских лучей, обычно синхротронное излучение с энергией 1–25 кэВ, с помощью которых возбуждаются флуоресценция или эмиссия Оже-электронов, сопровождающие образование дырок на глубоких уровнях. Метод EXAFS очень точно отражает локальную структуру поверхности, позволяет измерить расстояния между атомом адсорбата и поверхностью или между приповерхностными атомами. Обычное временное разрешение в методе EXAFS составляет  $10^{-6}$  с. Новые высокоинтенсивные источники мягких рентгеновских лучей (0,1–3 кэВ) позволяют получать наносекундные ( $10^{-9}$  с) импульсы. С помощью метода EXAFS выполнено большое число работ по исследованию

дованию катализаторов и их генезиса [68]. Применение метода для изучения реальной динамики каталитического процесса пока находится в начальной стадии [69] и несомненно будет расширяться. В одной из последних работ [70] были изучены спектры катализатора  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в условиях риформинга углеводородов при 20 атм и 400° С.

Для изучения изменений объемной структуры катализатора во время каталитического процесса применяли различные физические методы. Мы уже упоминали об использовании эффекта Мессбауэра для анализа фазового состава катализаторов *in situ*. В применявшихся до сих пор приборах [14] мощности источников гамма-излучения были невелики, для получения хорошего спектра требовалось большое время, необходимое для накопления данных, поэтому таким методом можно было измерять лишь очень большие характеристические времена, порядка минут и десятков минут.

Во многих случаях фазовые превращения катализатора протекают относительно медленно и определяют не столько скорость собственно каталитического акта, сколько скорость дезактивации или активации, т. е. процессов формирования и старения катализатора. Диффузия кислорода от поверхности в объем оксидного катализатора и обратно может быть стадией, определяющей скорость собственно катализа в окислительно-восстановительных реакциях. Это было показано методом ЭПР *in situ* на примере окислительных реакций, протекающих на  $\text{V}-\text{MoO}_3$ -катализаторах [16], измеренные характеристические времена лежат в интервале 1–10 с.

Появились первые работы [71, 72] по применению метода ЯМР-спектроскопии *in situ* для исследования структуры катализатора и ее изменений.

Спонтанные фазовые переходы могут происходить в результате смещения (сдвига) решетки на доли межатомных расстояний, при этом диффузия частиц в твердом теле играет подчиненную роль. Образование зародышей и рост кристаллов отсутствуют. Рекордная методика измерения скоростей фазовых переходов была разработана в [73]. Используя импульсный источник рентгеновских лучей с силой тока в десятки килоампер, авторы изучили структурные превращения, происходящие под действием ударной волны. В каждом опыте установка полностью разрушалась. Минимальное время измерения составляло  $10^{-8}$  с, превращение заканчивалось за время, менее 1 мкс. Переход  $\alpha$ -Со в другую модификацию осуществлялся даже за  $2 \cdot 10^{-8}$  с. Таким образом, при спонтанных превращениях перестройка всей решетки может завершаться за необычно короткие времена. Поэтому дальнейшее развитие метода РФА (рентгенофазового анализа) требует разработки мощных источников рентгеновского излучения и чувствительных детекторов. Перспективным является применение синхротронного излучения («рентгеновское кино»).

Особое место в исследованиях динамики взаимодействия молекул с поверхностью обмена энергией между молекулами и поверхностью, для выяснения элементарных стадий хемосорбции и катализа занимает метод молекулярных пучков [28, 74, 75]. Поток молекул реагента, выпущенный из камеры высокого давления через малое отверстие в вакуумную камеру, ударяется о мишень — катализатор. В пучке соударения молекул между собой или со стенкой невозможны. Отпадают и диффузионные затруднения. С помощью метода молекулярных пучков можно определить: 1) минимальное время жизни молекулы реагента на поверхности, необходимое для протекания реакции; 2) вероятность реакции при единичном столкновении с поверхностью; 3) зависимость скорости реакции от энергии молекул в пучке и от температуры поверхности; 4) распределение энергии (поступательной, колебательной, вращательной) между поверхностью, реагентами и продуктами реакции; 5) зависимость скорости реакции от



покрытия поверхности дозированным количеством адсорбента; 6) вероятность дезактивации возбужденных молекул; 7) угловое распределение десорбированных и рассеянных молекул.

Энергия молекул в пучке определяется устройством источника. В тепловых источниках Кнудсена газ поддерживают при температуре от 77 до 3000 К. В них можно получить пучки с плотностью потока атомов  $(2 \div 4) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$  и энергией от 0,008 до 0,32 эВ. Часто говорят также о температуре пучка. Однако оценка энергии молекул в пучке в кельвинах имеет смысл только в случае максвелл-большцмановского распределения.

Применение сверхзвукового пучка позволяет сузить распределение по скоростям в 100 раз по сравнению с максвелловским распределением в тепловых источниках. Несмотря на высокую плотность, молекулы в сверхзвуковом пучке летят параллельно друг другу, не сталкиваясь. Применяя высокие давления ( $>0,1 \text{ МПа}$ ), можно достичь плотностей потока  $10^{16} - 10^{18} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$  при энергиях 1–2 эВ. Путем разбавления тяжелых газов легкими, быстро движущимися газами, например He, можно довести кинетическую энергию до 10 эВ. Сочетая нагрев молекул в источнике со сверхзвуковым истечением, можно получить пучки молекул с разным соотношением поступательной и колебательной энергии. Если создать небольшое давление нейтрального газа в пространстве между источником и мишенью, можно сохранить колебательное возбуждение в молекуле, погасив поступательное.

Для изучения кинетики гетерогенно-каталитических реакций применяют метод модулированных молекулярных пучков, или РСМП (релаксационной спектроскопии молекулярных пучков). Прерывание пучка и пуск импульсов реагентов на мишень-катализатор значительно повышает отношение сигнал/шум. Методика позволяет измерять характеристические времена до  $10^{-4} \text{ с}$ .

Интересное применение находит метод молекулярных пучков при изучении реальных каталитических реакций при высоком давлении [76]. Реакцию изучают на грани монокристалла, очищенного в сверхвысоком вакууме. После проведения реакции давление быстро сбрасывают и грань монокристалла подставляют под молекулярный пучок. Предпринимались и попытки получения молекулярных пучков высокой плотности, имитирующих высокое давление.

Наряду с методом молекулярных пучков развивается также и метод ионных пучков [27, 77]. Теория показывает, что ионные пучки быстро нейтрализуются при взаимодействии с поверхностью металлов, образуя нейтральные молекулы в колебательно- или электронно-возбужденном состоянии. Таким образом, эксперименты с ионными пучками могут дать информацию о взаимодействии с поверхностью твердых тел нейтральных молекул в основном или слабовозбужденном состоянии, что примерно соответствует информации, получаемой методом молекулярных пучков. Один из простых способов исследования взаимодействия атомных и молекулярных ионов с поверхностью предусматривает ускорение ионов методом ионного циклотронного резонанса [78].

Анализируя перечисленные выше методы исследования, мы обращали внимание в основном на их динамическое и кинетическое применение и на временное разрешение. Многие развивающиеся методы предназначены, однако, в первую очередь для определения структуры катализаторов, структуры поверхности и активных центров, их энергетических уровней.

### III. ДИНАМИКА ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА КАТАЛИЗА

Скорости элементарных процессов на поверхности в течение длительного времени было принято оценивать с точки зрения теории переходного состояния, предложенной в 30-х гг. В этой теории не рассматрива-

лась реальная динамика движения ядер, а учитывались лишь основные особенности поверхности потенциальной энергии системы и термодинамическое равновесие между реагентом и переходным состоянием (активированным комплексом), находящимся на вершине потенциального барьера. Диапазоны значений предэкспоненциального множителя  $k_0$  в уравнении Аррениуса для разных поверхностных процессов были рассчитаны в [79–81].

Для определения точных значений  $k_0$  нужны очень тонкие эксперименты, которых явно не хватает. Между тем в последнее время появился ряд указаний на недостаточность и ограниченность теории переходного состояния в применении к процессам на поверхности: туннелирование ядер при низких температурах, возможность неадиабатического протекания реакции, необходимость введения поправок, связанных с неравновесными эффектами [81]. Например, в кинетике адсорбции величина множителя  $k_0$  лишь отчасти определяется законами равновесной термодинамики; другая ее часть — коэффициент прилипания — определяется локальными неравновесными эффектами [66]. Обычно коэффициент прилипания значительно меньше 1.

Неравновесные эффекты в адсорбции и катализе были рассмотрены в монографии [28]. Было поставлено несколько вопросов.

1. Образуются ли при экзотермических процессах на поверхности возбужденные молекулы?

2. Каково время жизни возбужденных молекул на поверхности?

3. Какова их реакционная способность?

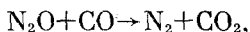
4. Связана ли концентрация активных центров с особенностями механизма каталитической реакции?

5. Каково время жизни возбужденных состояний твердого тела — катализатора?

Для точного ответа на большинство поставленных вопросов необходимо детально знать динамику элементарного акта, в частности, иметь детальные сведения о поверхности потенциальной энергии. Расчеты динамики взаимодействия наталкиваются на большие трудности и могут быть выполнены лишь в самых простейших случаях. Например, в [82] был использован упрощенный траекторный метод для описания взаимодействия NO с поверхностью Pt(111). Расчет, в котором учитывалось 19 поверхностных атомов Pt, позволил найти зависимость степени вращательного возбуждения десорбированных молекул NO от начальной скорости молекул, падающих на поверхность Pt. Большинство ответов на поставленные выше вопросы было получено экспериментальным путем.

Наиболее важным результатом экспериментов, выполненных методом молекулярных пучков, является часто наблюдающееся чрезвычайно узкое угловое распределение рассеянных молекул. То же самое часто происходит при десорбции молекул, образующихся в каталитической реакции. Так, анализ углового распределения молекул CO<sub>2</sub>, образующихся при взаимодействии адсорбированных частиц CO и O на Pt показал, что интенсивность изменяется по закону  $\cos^n \varphi$ , где  $n=6\div 40$  [83]. Очень узкое угловое распределение десорбированных или рассеянных молекул указывает на их поступательное возбуждение.

Методом термодесорбции были изучены три реакции на Pt [84, 85]:

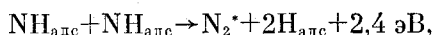


Во всех трех случаях наблюдалось узкое угловое распределение продуктов реакции, т. е. они были поступательно возбуждены. Интерес-

но отметить, что после адсорбции молекул CO на платине и их последующей десорбции угловое распределение подчинялось закону  $\cos \varphi$ , что соответствует полной термической аккомодации. Очевидно, молекулы CO, десорбирующиеся после равновесной адсорбции и образующиеся в реакции  $C+O$  на поверхности, имеют разное строение. Во втором случае молекула CO перед вылетом в газовую фазу не находится на дне потенциальной ямы. Это наводит на мысль о необходимости пересмотра ряда механизмов гетерогенного катализа, согласно которым реакция протекает через адсорбцию, взаимодействие на поверхности и десорбцию. Видимо, в катализе возможны случаи, когда превращение молекулы продолжается и после вылета ее с поверхности в газовую фазу.

Применение современных лазерных методов детектирования позволило регистрировать изменение колебательной и вращательной энергии рассеянных и десорбированных молекул. Оказалось, что во многих экзотермических каталитических реакциях на поверхности образуются колебательно-возбужденные молекулы. К таким реакциям относятся комбинация атомов H на Cu [86], окисление CO на Pt и Pd [87, 88], окисление углерода на Cu [89], окисление  $H_2$  на Pt [90] и др. Это указывает на использование энергии каталитической реакции для ее возможного ускорения.

В работе [91] было обнаружено образование колебательно-возбужденных частиц в эндотермической реакции разложения  $NH_3$  на Pt. При возбуждении некоторых молекул  $N_2$  занятым оказывается 9-й колебательный уровень (энергия 2,4 эВ). При рассмотрении механизма этой реакции была найдена только одна экзотермическая стадия



которая может обеспечить колебательное возбуждение молекулы на 9-й уровень.

