

ДО ПИТАННЯ ПРО САМООРГАНІЗАЦІЮ ДИНАМІЧНИХ СТРУКТУР У НЕРІВНОВАЖНИХ ХІМІЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ

О.І. Гічан, Л.Г. Гречко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної Академії Наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

Проведено огляд сучасних літературних даних, присвячених теоретичному та експериментальному дослідженню процесів спонтанного утворення динамічних поверхневих структур в нерівноважних системах та їх ролі у нанотехнологіях.

Вступ

Як відомо, сучасний розвиток нанотехнологій тісно пов'язаний з недавнім прогресом в розумінні причин самоорганізації при нерівноважних процесах [1]. Сам термін самоорганізація (self-organization) сьогодні часто застосовується як до процесу самозбірки (self-assembly) молекул, так і до складнішого процесу утворення дисипативних структур в нерівноважних системах (pattern formation). Проте ці структури слід розрізняти [2]. Структури самозбірки виникають поблизу стану рівноваги. Довжина хвилі їх просторової періодичності має той же порядок величини, що і складові компоненти системи. У цьому процесі задіяні фізичні сили близько декількох кілоджоулів, він проходить при мінімумі термодинамічної функції стану (вільній енергії). Ці структури часто виникають за рахунок процесу розділення фаз і можуть існувати без зовнішнього притоку енергії.

Дисипативні структури ще називаються динамічними, оскільки їх причиною є динамічна нестійкість, при якій стан системи, що часто є однорідним, стає нестійким до нескінченно малих збурень, система покидає його і переходить в інший стан із структурами. Ці структури самопідтримуються у відкритій нерівноважній системі за рахунок балансу між розсіянням та накачуванням енергії чи речовини (тобто генеруючи ентропію). Це робить процес незворотнім. Дисипативні структури звичайно є макроскопічними, довжини хвиль їх просторової періодичності від двох до п'яти порядків по величині більше ніж розмір компонентів системи. Вони не можуть бути описані через відому потенціальну функцію, не підлягають універсальній тенденції до мінімуму виробництва ентропії. Їх властивості визначаються, головним чином, нелінійністю системи [3].

Спонтанне виникнення структур у нерівноважних системах сьогодні, як і раніше, привертає значну увагу дослідників у різних областях науки. Не зважаючи на те, що у розумінні динаміки нерівноважних структур великий прогрес вже досягнутий, фундаментальні задачі ще потребують свого розв'язання. Серед них і питання існування універсальних типів поведінки при структуроутворенні. Встановлення фундаментальних законів утворення структур має велике практичне значення. У багатьох технологічних процесах є стадія формування структур, що потребує контролю за їхньою поведінкою. Ці процеси сьогодні використовуються і в нанотехнологіях [4], зокрема при прецизійному виробництві наноматеріалів [5], при створенні елементів пам'яті високої щільності [6].

У даній роботі будуть розглянуті властивості нерівноважних структур, що виникають при автокаталітичних і гетерогенних каталітичних реакціях та електрохімічних процесах. Одним із механізмів формування цих структур є спільна дія локального нелінійного процесу перетворення, що має позитивний зворотній зв'язок (автокаталіз, поверхневі фазові переходи та інші), і транспортних процесів, таких як дифузія і міграційні струми, що просторово зв'язують локальну реакційну динаміку системи. В роботі будуть також представлені результати чисельного моделювання на основі базової моделі, яка добре відтворює властивості вказаних структур.