Наблюдались и явления «охлаждения» молекул после каталитической реакции. Образование поступательно холодных молекул с температурой ниже температуры поверхности после реакции  $D_2+O_2$  на Pt объяснили превышением скорости десорбции над скоростью термического возбуждения продукта реакции  $D_2O$ , адсорбированного на поверхности [92]. Часто наблюдается «вращательное охлаждение» т. е. уменьшение «вращательной температуры» молекул по сравнению с температурой поверхности, при адсорбции и десорбции NO на Pt [93], Ni [94] и Pd [95] и при окислении  $NH_3$  до NO на Ge [96]. «Вращательное охлаждение» объясняется переходом энергии вращения молекулы NO перед десорбцией в поступательную энергию при десорбции. На примере адсорбции NO на металлах было изучено интересное явление разной вероятности адсорбции NO из молекулярных пучков, ориентированных к поверхности атомами N или O [97].

Объяснение полученных закономерностей находится в начальной стадии. Имеются попытки [98] связать с помощью траекторных расчетов возбуждение молекул при десорбции с особенностями поверхности потенциальной энергии. При термодесорбции  $H_2$  с Ni(111) один из наблюдающихся пиков соответствует преимущественно колебательному, а другой — поступательному возбуждению десорбирующихся молекул. В первом случае (заполнение поверхности  $\theta > 0,5$ ) процесс десорбции лимитируется прохождением молекул через «входной» потенциальный барьер, во втором случае ( $\theta < 0,5$ ) — через «выходной» потенциальный барьер. Расчеты подобного рода показывают, какая часть энергии адсорбции и катализа передается поверхности и расходуется на ее нагрев, а какая распределяется в виде поступательной, колебательной и вращательной энергии продуктов реакции [99].

При рекомбинации атомов N на металлах были обнаружены электронно-возбужденные молекулы азота [100, 101]. В процессе окислительного дегидрирования бутана на Li-Sn-P-оксидном катализаторе наблюдалось образование синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$  [102].

Таким образом, образование возбужденных молекул при катализе является установленным экспериментальным фактом. Задачей ближайшего будущего является нахождение общих закономерностей этого явления и выявление связи между образованием возбужденных молекул и особенностями механизма элементарного акта.

Если в процессе катализа и десорбции образуются возбужденные молекулы, по принципу детального равновесия следует ожидать, что и возбуждение реагирующих на поверхности молекул будет влиять на их реакционную способность. Это явление было исследовано в ряде работ по молекулярным пучкам.

В большом числе исследований по взаимодействию молекулярных пучков разной энергии с поверхностью наблюдалось изменение вероятности адсорбции в зависимости от кинетической энергии молекул в пучке (см., например, работы по адсорбции  $H_2$  на Pd [103] и Ni [104],  $N_2$  на W [105],  $O_2$  на Pt [106] и др.). Чаще всего коэффициент прилипания  $s_0$  увеличивался с ростом кинетической энергии ( $E_i$ ) молекул в пучке (обычный интервал  $E_i \sim 0,5 \div 10$  эВ). Резкие изменения этой зависимости при определенных значениях  $E_i$  обычно объясняются существованием активационного барьера для адсорбции, более плавные зависимости — неоднородностью поверхности, т. е. распределением активационных барьеров по энергии.

Однако при очень малых энергиях пучка, например в случае адсорбции  $O_2$  на W(100) при  $E_i < 0,03$  эВ [106],  $s_0$  уменьшается, а не растет с ростом энергии. В этом случае зависимость  $s_0$  от температуры поверхности  $T_s$  значительно сильнее, чем зависимость  $s_0$  от  $T_i$ . Это объясняется протеканием не прямой адсорбции, а адсорбции через прекурсор — предсорбционное состояние. Прежде чем перейти в состояние хемосорбции, молекула может некоторое время находиться в слабосвязанном предсорбционном состоянии и в этом состоянии мигрировать по поверхности. Представление о прекурсор и его роли в хемосорбции было впервые выдвинуто Лэнгмюром, а его роль в катализе была детально рассмотрена еще в 30-е гг. Рогинским и Зельдовичем [107]. Длительные дебаты относительно того, «миф или реальность» предсорбционное состояние [106], закончились, благодаря экспериментам с молекулярными пучками, однозначным ответом: прекурсор — это реальность. Продолжаются дискуссии относительно природы предсорбционного состояния: одни авторы считают, что это физически адсорбированная молекула, другие — что это короткоживущее возбужденное состояние. Возможно, что существуют и те, и другие случаи.

Если опыты с пучками разной энергии неопровержимо доказывают влияние поступательной энергии на активированную хемосорбцию, то имеющиеся данные о колебательном возбуждении достаточно противоречивы и не позволяют сделать окончательное заключение. В работе [108] значительное увеличение вероятности диссоциативной адсорбции  $CO_2 \rightarrow CO + O$  на Ni(100) при нагреве молекул  $CO_2$  в источнике сверхзвукового пучка связывают с участием колебательно-возбужденных молекул в процессе адсорбции. По мнению авторов [108], в диссоциации  $CO_2 \rightarrow CO + O$  участвуют деформационно-изогнутые молекулы  $CO_2$ .

Длительное время идет дискуссия о механизме активации метана и других парафинов при их взаимодействии с металлами. Большой изотопный эффект, наблюдавшийся при диссоциативной адсорбции  $CH_4$  и  $CD_4$  на Rh, объясняли колебательным возбуждением этих молекул при

переходе из предсорбционного в хемосорбционное состояние [109]. Последующие данные достаточно противоречивы. Авторы [110], изучавшие адсорбцию  $\text{CH}_4$  на  $\text{W}(211)$ , придерживаются своей прежней позиции [109], т. е. объясняют активацию  $\text{CH}_4$  колебательным возбуждением. В то же время причиной активации  $\text{CH}_4$  на  $\text{W}(110)$  считают поступательное возбуждение с последующим туннелированием атома H при хемосорбции [111]. Зависимость коэффициента прилипания  $s_0$  метана, этана, пропана и бутана на  $\text{Ir}(110)$  от энергии молекулярного пучка связывают с прямой поступательной активацией молекул, сталкивающихся с поверхностью [112]. Недостатком перечисленных работ является отсутствие точных данных о распределении энергии по разным уровням в исходных молекулах.

Прямое селективное возбуждение одной из связей в молекуле лазером в принципе позволяет получать молекулы в определенном колебательном состоянии и таким образом осуществлять селективный катализ. Число работ в этой области весьма велико (см. обзоры [113–115]), но результаты пока не убедительны. Больше всего было проведено экспериментов по облучению  $\text{IK}-\text{CO}_2$ -лазером различных адсорбированных соединений в полосе поглощения  $\text{OH}$ -колебаний. Наблюдавшуюся десорбцию объясняли селективным возбуждением связей в адсорбированной молекуле. Однако в действительности, как отмечено в [116], такое объяснение сомнительно, так как нет четкой зависимости выхода от частоты колебаний. «Поступательная температура» десорбированных молекул обычно низка и близка к  $T_s$ . Эти явления объясняли «непрямым», или «резонансным», нагревом [117]. С промежуточных колебательных уровней возбуждения происходит эмиссия фоонов, приводящая к разогреву образца.

Эти соображения относятся и к различным данным о действии лазера на каталитические реакции. Сообщение [118] об ускорении окисления  $\text{NH}_3$  на Pt при действии лазера с частотой  $933\text{ см}^{-1}$  (колебания связи  $\text{N}-\text{H}$ ) не подтвердилось при последующей проверке [28].

Более определенные положительные результаты получены при изучении электронного возбуждения твердого тела и адсорбированных молекул под действием лазерного излучения в видимом и УФ-диапазоне. Так, наблюдалась десорбция кислорода в виде  $\text{O}_2$  и  $\text{O}$  с поверхности  $\text{ZnO}$  при действии лазера с частотой, соответствующей запрещенной зоне  $\text{ZnO}$  ( $\lambda=354\text{ нм}$ ) [119].

Наиболее перспективно использование коротких ( $<10^{-8}\text{ с}$ ) импульсов лазеров малой мощности и изучение процесса при низкой температуре. Применяя очень короткие наносекундные (5 нм) импульсы лазеров очень малой мощности ( $0,1\text{--}1\text{ мВт/см}^2$ ) при энергии 4,6–5,3 эВ, авторы [120] наблюдали селективную десорбцию  $\text{NO}$  с поверхности  $\text{Ag}(111)$  при низкой температуре (25–50 K).

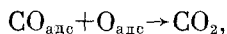
Вопрос о возможности прямого обнаружения колебательно-возбужденных молекул на поверхности при хемосорбции и катализе пока не решен. Прямым методом их обнаружения могла бы быть инфракрасная адсорболоминесценция. Однако проведенные эксперименты и расчеты показывают, что за то время, пока происходит адсорбция, молекулы успевают практически полностью термализоваться, а наблюдавшееся свечение является просто результатом нагрева образца за счет теплоты адсорбции [28]. В работе [121] для колебательного возбуждения физически адсорбированных слоев  $\text{CO}$  на  $\text{NaCl}(100)$  при 22 K применяли  $\text{ИК}$ -лазер. Наблюдаемая вслед за этим инфракрасная адсорболоминесценция характеризовалась временами жизни 2–12 мкс.

Лишь в одной группе работ [43, 44] проводилось прямое измерение времени жизни возбужденных хемосорбированных частиц на поверх-

ности. Время жизни рассчитывали по времени затухания флуоресценции, импульсно возбуждая лазером локальное колебание адсорбированной молекулы. В ряде работ время жизни колебательно-возбужденных молекул на поверхности измеряли также косвенным образом — по ширине линий в ИК-спектрах. Например, экспериментально найденная ширина полосы колебания CO на Ni(100) и Ni(111)  $\Delta\nu=10\text{ см}^{-1}$  соответствует предсказанной теорией двухфононного распада C—O-колебаний [122]. Определение времен колебательной релаксации по спектрам ПЭВ рассмотрено в [123].

Хотя измеренные времена жизни колебательно-возбужденных состояний достаточно малы ( $\sim 10^{-10}$  с), можно предположить, что возбужденные частицы участвуют в каталитических процессах.

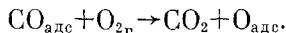
Что касается собственно стадий химического превращения в каталитической реакции, то принято различать два крайних случая: механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда (ЛХ), или поверхностного взаимодействия, и механизм Или-Ридила (ИР), или ударный. В первом случае реакция протекает между частицами двух хемосорбированных веществ, во втором — между хемосорбированной частицей и частицей из газовой фазы. Наиболее подробно изучено окисление CO на Pt и Pd [81, 124]. Если справедлив механизм ЛХ, элементарной стадией является реакция



если ударный (ИР) механизм — элементарной является реакция



или



Строго говоря, оба названия неправильны. В действительности и ударный, и поверхностный механизмы были предложены Лэнгмюром.

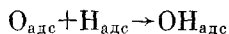
Исследование окисления CO на Pt(111) методом релаксационной спектроскопии молекулярных пучков [125] показало, что справедлив механизм ЛХ. При напуске молекул CO на поверхность Pt(111), покрытую адсорбированным кислородом, наблюдалась задержка выхода молекул  $\text{CO} < 6 \cdot 10^{-4}$  с. Время жизни молекул CO на поверхности ( $\tau$ ) зависит не только от скорости поверхностной реакции, но и от скорости десорбции CO. При справедливости же механизма ИР никакой задержки не должно быть и  $\tau=0$ .

В некоторых случаях реализуется, по-видимому, и механизм ИР в чистом виде. Выше были приведены примеры поступательной активации молекул и диссоциативных превращений при прямом ударе о поверхность (при наличии необходимой энергии активации). Каталитические реакции с участием метана происходят за счет прямой активации молекулы  $\text{CH}_4$  при ударе о поверхность [126]



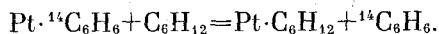
В действительности механизмы ЛХ и ИР представляют собой некоторые предельные случаи. В промежуточном (и, вероятно, распространенном) варианте в реакции участвуют хемосорбированные молекулы и подвижные слабо адсорбированные частицы, находящиеся в предсорбционном состоянии (см. выше).

При окислении  $\text{H}_2$  на монокристаллах металлов [127, 128] наблюдалось несколько поверхностных стадий:



Скорость реакции зависит от заполнения поверхности. Наибольшее влияние оказывает отталкивательное взаимодействие между соседними одноименными частицами. Такое взаимодействие с позиции теории решеточного газа рассмотрено в [81].

Еще один тип элементарных процессов на поверхности рассмотрен в работах [129, 130]. При дегидрировании циклогексана на Pt [131] адсорбированный меченый бензол легко обменивается с циклогексаном в газовой фазе, так что в газовую фазу выделяется меченый бензол



Для дегидратации спирта на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [129] наблюдался аналогичный обмен спирта с гидроксилом поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Таким образом, дегидратация спирта включала адсорбционное замещение. По оценке [129] скорость ассоциативной десорбции на много порядков превышает скорость прямой десорбции (например, выделение воды при дегидратации OH-группы поверхности).

Ассоциативный комплекс был обнаружен прямым ИК-спектральным методом *in situ* при изучении селективного окисления изобутилена в метакролеин на сложном оксидном катализаторе [14]. В работе [132] показана распространенность процессов ассоциативного замещения и, в более общем виде, реакций с участием прочно хемосорбированных частиц. В упомянутых выше реакциях [129–131] активированный комплекс включал одну прочно и одну слабо хемосорбированную частицу. Позднее это явление было «открыто» заново и названо «адсорбционно индуцированной десорбцией» [133] без ссылок на более ранние работы [129, 130].

В каталитических реакциях на поверхности большое участие принимают также процессы перемещения реагентов на поверхности — поверхностная диффузия, когда один из реагентов диффундирует к другому, адсорбированному более прочно, либо к активному центру, на котором происходит его превращение.

Следует отметить, что процесс поверхностной миграции протекает как существенно активационный, причем его энергия активации значительно меньше энергии активации десорбции. Ввиду того что частицы на поверхности далеко не свободны в своих перемещениях, во многих случаях локальные концентрации при рассмотрении поверхностной диффузии нельзя заменять на средние [28, 134].

Имеется много примеров экспериментального определения коэффициентов поверхностной диффузии методами электронного [135, 136] и ионного [137] проекторов. Однако выбор объектов невелик и определяется возможностью получения изображения участка поверхности металла в электронном проекторе или индивидуальных частиц в ионном проекторе. Таким способом изучали диффузию атомов металла [137], кислорода [135] и молекул CO [136] на поверхности металлов. В Институте химической физики разработан метод определения коэффициентов поверхностной диффузии путем изучения десорбции, вызванной быстрым нагревом участка катализатора [138]. Проведенные измерения показывают, что энергия активации поверхностной миграции составляет 0,1–0,3 от энергии активации десорбции, или 20–60 кДж/моль, а предэкспонент имеет величину от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

В [134] была подробно исследована модель поверхностной диффузии как процесса перемещения частицы как путем перескоков между центра-

ми, так и в энергетическом пространстве за счет поглощения и испускания фононов. Показана возможность миграции частицы на большие расстояния за один скачок. Учет такого перескока, покрывающего много периодов решетки, приводит к появлению характерных зависимостей в кинетике поверхностных реакций, в частности к зависимости константы скорости от времени.

Число измеренных констант скорости поверхностной диффузии еще очень невелико. Необходимо также знать константы скорости диффузии компонентов реакции в объем катализатора или в его микropоры. В окислительном катализе элементарной стадией процесса может быть диффузия атомов (ионов) кислорода в объеме оксидного катализатора. В таких катализаторах селективного окисления как молибдаты  $\text{Vi}$  коэффициенты диффузии кислорода при температурах катализа могут достигать  $10^{-4}$ – $10^{-6}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . Обычные механизмы диффузии атомов в твердом теле по вакансиям или по междоузлиям не объясняют столь больших значений коэффициента диффузии [139]. Чтобы получить такое объяснение, нужно рассматривать кооперативные механизмы (см. следующий раздел).

Несмотря на огромную практическую важность реальных исследований диффузии в ультрапористых катализаторах типа цеолитов, они были начаты лишь недавно. При температурах каталитического крекинга коэффициенты диффузии этана и гептана в HT-цеолите равны соответственно  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  и  $10^{-13}$ – $10^{-15}$   $\text{см}^2/\text{с}$  [140]. Для изучения диффузии в цеолитах применяют методы ЯМР–МАВ (ЯМР с магическим углом вращения) [141]. Весьма интересны траекторные расчеты коэффициентов диффузии молекул в порах цеолитов с использованием данных о реальной геометрии и движениях атомов, образующих цеолит [142].

Существуют также еще два типа элементарных процессов в катализе: перенос электрона и перенос протона между двумя реагентами или между реагентами и катализатором.

Имеется огромное количество работ, в которых рассматриваются скорости переноса электрона между поверхностью и объемом твердого тела, в частности между адсорбированными молекулами и твердым телом. Эти работы в основном связаны с развитием микроэлектроники [143]. Обнаружены «быстрые» поверхностные состояния с сечениями захвата  $\sigma \approx 10^{-13}$ – $10^{-15}$   $\text{см}^2$  (соответствующие времена захвата электрона или дырки  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  с) и «медленные» поверхностные состояния с  $\sigma \approx 10^{-18}$ – $10^{-21}$   $\text{см}^2$  (времена захвата  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  с). Наблюдались и «сверхмедленные» ловушки, характеризуемые сечениями захвата  $10^{-20}$ – $10^{-30}$   $\text{см}^2$ , которые связаны, по-видимому, с адсорбционными состояниями. Именно эти сверхмедленные состояния в ряде случаев определяют заряд и потенциал поверхности. Времена захвата в этом случае изменяются при низких температурах в интервале  $10^{-1}$ – $10^3$  с, т. е. они равны или превышают характеристические времена каталитической реакции.

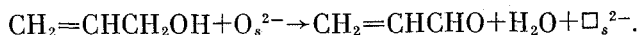
Было также показано [143], что так называемая электронная теория катализа на полупроводниках [144], в которой большое значение придается равновесному уровню Ферми в полупроводнике как критерию его адсорбционной и каталитической активности, не отвечает экспериментальным данным. Из-за относительно малой скорости транспорта частиц на поверхности и в приповерхностном слое адсорбента и катализатора происходят неравновесные процессы.

В ряде работ [145, 146] показано, что в условиях адсорбции и катализа транспорт электрона и дырки к адсорбированным молекулам может осуществляться на значительные расстояния из объема твердого тела. Для осуществления адсорбции необязательно непосредственное перекрывание орбитали адсорбирующейся молекулы и поверхностного атома — активного центра. Чистый перенос заряда опережает последующее

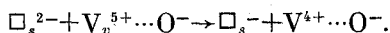


движение атомных частиц, например диффузию кислорода в оксиде, которая часто лимитирует скорость каталитического окисления.

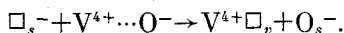
Например, при окислении аллилового спирта на  $V/MoO_3$ , изученном методом ЭПР *in situ* [146] молекула спирта сначала взаимодействует с поверхностными ионами кислорода  $O_s^{2-}$



После этого электрон быстро переходит с поверхности в объем, что приводит к обнаруживаемому методом ЭПР восстановлению иона V



Затем следует более медленная стадия — диффузия кислорода к поверхности (или обратная ей диффузия вакансий в объем катализатора)



В условиях стационарного катализа движение электронов в объем катализатора и из объема к поверхности и соответствующее движение ионов кислорода уравниваются и «работает» приповерхностный слой толщиной в несколько десятков ангстрем.

При низких температурах электрон движется на расстояния до 1–2 нм по туннельному механизму. Реакция имеет низкую энергию активации. При более высокой температуре заряд передается по поляронному или зонному механизму. При еще более высоких температурах происходит окисление и восстановление основной решетки катализатора.

В кислотно-основном катализе наиболее вероятной элементарной стадией является перенос протона к адсорбированной молекуле с образованием положительного иона (в случае углеводородов — карбониевого иона:  $C_nH_m + H^+ \rightarrow C_nH_{m+1}^+$ ) или отщепление протона с образованием отрицательного иона (в случае углеводородов — карбаниона:  $C_nH_m \rightarrow C_nH_{m-1}^- + H^+$ ). Карбониевый и карбанионный механизмы катализа признаны большинством исследователей, изучавших реакции углеводородов на оксидных катализаторах [147]. Однако реально имеется очень мало примеров спектроскопического обнаружения карбониевых ионов на поверхности, а в условиях катализа их почти нет.

Известны попытки использовать для этой цели метод ЯМР. Например, по спектрам ЯМР—МАН *in situ* была изучена кинетика превращения метанола в углеводороды на цеолите H-ZSM-5 [141]. Промежуточной стадией является, по-видимому, образование протонированного метилового эфира  $(CH_3)_2OH^+$ . В более ранней работе [148] по ширине линии ЯМР удалось определить подвижность протонов гидроксильных групп оксидов. Оказалось, что интервал резкого возрастания подвижности протонов на таких катализаторах, как  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3 \cdot HF$  и другие совпадает с областью быстрого возрастания каталитической активности в дегидратации спиртов. Среднее время нахождения протона в равновесном состоянии имеет порядок  $10^{-6}$  с. Авторы [148] пришли к выводу, что транспорт протонов более эффективно обеспечивает взаимодействие с адсорбированными молекулами, чем транспорт самих молекул к гидроксильным группам (в этих условиях  $\sim 10^{-4}$  с).

Рассмотрена динамика переноса протона при адсорбции молекул с участием гидроксильных групп поверхности оксидов [149]. Анализируя изменения ИК-спектров (в особенности обертонов ОН-колебаний) при адсорбции, автор [149] приходит к выводу о возможности понижения потенциального барьера при переносе протона.

В последующих работах показано, что в гетерогенном катализе распространены процессы переноса протона в циклических комплексах реагентов с катализатором [150]. Переход протона (или протонов) в едином циклическом комплексе значительно снижает энергию активации. Впервые подобные кольчатые комплексы были предложены для объяснения катализа кислотных реакций на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  еще в 1938 г. в работах Е. А. Шиловой [151]. Остается лишь доказать их участие в катализе прямыми спектральными измерениями.

#### IV. МАКРОДИНАМИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Наряду с понятием о химической кинетике как науке о скоростях и механизме химических реакций в последнее время все чаще применяют термин «динамика» химических реакций. Динамикой называют теорию общей эволюции химических систем на основе кинетических уравнений и динамических уравнений математической физики [152, 153]. Применительно к гетерогенному катализу разработанные математиками методы исследования динамических систем интенсивно применяются в последние годы.

Основой кинетического описания гетерогенно-каталитических процессов является разработанная Лэнгмюром модель идеального адсорбированного слоя [154]. Согласно этой модели все участки поверхности однородны и на каждом из них наблюдается равновесная адсорбция. Каталитическая реакция осуществляется при взаимодействии равновесно адсорбированных частиц. Дальнейшее развитие формальной кинетики каталитических процессов показало, что в кинетических уравнениях часто встречаются дробные порядки, которые не вытекают из простой лэнгмюровской кинетики.

В связи с этим в работах Рогинского, Зельдовича, Темкина была разработана концепция кинетики каталитических процессов на неоднородных поверхностях [155], согласно которой предполагается существование биографической или индуцированной неоднородности и вводится либо функция распределения центров по теплотам адсорбции, либо закон взаимодействия частиц при адсорбции. Представления о неоднородной поверхности или о взаимодействии адсорбированных частиц позволили объяснить большое число кинетических закономерностей, наблюдавшихся при изучении адсорбционных и каталитических процессов.

Исследования последних десятилетий показывают, что реальная картина является еще более сложной. С помощью физических методов было обнаружено, что даже на идеальных атомно-чистых монокристаллических поверхностях кинетика адсорбции и реакции не описывается простыми лэнгмюровскими уравнениями [156]. Отметим также проблему так называемого «pressure gap» — «разрыва по давлениям» в работах по катализу, которые обычно проводятся при давлении 1 атм и выше, и в работах по физике поверхностей, где исследования кинетики элементарных гетерогенных процессов проводятся в условиях высокого вакуума ( $10^{-6}$ – $10^{-2}$  Па). В некоторых исследованиях предпринимаются попытки заполнить этот разрыв. Например, в [157] окисление CO на  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  изучали в интервале давлений от  $10^{-4}$  до  $10^4$  Па. Различие чисел оборота при низких и высоких давлениях почти на порядок свидетельствует о разном механизме реакции в этих условиях.