Автокаталітичні реакції

Система Белоусова-Жаботинського вже давно інтенсивно досліджується як з математичної, так і з хімічної точки зору. Зовсім недавно на основі реакції БЖ була запропонована нова експериментальна система BZ-AOT [7, 8]. Це мікроемульсія з нанорозмірних крапельок води, оточених моношаром 2-етилгексил-сульфосукцинатом натрію, що є поверхнево-активною речовиною, розосереджених в октані. При внесенні у таке середовище компонентів реакції БЖ можна спостерігати різноманітні динамічні структури, деякі з яких були виявлені вперше. В залежності від об'ємної частки простору, що займають крапельки води, і кількісного співвідношення між активатором та інгібітором реакції, будуть розповсюджуватися різноманітні хвилі: спіралі, антиспіралі, мішені, стоячі хвилі та інші динамічні об'єкти, які не спостерігалися в реакції БЖ раніше. Серед них хвилі, що при наближенні одна до одної прискорюються, а після зіткнення розходяться під прямим кутом. Така поведінка відрізняє їх від хвиль реакції БЖ в інших середовищах, в яких вони рухаються з постійною швидкістю і анігілюють при зіткненні. Цікавими об'єктами є знайдені пакетні хвилі, що схожі на електромагнітні хвилі; переривчасті хвилі, що складаються з перемежованих між собою областей активного і неактивного середовища. Були отримані також стаціонарні структури – структури Тюрінга, кластерні структури – осцилюючі у часі області, що залишаються стаціонарними в просторі. Таку надзвичайно різноманітну поведінку розглядуваної системи вдалося отримати завдяки двом її властивостям, а саме: (і) розмір крапель води (5 – 10 нм) і відстань між ними можна контролювати, змінюючи концентрації води, поверхнево-активної речовини та маслянистої речовини; (ii) більшість компонентів реакції БЖ є полярними, тому вони залишаються у крапельках води, бо їх швидкість дифузії є відносно малою порівняно з характерною швидкістю самої краплі; в той же час, деякі основні проміжні продукти, такі як Br_2 і BrO_2 , є неполярними, тому вони можуть виходити у маслянисту речовину, бо їх швидкість дифузії є високою.

Як зазначають автори роботи [9], описану вище експериментальну систему з мікроемульсією з компонентами реакції БЖ можна дослідити у так званих мікроструктурованих реакторах (micro-patterned reactors). Останні виготовляються з поліефірної смоли, що дозволяє уникнути проблеми, пов'язаної з втратою октану та броміну при можливій взаємодії з матеріалом реактора. Такі реактори створюють періодичні у просторі збурення і є ефективними при дослідженні впливу просторових обмежень на структуроутворення у нерівноважних системах, наприклад поведінки спіральних хвиль у збудливих системах з неоднорідностями.

У роботі [10] для демонстрації зовнішнього контролю над просторово-часовою поведінкою хвиль, використовувалася світлочутлива реакція БЖ. До цієї збудливої системи були успішно застосовані методи зворотного зв'язку (дві петлі зворотного зв'язку), що змінювали збудливість середовища і приводили до утворення різних хвиль,

у тому числі і частинкоподібних, які розповсюджувалися у заданому напрямку. Перший зворотній зв'язок, що впливав на збудливість усього середовища, стабілізував нестійкі хвилі світлочутливої реакції БЖ. Другий зворотній зв'язок регулював градієнти збудливості, які в свою чергу визначали швидкості цих хвиль.

У експериментах використовувалася відеокамера, освітлення проводилося за допомогою регульованого комп'ютером відеопроєктора. Тонкий шар силікагелю ($0,3 \text{ мм} \times 20 \text{ мм} \times 30 \text{ мм}$) з іммобілізованим рутенієм (II)-біпіриділом, світлочутливим каталізатором реакції БЖ, розміщувався на слайді мікроскопа. Для підтримки нерівноважного стану системи гель відмивався у постійно відновлюваному вільному від каталізатора розчині. Знімки хвиль фіксувалися відеокамерою, у реальному часі оброблялися комп'ютером, після чого отримані контрольні образи передавалися через відеопроєктор знову на гель. Як відомо, збудливість даного середовища визначається фотохімічним виробництвом бромід-іонів [11], тому бажане її значення у кожному пікселі можна отримати за допомогою певної інтенсивності освітлення. Кожна нова ілюмінаційна картинка розраховувалася для кожної ітерації відповідно до вибраного контрольного алгоритму, що поєднував функцію, яка визначала вихідний образ, що передавався на проєктор, та функцію, яка визначала вхідний образ отриманий з відеокамери. У експерименті траєкторії двох і більше хвиль можна було контролювати окремо, кожну через її власну петлю зворотного зв'язку. Згадане частинкоподібне розповсюдження хвиль, схоже на броунівський рух, спостерігалось, коли на систему накладалися випадкові варіації градієнту збудливості через рівні проміжки часу. Наведені дані вказують на те, що комбінація різних режимів зворотного зв'язку може привести до такої картини просторово-часової поведінки, яка у іншому випадку не реалізується. Подібні методи контролю є перспективними при дослідженні регулюючих механізмів у інших збудливих системах, зокрема біологічних.