Как показали многочисленные исследования, отклонения от лэнгмюровской кинетики могут быть вызваны не только неоднородностью поверх-

ности и взаимодействием между молекулами, но и вполне тривиальными причинами: массо- и теплопереносом, неизотермичностью слоя катализатора. Из нетривиальных причин, связанных с динамикой самого каталитического процесса, отметим:

- 1) фазовую и структурную перестройку катализатора,
- 2) фазовые превращения двухмерного адсорбированного слоя,
- 3) диффузию реагентов и промежуточных продуктов между активными центрами (кинетика с прекурсором),
- 4) диффузию реагентов и промежуточных веществ между разными фазами в сложном катализаторе (спиловер),
- 5) обмен веществом между поверхностью и объемом катализатора в условиях катализата,
- 6) возможность выхода реакции в газовую фазу (гетерогенно-гомогенные процессы),
- 7) неравновесность процесса и влияние обмена энергией на кинетику реакции,
- 8) радикально-цепные процессы на поверхности катализатора,
- 9) сложные автокаталитические и сопряженные реакции.

Для полного кинетического и динамического описания каталитической реакции необходимо разделить все релаксационные процессы на быстрые и медленные, выяснить вопрос о существовании и числе стационарных состояний, изучить вдали от равновесия, построить фазовые портреты системы (в координатах «концентрация — концентрация» или «концентрация — температура») [152]. Появляются кинетические модели с тремя, четырьмя и большим числом независимых переменных, в которых учитываются стадии собственно каталитической реакции и перечисленные выше взаимодействия, осложняющие динамику процесса. Даже наложение двух близких по своим характеристикам процессов может дать достаточно сложную суммарную картину динамического поведения системы [124]. Возникающие при этом нелинейности сильно затрудняют описание каталитической реакции.

Для описания кинетики адсорбции, десорбции и реакции на поверхности катализатора используют теории, в которых учитывается латеральное взаимодействие ближайших молекул на поверхности. Это — модели Изинга [157] и решеточного газа [81].

Наиболее всестороннему и детальному исследованию была подвергнута реакция окисления СО на металлах. Большинство авторов склоняются к тому, что основная реакция протекает по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда. «Нелинейность» кинетических уравнений, обусловленная взаимодействием между адсорбированными веществами, приводит к ряду особенностей динамического поведения системы [124, 158]. Возникают критические явления, множественность стационарных состояний, автоколебания. Как было показано [124], медленная релаксация, наблюдающаяся при окислении СО на металлах, т. е. аномально большое время перехода от начального состояния к стационарному, может быть вызвана чисто кинетическими причинами, вытекающими из механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда. Раньше считалось, что подобные явления обусловлены посторонними причинами, например медленной диффузией веществ по поверхности или в объеме катализатора.

На микроскопическом уровне широко развиваются новые подходы к описанию динамики каталитических процессов с учетом взаимодействия между реакционной средой и катализатором. Такие процессы рассматриваются с позиций термодинамики необратимых процессов [159] и синергетики [160].

Применение понятия сродства реакции, введенного Де Донде и заимствованного из термодинамики необратимых процессов, позволило опре-

делить направления превращений в системе сложных последовательных реакций [164]. Для протекания реакции необходимо, чтобы сродство всех стадий в цепи последовательных реакций было положительным. Отсюда был сделан вывод о невозможности термодинамического сопряжения (т. е. протекания термодинамически невыгодной реакции за счет другой, выгодной). Однако при осуществлении цепных или каталитических реакций возможно кинетическое сопряжение: для этого требуется, чтобы концентрация промежуточных веществ была выше «равновесной», если они относятся к числу реагентов (т. е. находятся в левой части химического уравнения стадии), или ниже «равновесной», если они представляют собой продукты реакции (находятся в правой части уравнения). При больших концентрациях промежуточных веществ могут реализовываться сильно эндотермические стадии, например стадия десорбции, которая почти всегда термодинамически невыгодна.

Например, при разложении  $\text{NH}_3$  на пленках W и Mo стационарное покрытие поверхности атомами азота в условиях катализа значительно больше равновесной концентрации (т. е. концентрации в отсутствие катализа по реакции  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_{\text{адс}}$ ). Высокая концентрация атомов азота обеспечивает протекание как эндотермической десорбции  $\text{N}_2$ , так и каталитической реакции в целом [162].

Таким образом, распространенное представление о снижении энергии активации при катализе по сравнению с некаталитической реакцией как об основной причине катализа неверно, или во всяком случае недостаточно. Для катализа характерно также образование сверхравновесных концентраций промежуточных веществ, необходимое для преодоления эндотермичности невыгодных стадий.

Если при малых отклонениях от равновесия можно обойтись линейными механизмами, то при больших отклонениях нарушение линейности нельзя не учитывать. Возникают новые стационарные состояния, стабилизирующиеся в результате обмена энергией со средой и организованные в пространстве и времени. Такие структуры Пригожин [159] назвал диссипативными. Диссипативные структуры образуются в открытых системах при обмене веществом или энергией со средой и кооперативном протекании микроскопических процессов.

Наблюдаются четыре типа диссипативных структур [163]: 1) пространственно-неоднородные, 2) периодические во времени (автоколебания), 3) пространственно-временные (автоволны), 4) бистабильные или полистабильные (типа «триггера»). С каждым годом в гетерогенном катализе накапливается все больше наблюдений диссипативных структур, что позволяет думать об общем характере наблюдаемых явлений. В особенности это относится к сложным каталитическим системам.

Из пространственно-неоднородных структур — диссипативных структур первого типа — наиболее подробно изучены двухмерные фазы. При изучении низкотемпературной адсорбции на монокристаллах металлов и оксидов открыто огромное количество двухмерных фаз [164, 165]. Исследована и их роль в катализе, в частности, рассмотрена возможность протекания реакции между двумя адсорбированными веществами, образующими разные фазы. Наиболее подробно изучено (и продолжает изучаться) окисление CO на монокристаллах металлов платиновой группы. Методом видео-ДМЭ были детально исследованы фазы адсорбированных CO и O на грани Pd(111) и возможные механизмы взаимодействия между ними [165, 166]. При низких заполнениях наблюдаются изолированные островки двухмерных фаз  $\text{O}_{\text{адс}}$  и  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , и реакция между ними возможна за счет поверхностной диффузии. При средних заполнениях фазы соприкасаются друг с другом и реакция может идти на границе раздела. Наконец, при заполнениях, близких к монослойному, образуются смешанные

двухмерные фазы, в которых каждая адсорбированная молекула СО имеет соседом атом О и может реагировать с ним.

В наших работах [167] для описания кинетики двухмерных фазовых превращений была использована топохимическая модель образования и роста зародышей. Эта модель позволила объяснить ряд аномальных явлений в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Начальные зародыши легче образуются на дислокациях, ребрах и других дефектах. Есть также данные о том, что превращения двухмерных фаз могут происходить кооперативным путем за счет сдвигов в линейных рядах. Например, переход структуры  $(1 \times 1)$  в гексагональную структуру (*hex*) на Pt(100) происходит в результате сдвига атомных слоев через неупорядоченное состояние [168].

Широко исследуются так называемые кинетические фазовые переходы [169] и их роль в гетерогенном катализе. В очень многих работах используют модель ЗГБ (Зиффа, Гулари и Бершада) [170]. Авторы [170] рассматривали подобные кинетические переходы на примере окисления СО на квадратной однородной решетке. Вероятность адсорбции при каждом столкновении молекулы с активным центром была принята за 1, точно также за 1 принята и вероятность реакции при каждом попадании молекулы СО и атома О на соседние центры. Сам тот факт, что молекула СО занимает один центр на поверхности, а молекула  $O_2$  — два центра, приводит к резким изломам на кривых зависимости заполнения от состава газовой смеси и к соответствующим изменениям скорости реакции. Были найдены условия, при которых периодическое взаимодействие металла попеременно с СО и  $O_2$  обеспечивает больший выход продукта, чем взаимодействие со смесью  $CO+O_2$ . Такие резкие изломы были названы кинетическими фазовыми переходами первого и второго рода.

В последующих работах [171–174] модель ЗГБ получила дальнейшее развитие: рассмотрены другие типы решеток, например гексагональная, учтено влияние скоростей десорбции, диффузии и конечной вероятности реакции ( $<1$ ). Во всех случаях только в средней области заполнения  $\theta_{CO}$  (в простейшем случае от 0,33 до 0,52) возможно стационарное протекание окисления СО. На краях этого интервала каталитическая активность скачкообразно изменяется, происходит «кинетический фазовый переход». Большое значение образованию кластеров в условиях низких заполнений  $\theta_{CO}$  и  $\theta_O$  и последующей перколяции в той же реакции окисления СО на Pt придается в работе [175].

Изучение роли двухмерных адсорбционных фаз в катализе находится в начальной стадии. Применение метода видео-ДМЭ в катализе имеет очевидный недостаток: с его помощью можно определять структуру поверхности только в высоком вакууме. Кроме того, большинство исследований проводили при скачкообразном превращении равновесной фазы в неравновесную путем быстрого поднятия или снижения температуры, что затрудняет изучение начальных стадий фазообразования. Быстрое развитие туннельной электронной микроскопии, которая может применяться при высоком давлении и даже в жидкости, позволит провести исследования фаз при катализе *in situ*.

Лучше разработан вопрос о трехмерных фазовых превращениях и их роли в катализе. Наиболее детально эта проблема рассматривалась в связи с окислительно-восстановительными превращениями катализаторов окисления. Обсуждалась, например, возможность протекания каталитической реакции окисления за счет образования и распада окисленной и восстановленной фаз



где М — фаза металла, МО — фаза оксида, R — окисляемое вещество. Основываясь на правиле фаз, некоторые авторы [176, 177] предполагали,

что в стационарных условиях катализатор должен состоять только из одной фазы М или МО и фазовые превращения не могут быть стадиями стационарно протекающей каталитической реакции.

Дальнейшие исследования показали ошибочность этих рассуждений. В действительности во время реакции катализатор находится в неравновесном состоянии. После окисления и восстановления в условиях катализа обычно сосуществует несколько фаз. В частности, было показано, что в стационарном состоянии в катализаторе могут сосуществовать окисленная и восстановленная фазы [178]. При определенных внешних условиях, наоборот, не может существовать ни одна из этих фаз.

В работах Института химической физики методом рентгенофазового анализа *in situ* обнаружено существование неравновесных фаз в ряде каталитических реакций. Так, при селективном окислении пропилена на сложном  $\text{Bi-Mo-Co-Fe}$ -оксидном катализаторе образуется неравновесная фаза молибдата Fe, имеющая большую концентрацию вакансий, в которой железо находится в состоянии между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  [179]. При глубоком окислении металла на  $\text{Pt/V}_2\text{O}_5$  наблюдалось образование в стационарных условиях фазы стехиометрического состава  $\text{V}_2\text{O}_4$ , но с кристаллической структурой, соответствующей структуре исходного  $\text{V}_2\text{O}_5$ , т. е. обладающей огромным количеством вакансий [180]. Неравновесные фазы, наблюдавшиеся в работах [179, 180], облегчают транспорт кислорода по решетке, который в данном случае является стадией суммарного каталитического процесса. В условиях синтеза Фишера-Тропша на железо-оксидном катализаторе образуется слоистая структура, состоящая из попеременных достаточно тонких (20–30 Å) слоев оксида и карбида железа [181].

Интересен также вопрос о каталитических превращениях, происходящих вблизи точки фазового перехода. Было доказано, что неактивная в окислении СО сегнетоэлектрическая фаза  $\text{BaCO}_3$  превращается в точке Кюри (403 К) в каталитически активную параэлектрическую фазу [182]. Точка Кюри титаната бария при адсорбции различных газов смещается на несколько градусов, причем акцепторы электронов — NO и кислород — повышают ее, а доноры электронов — СО и пропилен — понижают. Отсюда вытекает, что не только фазовый переход влияет на катализ, но и наоборот — адсорбция и катализ влияют на точку фазового перехода.

Второй тип диссипативных структур представляют собой автоколебания. В 70–80-х гг. работы по автоколебаниям в гетерогенном катализе развивались лавинообразно, главным образом, на примере каталитического окисления. Отметим, например, работы по автоколебаниям при окислении циклогексана на цеолитах  $\text{NaY}$  [183] и  $\text{KY}$  [184], окислении пропилена на  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  [185], окислении СО на Pd-содержащих цеолитах [186].

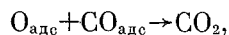
Автоколебания служат ярким примером проявления самоорганизации и неравновесных явлений в катализе. Для объяснения автоколебаний используют различные кинетические модели, включающие обратные связи, нелинейность и наличие буферных стадий (см. обзоры [187, 188]). К числу распространенных объяснений относятся изменение энергии активации реакции при заполнении поверхности (например, в результате ее заряджения, в результате образования окисного слоя на металлах [186]); термокинетический механизм, предусматривающий разогрев и охлаждение системы (если ее теплоемкость велика); гетерогенно-гомогенный механизм [189]; существование двух и более поверхностных форм; существование двух разных фаз (например, окисленной и восстановленной).

В последнее время появился ряд работ, в которых находят подтверждение двухцентровые и двухфазные модели автоколебаний в гетерогенном катализе. Так, показано, что автоколебания в реакции окисления  $\text{H}_2$  на

разных катализаторах легко объяснить существованием на поверхности центров  $Z$  и  $Z^*$ , обладающих разной активностью, и переносом адсорбированных частиц на поверхности от одних центров к другим [190]. Изученные путем прямых наблюдений структуры поверхности методом видео-ДМЭ [191] и сканирующей фотоэмиссионной спектроскопии [192] автоколебания, протекающие в реакции окисления  $\text{CO}$  на  $\text{Pt}(100)$ , вызваны сосуществованием двух структур — квадратной  $(1 \times 1)$  и гексагональной (*hex*) двухмерных фаз. При заполнении  $\theta_{\text{CO}} < 0,5$  устойчива структура *hex*, а при больших  $\theta_{\text{CO}}$  — структура  $(1 \times 1)$ . С ростом  $\theta_{\text{CO}}$  происходит фазовый переход *hex*  $\rightarrow$   $(1 \times 1)$ . Но большие скорости взаимодействия кислорода с  $\text{CO}$  на фазе  $(1 \times 1)$  вызывают понижение  $\theta_{\text{CO}}$ , в результате чего снова происходит фазовый переход и колебательный цикл повторяется. С помощью сканирующей туннельной микроскопии удалось изучить механизм этого фазового перехода. Он заключается в образовании островков (зародышей) адсорбированного  $\text{CO}$  и последующей диффузии частиц  $\text{CO}$  в сверхслой над островками [193]. Островки имеют размеры значительно больше атомных, но меньше площади грани монокристалла ( $90 \text{ мкм}^2$ ) [194].

На  $\text{Pt}(110)$  автоколебания при окислении  $\text{CO}$  наблюдаются в более узком интервале температур и чувствительны к малым колебаниям давления. И здесь, как и на  $\text{Pt}(100)$ , автоколебания вызваны наличием двух поверхностных фаз, однако, в отличие от процесса на  $\text{Pt}(100)$ , синхронизация осуществляется не в результате распространения поверхностных волн фазовых превращений, а, по-видимому, через газовую фазу [195]. На двух отдельных кристалликах  $\text{Pd}$  с поверхностью  $(110)$  синхронизация автоколебаний достигается очень быстро, за несколько секунд [196]. В то же время на гранях монокристалла  $\text{Pd}(111)$  и  $\text{Pd}(100)$  такой синхронизации не наблюдалось [197].

Важнейшая проблема синхронизации автоколебаний в катализе еще далеко не решена. Строго периодические автоколебания часто наблюдаются не только на монокристаллах, но и на порошках, содержащих большое число зерен и микрокристалликов. В [198] была сделана попытка объяснить синхронизацию автоколебаний при окислении  $\text{CO}$  на  $\text{Pd}$ -содержащем цеолите фазовыми переходами, сопровождающими окисление  $\text{Pd}$ , в сочетании с термическими эффектами. Сильный разогрев, происходящий при осуществлении экзотермической реакции



приводит к диффузии кислорода и далее к фазовому переходу  $\text{Pd} \rightarrow \text{PdO}$ . Как показано в [198], при малых размерах кристалликов  $\text{Pd}$  все колебания усредняются и реакция протекает в стационарном режиме. Увеличение размеров кристалликов облегчает диффузию  $\text{O}_2$  между ними, увеличивает теплопроводность, что и приводит к синхронизации автоколебаний [199].

В числе других колебательных режимов при проведении жидкофазных реакций наблюдали и кажущиеся непериодические колебания, или хаос [200]. Детерминированный хаос описывается образом так называемого странного аттрактора, в котором все траектории привязаны к определенной области в трехмерном фазовом пространстве. Переход от регулярных автоколебаний к хаотическим и обратно наблюдался при окислении  $\text{CO}$  на  $\text{Pt}(110)$  [201]. Переход к детерминированному хаосу проходил через стадию удвоения периода колебаний.

Наблюдались автоколебания и в неокислительных гетерогенно-каталитических реакциях: при взаимодействии  $\text{NO}$  с  $\text{CO}$  на  $\text{Pt}(100)$  [202], разложении  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  на  $\text{Pt}$  [203], гидрировании нитробензола на нанесенных  $\text{Cu}$ - и  $\text{Ni}$ -катализаторах [204].

Диссипативные структуры третьего типа — пространственно-временные периодические структуры или автоволны — наблюдаются на гладких поверхностях катализаторов в тех же случаях, что и автоколебания.

Бегущие волны обнаружены при окислении  $\text{NH}_3$  на платиновой нити [205]. При кратковременном нагреве небольшого участка нити-катализатора и переводе реакции на этом участке из исходного кинетического режима (из состояния низкой активности катализатора) в диффузионный (в высокоактивное состояние) можно получить бегущую волну, в которой участки высокой активности чередуются с участками низкой активности. Бегущую волну можно получить и обратным путем, если быстро охладить один из участков поверхности.

Автоволны, возникающие при окислении  $\text{CO}$  на грани  $\text{Pt}(100)$ , были изучены методом видео-ДМЭ со сканированием поверхности [206]. Автоволны создаются чередованием структуры  $(1 \times 1)$  и *hex* с диффузией  $\text{CO}$  между фазами. Облучение лазером малого пятна на поверхности  $\text{Pt}(100)$  вызывает десорбцию  $\text{CO}$  в пятне и распространение химических волн со скоростью 2 мм/мин при 480 K [207].

Отдельно стоит проблема существования в гетерогенном катализе стационарных периодических структур или структур Тьюринга. В жидкофазных реакциях подобные структуры возникают при определенных соотношениях скоростей реакции и диффузии. Их можно наблюдать при проведении автоколебательной реакции Белоусова-Жаботинского в слое хроматографического геля [208].

Диссипативные структуры четвертого типа, которые возникают при существовании двух и более стационарных режимов, соответствующих одним и тем же параметрам, со скачкообразным переходом между ними, давно известны в гетерогенном катализе. Критические явления, наблюдающиеся при окислении  $\text{CO}$  и углеводородов на металлах [209], иногда объясняли авторазогревом катализатора с переходом реакции в диффузионную область. Дальнейшие исследования показали, однако, тепловую причину наблюдаемых явлений. Существование двух стационарных режимов при окислении  $\text{CO}$  на  $\text{Pt}$  — одного при больших концентрациях  $\text{CO}$  и второго при больших концентрациях  $\text{O}_2$  — можно объяснить конкуренцией адсорбционного и ударного механизмов [124, 153]. Позднее [210] для объяснения подобной бистабильности была использована упоминавшаяся выше модель ЗГБ, согласно которой критические явления в катализе обусловлены кинетическими двухмерными фазовыми переходами.

Такого рода критические явления наблюдались при изучении окисления аммиака на тонких  $\text{Pt}$  нитях [205, 211]. Разработанный авторами [205] термографический метод исследования позволил осуществить компенсацию тепловыделения при реакции за очень короткое время  $10^{-4}$  с. Такая методика дала возможность показать, что быстрый переход с низкотемпературного стационарного режима на высокотемпературный вызван кинетическими причинами, а не «тепловым взрывом». Критические явления были обнаружены и при калориметрическом исследовании окисления пропилена на нанесенном катализаторе  $\text{MoO}_3/\text{MgO}$  [212]. Резкий рост скорости реакции после достижения определенной степени заполнения поверхности кислородом был объяснен образованием более активной поверхностной фазы.

Во многих каталитических реакциях наблюдаются гистерезисные явления — протекание реакции через разные стационарные состояния в зависимости от того, осуществляется ли она при подъеме, либо при снижении температуры, или же при изменении концентрации реагента в одном, либо в противоположном направлениях. Гистерезис наблюдался при окислении метана на  $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$  [180] и  $\text{NH}_3$  на  $\text{Pt}$  [211]. Чаще всего

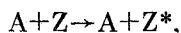


это явление объясняют фазовыми превращениями, изменением структуры катализатора и его поверхности.

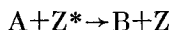
При глубоком окислении пропилена на катализаторах  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu}$  или  $\text{NiO/Ni}$  петли гистерезиса наблюдались в условиях изменения температуры или давления  $\text{O}_2$  в прямом и обратном направлениях [213]. Эти явления связывали с процессами окисления и восстановления катализатора. Согласно [213], удаление кислорода из катализатора и поглощение  $\text{O}_2$  — это независимые процессы, на которые влияют размеры частиц, их морфология и наличие примесей. В широкой области внешних параметров сосуществуют две фазы катализатора: окисленная и восстановленная.

Критические явления в катализе связывают также с существованием разветвленной цепной реакции образования активных центров [211]. Именно осуществлением разветвленной цепной реакции и пытались объяснить «каталитический взрыв», наблюдающийся при разложении  $\text{HCOOH}$  на  $\text{Pt}$  (110) [214]. Однако все попытки ускорить разложение введением возможных промежуточных активных частиц, образующихся при разложении  $\text{HCOOH}$  — атомов водорода,  $\text{CO}$  и других — дали отрицательный результат.

Существуют общие закономерности, связывающие катализ с цепными реакциями [215]. В гетерогенном катализе возможно образование активных частиц: свободных атомов и радикалов, вылетающих с поверхности в газовую фазу, квазисвободных частиц, ведущих цепную реакцию в адсорбционном слое, а также возбужденных молекул. Наиболее распространенным случаем, однако, является образование неравновесных центров самого катализатора, аналогичных частицам цепной реакции в газовой фазе. Рассмотрение простейших кинетических схем каталитической реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  показало, что стадия активации катализатора



где  $\text{Z}$  — активный центр, аналогична стадии инициирования цепной реакции, стадия собственно катализа



аналогична распространению цепной реакции, а стадия дезактивации катализатора  $\text{Z}^* \rightarrow \text{Z}$  аналогична линейному обрыву цепи. Были рассмотрены и возможные схемы образования новых активных центров при катализе, аналогичные осуществлению разветвленной цепной реакции.

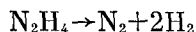
Кинетические различия между катализом и цепной реакцией, по-видимому, мало существенны. Однако доказанных цепных механизмов в катализе пока немного. Есть работы, свидетельствующие о цепном протекании окисления  $\text{CO}$  на  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  [216], изомеризации олефинов на  $\text{MoO}_3$  [217], синтеза Фишера-Тропша на железных катализаторах [218], синтеза углеводородов из метанола на цеолитах [219]. Дальнейшее развитие физических методов позволит более надежно обнаружить промежуточные частицы, характерные для цепных механизмов в катализе.

Мы обращаем здесь внимание на ряд признаков, характерных для цепной реакции, которые часто наблюдаются в катализе: а) чередование образования и гибели активных центров (заполнение и освобождение центров на поверхности); б) достижение сверхравновесных концентраций промежуточных веществ, способствующее преодолению эндотермичности невыгодных стадий; в) достижение максимальной скорости реакции через некоторое время после ее начала.

Косвенным доводом в пользу цепных механизмов в катализе является также существование гетерогенно-гомогенного катализа, когда активные частицы десорбируются с поверхности и ведут в объеме цепную реакцию. Явление гетерогенно-гомогенного катализа было открыто в 30-х гг., его

исследовали главным образом методом раздельного калориметрирования катализатора и газовой фазы, который служил основным инструментом обнаружения цепного гомогенного продолжения гетерогенно-каталитической реакции [220].