Ще однією відомою автокаталітичною системою, що широко використовується при дослідженні різноманітних динамічних структур, а також явища турбулентності, є реакція хлорит-йодид-малонова кислота. На її основі були вперше отримані стаціонарні просторово-періодичні структури – структури Тюрінга [12, 13]. Це стрічкоподібні та гексагональні (схожі на плями) структури, які можна розглядати як певний тип двовимірного кристалу. Модельні чисельні розрахунки показали, що у випадку тривимірних структур, вони повинні розміщуватися подібно атомам чи молекулам у кристалі [14].

Гетерогенні каталітичні реакції

На рис. 1 зображена зміна рельєфу поверхні платини у ході гетерогенної каталітичної реакції $\text{CO} + \text{O}_2$ (результати отримані за допомогою мікроскопії з фотоелектронною емісією). Ця реакція є однією з типових, що використовується для дослідження хімічних процесів на твердих поверхнях. За отримані на її основі результати у 2007 році Г. Ертелю була присуджена Нобелівська премія [15].

Недавні дослідження з використанням фотоemisійного електронного мікроскопу показали утворення подібних просторових структур (структур у вигляді мішені, спіральних хвиль, невпорядкованих структур) і під час реакції $\text{NO} + \text{H}_2$ на поверхні монокристалу Rh(111) [16] та на поверхні Rh(533) [17].

Експериментальні дослідження при високому тиску і неізотермічних умовах виявили температурні імпульси, що обертаються під час окислення водню на Ni кільці [18], рух вперед-назад хвилі високої температури на підігрітій електричним шляхом Pt стрічці під час окислення пропілену [19], міграцію гарячих пульсуючих плям під час

окислення CO на Rh/SiO₂ підкладці [20]. Інтерес до таких неоднорідних температурних розподілів на каталітичних поверхнях не згасає в останні роки [21, 22].

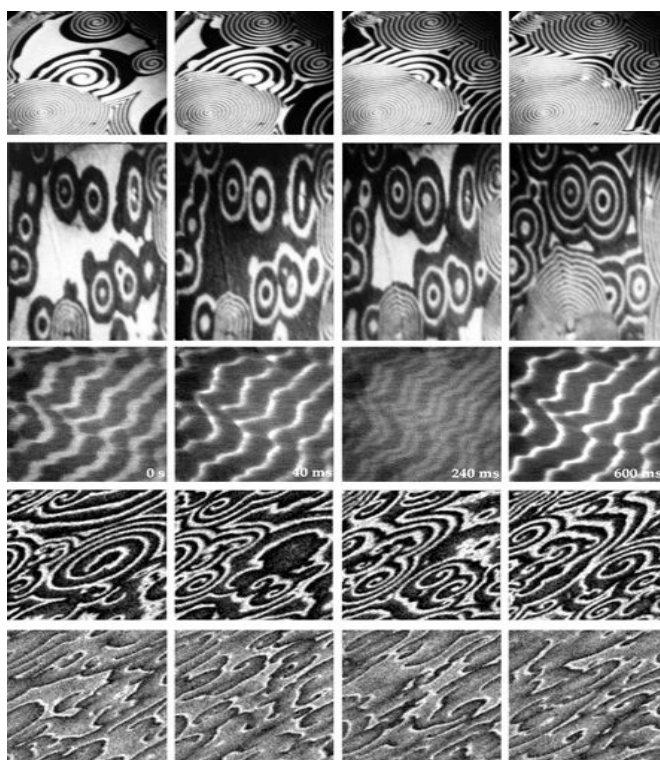


Рис. 1. Реакція окислення CO до CO₂ на Pt. Темні області відповідають високій концентрації CO, світлі – надлишку O₂. Часова шкала ~10 с, просторова шкала ~0,1 мм [<http://nobelprize.org>, www.fhi-berlin.mpg.de/surfimag].