В последнее время появился ряд данных о том, что в экзотермических каталитических реакциях с поверхности могут вылетать не только свободные радикалы, но и возбужденные молекулы. Мы уже приводили ряд примеров узкого углового распределения десорбированных молекул, указывающего на их поступательное возбуждение. Например, при разложении гидразина



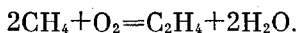
на Ir (110) весь выделяющийся азот распределяется в пределах  $7^\circ$  вокруг нормали к поверхности и является поступательно горячим [221]. Ранее [222] при изучении каталитического разложения  $\text{N}_2\text{H}_4$  методом раздельного калориметрирования разогрев газовой фазы по отношению к катализатору был объяснен радикально-цепным продолжением в газовой фазе реакции, начавшейся на поверхности. В свете новых данных [221] этот результат можно объяснить также вылетом с катализатора возбужденных молекул, которые далее дезактивируются в газовой фазе с выделением тепла.

В процессе окислительного дегидрирования бутилена на Li-Sn-P-оксидном катализаторе наблюдалось образование электронно-возбужденной молекулы — синглетного кислорода  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  [223]. Возможно, что свечение газовой фазы, наблюдавшееся в некоторых реакциях каталитического окисления при  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , обусловлено образованием электронно-возбужденных молекул.

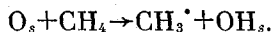
Гетерогенно-гомогенный механизм катализа, по-видимому, является основным механизмом протекания катализа при высоких температурах. При низких температурах  $200\text{--}500^\circ\text{C}$  в зависимости от природы молекул и катализаторов преобладают ионные механизмы типа электрофильного или нуклеофильного замещения, распространенного в жидкофазных органических процессах, и важную роль играет кислотно-основное взаимодействие. При высокой температуре доминируют гомолитические механизмы с образованием свободных радикалов и возбужденных молекул.

Новым этапом в изучении механизма гетерогенно-гомогенного катализа стал переход от измерения макрохарактеристик (раздельное калориметрирование, увеличение свободного объема газа над катализатором) к непосредственному наблюдению промежуточных частиц. Большую роль сыграл созданный в Институте химической физики в Ереване [224] и получивший дальнейшее развитие в [225] метод вымораживания свободных радикалов в матрице за слоем катализатора с последующим детектированием их методом ЭПР. Определенные перспективы открывают непосредственное обнаружение свободных радикалов в газовой фазе за катализатором без вымораживания, например методами лазерного магнитного резонанса [226] и многофотонной ионизации [227].

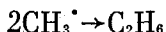
В последние годы особенно подробно была изучена окислительная конденсация метана на разных оксидных катализаторах [225, 228]:



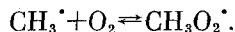
В этой реакции свободные радикалы образуются при взаимодействии молекулы метана с кислородом поверхности  $\text{O}_s$ :



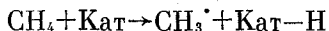
Рекомбинация радикалов в газовой фазе



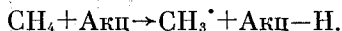
приводит к образованию молекулы этана (и далее, при окислительном дегидрировании, этилена). Хотя активность определяется свойствами катализатора, селективность обусловлена равновесием в газовой фазе



При низкой температуре радикал  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  претерпевает дальнейшее глубокое окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  равновесие сдвинуто в сторону метильных радикалов и селективность образования продуктов  $\text{C}_2$  растет с ростом температуры. Если построить зависимость энергии активации ( $E$ ) взаимодействия метана с катализатором



от энергии связи ( $Q$ ) водорода с катализатором  $\text{Кат}-\text{H}$ , то точки, отвечающие случаю, когда акцептором (Акц) является катализатор, окажутся на одной прямой с соответствующими точками для гомогенной радикальной реакции



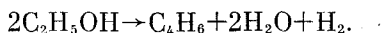
Выполняется соотношение Поляни-Семенова [228].

$$E = E_0 - \alpha Q.$$

Вероятно, и в других реакциях высокотемпературного катализа (паровой конверсии метана, окисления аммиака, синтеза  $\text{HCN}$ ) определенную роль играют гетерогенно-гомогенные радикальные процессы, которые и следует искать. Изучение высокотемпературного катализа находится в начальной стадии и можно ожидать открытия новых реакций.

При рассмотрении макродинамики каталитических реакций особое внимание целесообразно обратить на организацию процесса на многокомпонентных, особенно многофазных катализаторах. Высокая активность и селективность на них достигается за счет пространственного разделения процесса: каждая стадия катализа протекает на отдельной фазе.

Принцип разделения сложной реакции на стадии, каждая из которых ускоряется своим катализатором, был предложен Лебедевым еще около 60 лет назад [229]; так подбирали селективный катализатор синтеза бутана из спирта

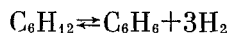


В этой реакции были выделены стадии дегидратации, дегидрирования и конденсации, для каждой из которых подобран свой катализатор, а затем сконструирован сложный катализатор, состоящий из оксидных фаз, ускоряющих указанные стадии.

Одним из преимуществ многофазного катализатора является возможность сдвига неблагоприятного равновесия за счет увода промежуточного продукта с одной фазы на другую. Одним из первых это понял Вайс [230], детально изучивший превращение углеводородов на так называемых бифункциональных катализаторах. Было показано, что в реакции риформинга на  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  дегидрирование  $n$ -парафинов (А) осуществляется на платине, а последующая скелетная изомеризация  $n$ -олефина (В) в изоолефин (С) — на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или алюмосиликате:  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightarrow \text{C}$ . Подбором катализатора можно ускорить удаление вещества В с одной фазы на другую и сдвинуть равновесие  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ . Увеличение коэффициента диффузии и уменьшение расстояния между частицами способствует сдвигу реакции в сторону полного превращения. Этого можно достичь, в частности, методом механического смещения фаз.

Сдвиг неблагоприятного равновесия может быть осуществлен и в простой каталитической реакции  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$  без промежуточных веществ

[231]. Для этого надо постоянно уводить продукт реакции на другие центры поверхности, которые адсорбируют его более прочно. На примере дегидрирования циклогексана в бензол было открыто протекание реакции в так называемом хроматографическом режиме. Термодинамически неблагоприятную (при низкой температуре) реакцию



можно осуществить, проводя ее в импульсном режиме с постоянным отводом продуктов.

В подобных случаях многофазность всегда полезна. Активность и селективность некоторых реакций можно повысить, применяя специальные адсорбенты для продуктов реакции. Так, для удаления воды в некоторых реакциях конденсации и для удаления низших спиртов в обмене спиртов со сложными эфирами были использованы цеолиты [232]. В реальных условиях стационарного гетерогенного катализа могут создаваться не только градиенты концентраций промежуточных соединений, диффундирующих в порах между частицами разных фаз катализатора, но и стационарные градиенты состава катализатора внутри каждой из фаз.

Принцип постоянного удаления продукта из зоны реакции для повышения селективности катализа использован в металлических мембранных катализаторах. Применение палладиевых сплавов в виде мембран повышает их селективность в дегидрировании бутана в бутadiен за счет удаления водорода по другую сторону мембраны [233, 234]. Вовлечение водорода в другую каталитическую реакцию (гидрирование, окисление) на другой стороне мембраны еще более увеличивает выход бутadiена.

В наших работах [14, 235] детально рассмотрена роль многофазности катализаторов парциального окисления на основе исследования их структуры методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии *in situ*. Оказалось, что в условиях протекания реакции сложный  $\text{Vb}-\text{Co}-\text{Fe}-\text{Mo}-\text{O}$ -катализатор состоит из пяти основных фаз; 1) фазы  $\beta\text{-FeMoO}_4$ , необходимой для адсорбции кислорода; 2) фазы  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , стабилизирующей фазу  $\beta\text{-FeMoO}_4$  благодаря когерентности решеток; 3) неравновесной, частично восстановленной фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , по которой осуществляется транспорт атомов кислорода от центров адсорбции кислорода к центрам адсорбции пропилена; 4) фазы  $\text{Vb}_2(\text{MoO}_4)_3$ , необходимой для адсорбции и активации пропилена; 5) фазы  $\text{MoO}_3$ , обеспечивающей соблюдение стехиометрических соотношений при восстановлении молибдата железа. Активные центры находятся вблизи границы раздела фаз. В катализаторе создаются неравновесные концентрации вакансий и стационарные градиенты концентраций кислорода.

При окислительном катализе возможно и пространственное разделение центров внутри одной фазы [236]. Исследование окисления аллилового спирта в акролеин [16] на катализаторе  $\text{MoO}_3$  с добавкой V методом ЭПР-спектроскопии *in situ* показало, что адсорбция органических молекул происходит на внешней поверхности катализатора. Процесс же окисления и восстановления происходит на активных центрах  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ , находящихся в объеме катализатора. Между поверхностью и объемом осуществляется постоянный обмен кислородом и электронами.

Пространственное разделение активных центров, по-видимому, является общим правилом для сложных каталитических процессов. Теория этих процессов развита недостаточно. Она должна учитывать сдвиги равновесия, сопряжение стадий, процессы транспорта между центрами, фазами или частицами.

Роль поверхностной и объемной диффузии в гетерогенном катализе, по-видимому, значительно больше, чем думали до сих пор. Явление меж-

фазной диффузии адсорбированных частиц получило название спиловера. Спиловвер водорода, впервые обнаруженный при адсорбции водорода на Pt/WO<sub>3</sub> [237], обеспечивает перенос атомов H с металла на оксид. В отсутствие металла адсорбция водорода на оксиде не происходит. Явление спиловера должно играть большую роль в реакциях с участием водорода, сдвигая равновесие благодаря отводу атомов H.

Механизм спиловера различен в разных системах. В работе [238] был изучен обмен D<sub>2</sub> с водородом OH-групп на Pt/SiO<sub>2</sub> методом ИК-спектроскопии с Фурье-анализом *in situ*. Оказалось, что дейтерий диффундирует с металлом на носитель в слабосвязанном состоянии поверх прочно связанных OH-групп SiO<sub>2</sub> и обменивается с ними. Движущей силой спиловера является градиент концентраций между различными состояниями дейтерия. В [239] наблюдали спиловер атомов H сквозь оксидную пленку. Платина, нанесенная на Si и полностью покрытая слоем инертного SiO<sub>2</sub>, проявляла активность в дегидрировании циклогексана. Активность катализатора экспоненциально убывает с увеличением толщины пленки от 0 до 30 нм и при толщине 30–2200 нм остается постоянной. Спиловвер водорода в реакциях обмена H<sub>2</sub>–D<sub>2</sub> и гидрирования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> наблюдался и без прямого контакта оксида (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с металлом (Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), т. е. через газовую фазу [240]. По разным данным [241] в спиловере могут принимать участие атомные и ионные частицы. Коэффициент диффузии атомов H и D в системах Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказался неожиданно очень высоким —  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

О «спиловере кислорода» — диффузии атомов O сквозь оксидную решетку от одних активных центров к другим — мы уже упоминали выше. Было также обнаружено [242] явление спиловера частиц NCO с поверхности металла (Pt, Rh) на носитель (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и обратно в условиях протекания реакции NO с CO. Методом ИК-спектроскопии *in situ* было доказано, что частицы NCO участвуют в реакции в качестве промежуточных веществ.

Переносом вещества между фазами, диффузией, спиловером можно объяснить явления синергизма — сверхаддитивного увеличения активности катализатора при механическом смешении компонентов. Конверсия пропилена при его окислении на смешанных катализаторах CoMoO<sub>4</sub>+MoO<sub>3</sub> или CoMoO<sub>4</sub>+Bi<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> была выше суммы конверсий на каждом из компонентов в отдельности [243]. Это можно объяснить тем, что на одной или обеих фазах образуются промежуточные продукты, возможно, свободнорадикального характера, которые после выхода в объем адсорбируются на другой фазе и подвергаются дальнейшему превращению.

Многочисленные случаи синергизма при парциальном окислении перечислены в обзоре [244]. Предложен новый термин для обозначения синергического усиления катализа в смесях — «управление на расстоянии» (remote control) [245]. Синергические эффекты отмечены при гидрогенолизе тиофена на (MoS<sub>2</sub>+CoS)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, окислении изобутилена в метакролеин на SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, дегидратации N-метилформамида на MoO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; с этими эффектами связано влияние Pt на восстановление NiO [245]. Наличие механизма управления на расстоянии делает целесообразной загрузку катализатора в виде нескольких слоев, состоящих из различного материала.

В динамике сложных каталитических реакций большое значение имеет общая организация процесса по параллельным или последовательным механизмам. Это определяет, в частности, селективность (избирательность действия) катализатора — его способность ускорять лишь одну из нескольких одновременно протекающих реакций. Основные факторы, влияющие на селективность — энергия связи, эффект лиганда, эффект ансамбля, стерические эффекты, многофазность — рассмотрены нами в обзоре [235].

# ЛИТЕРАТУРА

1. Будар М. // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 317.
2. Крылов О. В. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 79.
3. Быховский М. Я., Крылов О. В. // Там же. 1971. Т. 12. С. 195.
4. Kobayashi H., Kobayashi M. // Catal. Revs. 1974. V. 40. P. 169.
5. Madix R. J., Falconer J., McCarty J. // J. Catal. 1973. V. 31. P. 316; 1975. V. 38. P. 402.
6. Gleaves J. T., Ebner J. R., Kuechler T. C. // Catal. Revs. 1988. V. 30. P. 49.
7. Tamari K. Dynamic heterogeneous catalysis. London – New York – San Francisco: Acad. Press. 1978. 140 p.
8. Берман А. Д., Крылов О. В. // Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 371.
9. Матышак В. А., Слинько М. М., Газаров Р. А., Крылов О. В. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 155.
10. Матышак В. А., Лефлер Е., Шнабель К. Х. // Там же. 1987. Т. 28. С. 1389.
11. Матышак В. А., Курман П. В., Кутырев М. Ю. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1138.
12. Кадушин А. А., Платэ С. Э., Тюлений Ю. П. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1518.
13. Шафрановский П. А., Синев М. Ю., Шуб Б. Р. // Там же. 1988. Т. 29. С. 1420.
14. Максимов Ю. В., Зурмухташвили М. Ш., Суздальев И. П. и др. // Там же. 1984. Т. 25. С. 948.
15. Морозова О. С., Паршина Т. М., Сахаров М. М. и др. // IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1986. Т. 1. С. 375.
16. Макарова М. А., Розентуллер Б. В., Крылов О. В. // Там же. Т. 2. С. 32.
17. Ho W. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 766; Surface Sci. 1989. V. 211/212. P. 143.
18. Burrows V. A., Sunderasan S., Chabal Y. J., Christman S. B. // Surface Sci. 1987. V. 180. P. 110.
19. Golden W. G., Saperstein D. D., Severson M. V., Overend J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 574.
20. Кустов Л. М., Андреев В. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1161.
21. Шафрановский П. А., Синев М. Ю., Жижин Г. Н., Шуб Б. Р. // Там же. 1988. Т. 29. С. 1721.
22. Gland J., Korchak V. N. // J. Catal. 1978. V. 53. P. 9.
23. Villarubia J. S., Ho W. // Surface Sci. 1984. V. 144. P. 370.
24. Suhman M., Bare S. R., Hofmann P., King D. A. // Ibid. 1983. V. 126. P. 349.
25. Ho W. // J. Vac. Sci. Technol. 1984. V. A3. P. 1432.
26. Gurney P. A., Ho W. // Ibid. 1985. V. A3. P. 1511.
27. Rabentrost F., Котра К. Л., Ben-Shaul A. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. P. 394.
28. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 285 с.
29. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Под ред. Д. Клайджера. М.: Мир, 1986. 519 с.
30. Летохов В. С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987. 318 с.
31. Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 425 с.
32. Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Кушкович О. П. // Хим. физика. 1983. Т. 2. С. 488.
33. Fairbanks W. M., Hänsch T. W., Schawlow A. L. // J. Opt. Soc. Amer. 1975. V. 65. P. 199.
34. Johnson P. N. // Acc. Chem. Res. 1980. N 13. P. 20.
35. Kubiak G. D., Hurst J. E., Rennagel H. G. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 5163.
36. Kubiak G. D., Sitz G. O., Zare R. N. // Ibid. 1985. V. 83. P. 2538.
37. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 327 с.
38. Bray R. G., Hochstrasser R. M., Sung H. N. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 33. P. 1.
39. Летохов В. С. Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии. М.: Наука, 1983. 327 с.
40. Thorman R. P., Andersen D., Bernasek S. C. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 743.
41. Bernasek S. L. // Chem. Revs. 1987. V. 87. P. 91.
42. Скляр А. В., Розанов В. В., Кислюк М. У. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 19. № 2. С. 416.
43. Heilweil E. J., Casassa M. P., Cavanagh R. R., Stephenson J. C. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2856; J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. P. 1655.
44. Cavanagh R. R. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. P. 469.
45. Heilweil F. J., Stephenson J. C., Cavanagh R. R. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6099; J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 5251.
46. Haght R., Baker J., Staik J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 5. P. 1302; 1986. V. 57. P. 881.
47. Thom H. W. K. // Kinetics of interface reactions. Proc. Workshop 24–27 IX. 1986. Campobello / Eds M. Grunze, H. J. Kreuzer. Springer, 1987. P. 54.

48. Shen Y. R. // Nature. 1989. V. 337. N 6207. P. 519.
49. Haller K. L., Bumm L. A., Altkorn R. J. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1237.
50. Peterson E. S., Harris C. B. // Ibid. 1989. V. 91. P. 2683.
51. Tom H. W. K., Mott C. M., Zhu X. D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 348.
52. Tom H. W. K., Zhu X. D., Shen Y. R., Somorjai G. A. // Surface Sci. 1986. V. 167. P. 162.
53. Tom H. W. K., Zhu X. D., Somorjai G. A. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 441.
54. Akhmanov S. A., Koroteev N. J., Painton G. A. et al. // Opt. Commun. 1983. V. 47. P. 202.
55. Bowman P. M., Dantus M., Zewail A. H. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 156. P. 131.
56. Shank C. V. // Solid State Electronics. 1988. V. 31. P. 397.
57. Prybyla J. A., Heinz T. F., Misewich J. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 1537.
58. Cox M. P., Ertl G., Imbihl R. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 1725.
59. Smith D. J. // Surface Sci. 1986. V. 178. P. 462.
60. Proc. I Intern. Conference on Scanning Tunneling Microscopy. Surface Sci. 1987. V. 181. P. 420.
61. Calotta R. J. // Appl. Surface Sci. 1988. V. 31. P. 59.
62. Proc. 2nd Intern. Conference on Scanning tunneling microscopy // J. Vacuum Sci. Technol. 1988. V. A6. P. 257.
63. Маслова П. С., Панов В. И. // Успехи физ. наук. 1989. Т. 157. С. 185.
64. Selei S., Cricenti A., Generosi R. et al. // Surface Sci. 1989. V. 211/212. P. 143.
65. Avouris P. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 2246.
66. Зенгула Э. Физика поверхности / Пер. с англ. под ред. В. Ф. Киселева. М.: Мир, 1990. 527 с.
67. Hayden T. F., Dumesik J. A., Sherwood R. D., Baker R. // J. Catal. 1987. V. 105. P. 299.
68. Bart J. C. J., Vlaic G. // Adv. Catal. 1987. V. 35. P. 1.
69. Mills D. M. // Physics Today. 1984. N 4. P. 22.
70. Guyot-Stonnet N. S., Basin D., Dexpert M. et al. // Abst. of the VI Intern. Symp. on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Pisa, Italy, 1989. P. 76.
71. Claque A. D. H. // Spec. period. report. Roy. Soc. of Chem. / Eds G. C. Bond, C. Webb. London: Burlington House, 1987. P. 87.
72. Haddix G. W., Reimer J. A., Bell A. T. // J. Catal. 1987. V. 106. P. 11.
73. Johnson O., Mitchel A., Norriseeler R., Evans L. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 1099; 1972. V. 29. P. 1369.
74. Somorjai G. A. // Chemistry in Two Dimensions. Ithaca: Cornell. Univ. Press, 1981. V. 55. P. 556.
75. Gerber R. B. // Chem. Revs. 1987. V. 87. P. 29.
76. Somorjai G. A. // Proc. VIII Intern. Congress on Catalysis. West Berlin, 1984. Basel: Weinheim, 1984. V. 1. P. 113.
77. Бодров А. Э., Далидчик Ф. И., Ковалевский С. А., Шуб Б. Р. Метод ионного пучка в исследовании процессов столкновения молекул с твердым телом (металлы). Препринт ИХФ. 1988. 24 с.
78. Быков В. Н., Ковалевский С. А. // Поверхность. 1986. № 9. С. 140.
79. Крылов О. В., Кислюк М. У., Шуб Б. Р. и др. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 598.
80. Baetzold R. C., Somorjai G. A. // J. Catal. 1976. V. 45. P. 94.
81. Жданов В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 317 с.
82. Jacobs D. C., Zare R. N. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 3182.
83. Matsushima T. // Surface Sci. 1982. V. 123. P. 2663.
84. Савкин В. В., Кислюк М. У., Скляр А. В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1404.
85. Савкин В. В., Бакулева Т. Н., Боева О. А. и др. // Там же. 1989. Т. 30. С. 1455.
86. Kubiak G. D., Hurst J. E., Rennagel H. G. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 5163.
87. Mantell D. A., Kunimori K., Rialli S. B. et al. // Surface Sci. 1986. V. 172. P. 281.
88. Coulston G. W., Haller G. L. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5752.
89. Kori M., Halpern B. L. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 54. P. 532.
90. Hoffbauer M. A., Hsu D. S. Y., Lin M. C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 54. P. 532; Surface Sci. 1987. V. 184. P. 25.
91. Foner S. N., Hudson R. L. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 518.
92. Ceyer S. T., Guthrie W. L., Lin T. H., Somorjai G. A. // Ibid. 1983. V. 78. P. 6782.
93. Jacobs P. C., Kovalinski K. W., Shone S. T., Zare R. N. // Ibid. 1989. V. 91. P. 3182.
94. Hamza A. V., Ferm P. M., Budde F., Ertl G. // Surface Sci. 1988. V. 199. P. 13.
95. Prybyla J. A., Heinz T. F., Misewich J. A., Loy M. M. T. // Ibid. 1990. V. 250. P. L173.
96. Mödl A., Budde F., Gritsch T. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. V. A5. P. 522.
97. Tenner M. G., Kuipers E. W., Langhout W. Y. et al. // Surface Sci. 1990. V. 236. P. 151.

98. Yates J. T., Russel J. N., Chorkerdorf J., Gates S. M. // Kinetics of Interface Reactions. Proc. Workshop. 1986. Campobello / Eds M. Grunze, H. J. Kreuzer. Berlin – Heidelberg: Springer, 1987. P. 71.
99. Purvis G. D., Redmon M. J., Wolken G. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 1027.
100. Harteck P., Reeves R., Mannela G. // Canad. J. Chem. 1961. V. 38. P. 1648.
101. Dessaux O., Goodmand P., Matel P. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 1983. V. 30. P. 134.
102. Guillory J. P., Shiblom C. M. // J. Catal. 1978. V. 54. P. 24.
103. Palmer R. L., Smith J. N. // Catal. Revs. 1975. V. 12. P. 279.
104. Robota H. J. // Surface Sci. 1985. V. 155. P. 1011.
105. Rettner C. T., Schweizer E. K., Stein M. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 1442.
106. Rettner C. T., Auerbach D. J. // Kinetics of Interface Reactions. Proc. Workshop. 1986. Campobello / Eds M. Grunze, H. J. Kreuzer. Berlin – Heidelberg: Springer, 1987. P. 145.
107. Roginsky S., Zeldowich Ya. // Acta Physicochimica l'USSR. 1934. V. 1. P. 556.
108. Gdowski C. E., Hamza A. V., D'Evelyn M. P., Madix R. J. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. P. 1561; Surface Sci. 1985. V. 167. P. 451.
109. Stewart C. N., Ehrlich G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 4672.
110. Lo T. S., Ehrlich G. // Surface Sci. 1987. V. 179. P. L18; 1988. V. 205. P. L813.
111. Rettner C. T., Pfnur H. E., Auerbach D. J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4163; P. 6782.
112. Hamza A. V., Steinruck A. P., Madix R. J. // Ibid. 1986. V. 85. P. 7494; 1987. V. 86. P. 6506.
113. Chuang T. J. // Surface Sci. Repts. 1983. V. 3. P. 3.
114. George T. F., Lin J., Beri A. C., Murphy W. G. // Progr. Surface Sci. 1984. V. 16. P. 139.
115. Chuang T. J. // Surface Sci. 1986. V. 178. P. 763.
116. Chuang T. J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 3828; Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 382.
117. Hussla J., Schu H., Chuang T. J. et al. // Phys. Rev. 1985. V. B32. P. 3482.
118. Беликов А. П., Борман В. Д., Николаев Б. И. и др. // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1030.
119. Moiseenko I. P., Glebovskii A. A., Lisachenko A. A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 28. P. 117.
120. Natzie W. C., Padowitz D., Sibener S. I. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 106.
121. Chang H. C., Ewing G. F. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7635.
122. Person B. N. // J. Phys. 1984. V. 17. P. 4741.
123. Шафрановский П. А., Простнев А. С., Кузин Л. А. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. С. 87.
124. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
125. Campbell C. T., Ertl G., Kuipers H., Segner J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5862.
126. Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 38.
127. Norton P. R. // The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 4. P. 27.
128. Gland J. L., Fisher G. B., Kollin E. B. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 263.
129. Садовников В. В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 872.
130. Садовников В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 6. С. 1220; Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 637.
131. McCarroll J. J., Thomson S. J. // J. Catal. 1970. V. 19. P. 144.
132. Розовский А. Я. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 33. С. 533.
133. Yamada T., Onishi T., Tamari K. // Surface Sci. 1983. V. 133. P. 533.
134. Простнев А. С., Кожушнер М. А., Шуб Б. Р. // Хим. физика. 1985. Т. 5. С. 85.
135. Chen J. R., Gomer R. // Surface Sci. 1979. V. 79. P. 413.
136. Chen J. R., Gomer R. // Ibid. 1980. V. 81. P. 589.
137. Ehrlich G., Hudda F. G. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 1039.
138. Кислюк М. У., Третьяков И. И., Нартиков Р. К. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1191.
139. Крылов О. В. // Там же. 1981. Т. 22. С. 15.
140. Weisz P. B. // Proc. VIII Intern. Congress on Catalysis. Tokyo, 1980. Preprints of plenary lectures. P. 1.
141. Tsiao T., Corbin D. R., Dybowski C. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 7140.
142. Thomas J. M. // Chemistry and Physics of Solid Surfaces / Eds R. Vanselow et al. Berlin – Heidelberg: Springer, 1986. V. 5. P. 107.
143. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 234 с.
144. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960. 187 с.
145. Розентуллер Б. В., Спиридонов К. Н., Крылов О. В. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 797; Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 893.



146. Макарова М. А., Розентуллер Б. В., Крылов О. В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1443 С. 1395.
147. Abbot J., Wojcieszowski B. W. // J. Catal. 1989. V. 115. P. 1.
148. Макарун В. Н., Потапович А. К., Шестаков В. А. // Тр. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций, 1978. Т. 1. С. 128.
149. Казанский В. Б. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 159.
150. Казанский В. Б. // Проблемы современного катализа. Тр. междунар. конф. памяти Г. К. Борескова. Новосибирск: Наука, 1988. Т. 1. С. 237.
151. Шилов Е. А. // Докл. АН СССР. 1938. Т. 18. С. 643.
152. Слинью М. Г., Яблонский Г. С. // Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978. С. 154.
153. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1933. 251 с.
154. Langmuir I. // Trans. Faraday Soc. 1922. V. 17. P. 607.
155. Розинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.: Изд-во АН СССР, 1948.
156. Робертс М. В., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл – газ // Под ред. В. М. Грязнова. М.: Мир, 1981. 539 с.
157. Landry S. M., Dalla Betta R. A., Lu J. P., Boudart M. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1203.
158. Тоябин Ю. К. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1225.
159. Пригожин И. От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985. 324 с.
160. Хакен Т. Синергетика. М.: Мир, 1980. 405 с.
161. Boudart M. // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. 1986. V. 25. P. 70.
162. Boudart M. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2786.
163. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 271 с.
164. Somorjai G. A., Van Hove M. A. // Adsorbed Monolayers on Solid Surface Sci. Structure and Bonding. Berlin – Heidelberg: Springer 1979. V. 38. P. 146.
165. Ertl G., Küppers J. // Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Munich: VCH Verlag, 1985. P. 374.
166. Conrad H., Ertl G., Küppers J. // Surface Sci. 1978. V. 76. P. 323.
167. Берман А. Д., Крылов О. В. Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978. С. 102.
168. Heinz K., Lang E., Strauss K., Müller K. // Surface Sci. 1982. V. 120. P. L401.
169. Willis R. F. // Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 1986. B. 90. S. 205.
170. Ziff R. M., Gulari E., Barshad J. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2553.
171. Meakin P., Scalapino D. J. // J. Chem. Phys. V. 87. P. 731.
172. Fischer P., Titulaer U. M. // Surface Sci. 1989. V. 221. P. 409.
173. Kaukonen H. P., Nieminen R. M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 4380.
174. Dumont M., Dufour P., Sante B., Dagonnier R. // J. Catal. 1990. V. 122. P. 95.
175. Colb M., Boudeville Y. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3935.
176. Боресков Г. К. // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. С. 1337.
177. Wagner C., Hauffe K. // Z. Elektrochem. 1938. B. 44. S. 172.
178. Wagner C. // Berichte Bunsenges. phys. Chem. 1970. B. 74. S. 401.
179. Krylov O. V., Maksimov Yu. V., Margolis L. Ya. // J. Catal. 1985. V. 95. P. 289.
180. Бычков В. Ю., Синев М. Ю., Кузнецов Б. Н. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 665.
181. Morozova O. S., Maksimov Yu. V., Kryukova G. N. et al. // Proc. VIII Soviet-French Seminar on Catalysis Novosibirsk, 1990. P. 111.
182. Розентуллер Б. В., Спиридонов К. Н., Крылов О. В. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 797; Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 893.
183. Цитовская И. Л., Альтшулер О. В., Крылов О. В. // Там же. 1973. Т. 112. С. 1400.
184. Ухарский А. А., Слинью М. М., Берман А. Д., Крылов О. В. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 1353.
185. Кадушин А. А., Матышак В. А., Крылов О. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 5. С. 944.
186. Slinko M. M., Jaeger N. I., Svensson P. // J. Catalysis. 1989. V. 118. P. 349.
187. Слинью М. М., Слинью М. Г. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 567; Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1421.
188. Jaeger N. J., Möller P., Plath P. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. P. 3315.
189. Берман А. Д., Елинек А. В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 643.
190. Иванова А. Н., Фурман Г. А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 93.
191. Ertl G., Norton P. R., Rustig J. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 171.
192. Hotermund H. H., Jakubith S. // J. Chem. Phys. 1990. V. 91. P. 4942.
193. Hösler W., Ritter E., Behm R. J. // Berichte Bunsenges. phys. Chem. 1986. B. 90. S. 205.

194. Möller P., Wetze K., Eiswirth M., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 5328.
195. Eiswirth M., Möller P., Wetze K. et al. // Ibid. 1989. V. 90. P. 510.
196. Ehsasi M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 165. P. 115.
197. Palazov A., Kadinov G., Bonev Ch. et al. // Surface Sci. 1990. V. 225. P. 21.
198. Jaeger N. J. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. P. 3315.
199. Schmidt L. D., Aris L. // Unsteady state processes in catalysis. Proc. Intern. Conference. 1990. Novosibirsk/Ed. Yu. Matros. Utrecht: USPC, 1990. P. 203.
200. Wu X., Schelly Z. A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 42. P. 303.
201. Eiswirth M., Krieschmar K., Ertl G. // Surface Sci. 1988. V. 202. P. 565.
202. Schwartz S. B., Schmidt L. D. // Ibid. 1987. V. 183. P. 1269; 1988. V. 206. P. 453.
203. Hwang S. Y., Schmidt L. D. // J. Catal. 1988. V. 114. P. 230.
204. Petrow L., Vladov C., Eliyes A. // J. Mol. Catal. 1989. V. 51. P. 237.
205. Берелко В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 898.
206. Cox M. P., Ertl G., Imbihl K. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 1725.
207. Fink T., Imbihl R., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1990. V. 91. P. 5002.
208. Zhabotinsky A. M., Rovinsky A. B. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 42. P. 201.
209. Слинью М. Г., Весков В. С., Дубяга Н. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 1174.
210. Ehsasi M., Mitloch M., Franck O. et al. // J. Chem. Phys. V. 91. P. 4944.
211. Барелко В. В., Володин Ю. Е. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 683.
212. Антекаръ Е. Л., Крылов О. В. // Тр. Всесоюз. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций. Москва, 1974. Препринт № 77.
213. Greger M., Ihme B., Kotter M., Rieckert L. // Berichte Bunsenges. phys. Chem. 1984. V. 88. S. 427; 1987. V. 91. S. 1007.
214. Falconer J., Madix R., McCarty J. // J. Catal. 1974. V. 31. P. 320.
215. Крылов О. В. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 273.
216. Конь М. Я., Швеу В. А., Казанский В. Б. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 624.
217. Крылов О. В., Спиридонов К. Н., Гагу Д. // Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в катализе. М.: Наука, 1978. С. 144.
218. Bell A. T. // Catal. Revs. 1981. V. 23. P. 203.
219. Nijss H. H., Jacobs P. A. // J. Catal. 1983. V. 84. P. 43.
220. Горозоватский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972. 200 с.
221. Sawin H. H., Merrill R. P. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 996.
222. Крылов О. В. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130. С. 1063.
223. Ghilroy J. P., Shiblem C. M. // J. Catal. 1978. V. 54. P. 24.
224. Налбандян А. Б., Мангашиян А. А. Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1975. 259 с.
225. Ito T., Lunsford J. H. // Nature. 1985. V. 319. P. 721.
226. Гершензон Ю. М., Ильин С. Д. и др. // Хим. физика. 1983. Т. 2. С. 488.
227. Gulicak E. E., Colson S. D., Pfefferle L. D. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7069.
228. Sinew M. Yu., Korchak V. N., Krylov O. V. // Proc. IX Intern. Congress on Catalysis. Calgary, 1988. V. 2. P. 968.
229. Лебедев С. В. // Журн. общ. химии. 1933. Т. 3. С. 898.
230. Байс П. // Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965. С. 10.
231. Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. 370 с.
232. Ropes V. // Disc. Faraday Soc. 1981. № 72. P. 93.
233. Gryaznov V. M., Slinko M. G. // Ibid. P. 35.
234. Грязнов В. М., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Мазота Н. А. // V. Междунар. симп. по гетерогенному катализу. Варна, 1983. София: Изд-во БАН, 1983. Т. 1. С. 225.
235. Крылов О. В. // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1986. С. 41.
236. Cordischi D., LoJacono M., Minelli G. // J. Catal. 1986. V. 102. P. 1.
237. Neikam W. C., Vannice M. A. // Ibid. 1971. V. 20. P. 210.
238. Conner E. C., Cevallos-Candan J. F., Shah N., Haensel W. // Spillover of adsorbed species/Eds G. M. Pajonk, S. J. Teichner. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 287.
239. Cogen J. M., Ezaz-Nikrau K. et al. // Angew. Chem. 1987. V. 26. S. 1182.
240. Lenz D. H., Conner W. C. // J. Catal. 1984. V. 104. P. 288.
241. Proc. II Intern. Conference of Spillover. Leipzig, 1989/Ed. K. H. Steinberg. Leipzig, 1989. P. 262.
242. Мартышак В. А., Слинью М. М. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 167.
243. Исаев О. В., Удалова О. В., Крылов О. В. // Там же. 1984. Т. 25. № 4. С. 1016.
244. Krylov O. V., Margolis L. Ya. // Intern. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 3. P. 305.
245. Delmon B., Matralis H. // Proc. Intern. Conf. «Unsteady State Processes in Catalysis». 1990. Novosibirsk/Ed. Yu. Matros. Utrecht: VSP, 1990. P. 29.