До появи різноманітних концентраційних структур на каталітичних поверхнях веде спільна дія нерівноважних реакційних процесів та дифузії адсорбованих частинок. Якщо єдиним транспортним механізмом, задіяним у процесі, є вільний дифузійний рух адсорбованих молекул, то найменший характерний розмір утворюваних структур визначається константою дифузії – середньою відстанню, що проходить молекула до того, як вона прореагує. Такий розмір є великим у порівнянні з атомним і часто лежить у мікрометровому діапазоні. Дійсно, дані фотоелектронної мікроскопії свідчать, що характерний розмір спіральних та інших хвиль складає кілька десятків мікрометрів [23, 24].

Однак деякі дані, отримані з використанням методу скануючої тунельної мікроскопії та польової іонної мікроскопії, вказують на те, що при хімічних реакціях на поверхні можуть утворюватися також нерівноважні структури значно меншого, нанометрового розміру [25]. Появу таких реакційних нанорозмірних структур пояснюють наявністю так званих короткодійних латеральних атракційних взаємодій між адсорбованими частинками [26]. Як було показано, при таких умовах можуть існувати і стаціонарні, і динамічні наноструктури. Інший механізм, що веде до утворення реакційних наноструктур, включає в себе процеси структурних фазових переходів, викликаних адсорбатом у верхньому шарі металічного субстрату. Прикладом таких переходів є перехід від 1 × 2 структури на чистій поверхні до 1 × 1 структури на поверхні, вкритій CO, при окисненні CO на поверхні Pt(100) [27].

Електрохімічні реакції

Електрохімічні системи є найбільш зручними для експериментального дослідження різноманітних динамічних нестійкостей та хаотичної поведінки у нерівноважних системах [28]. Сьогодні відомо багато осциляторних електрохімічних реакцій. Це і реакції анодного розчинення та катодного осадження металів, електрокаталітичні реакції. Серед останніх можна згадати реакції окислення органічних молекул (метанол, формальдегід, етанол, 2-пропанол, етиленгліколь, мурашина кислота тощо) на платині та інших металах цієї групи. Ці органічні речовини тестувалися для можливого їх використання у паливних елементах. Електрохімічна система з Si електродом у розчині електроліту HF також відома своїми спонтанними коливаннями струму/потенціалу електроду. Їх виникнення пов'язують із процесом витравлення пор [29]. Утворення багатошарових наноструктур на поверхні електроду також супроводжується спонтанними коливаннями [30].

Відомо, що електрохімічні процеси на заряджених поверхнях не завжди проходять просторово однорідно. У присутності транспортних процесів, або у більш загальному випадку у присутності механізму, який регулює просторовий зв'язок між різними ділянками системи, електрохімічні нестійкості у часі звичайно поєднуються з порушенням просторової симетрії системи – утворенням неоднорідних просторових варіацій міжфазного потенціалу та розподілу концентрацій, так званих електродних структур та концентраційних структур [31]. Вони є результатом взаємодії між поверхневою кінетикою та транспортними процесами, які приводять до концентраційних змін у приелектродному шарі. Область міжфазної границі обмінюється енергією та масою з об'ємом електроліту. Таким чином, система підтримується в умовах далеких від рівноваги за рахунок постійного надходження електричної енергії до електроду, що реалізується через потенціостат або гальваностат. Окремі елементи, що утворюють електродну поверхню, зв'язані між собою розподілом електричного потенціалу у всьому електроліті і зміна потенціалу подвійного шару одного з цих елементів приводить до перерозподілу електричного потенціалу у всьому ланцюгу. Цей так званий глобальний зв'язок між всіма елементами системи, зумовлений зовнішнім електричним контролем, і міграційні струми та дифузія відіграють важливу роль у процесах самоорганізації електрохімічних систем. Недавня стаття [31] присвячена огляду можливих типів структур, що виникають у електрохімічних системах при різних умовах експерименту. Значна увага тут приділяється встановленню зв'язку між електрохімічними механізмами та моделями-прототипами з нелінійної динаміки. Матеріал буде корисним при пошуку можливого застосування нелінійної поведінки електрохімічних систем у технологічних цілях.

Нестійкості електрохімічних систем можна поділити на два класи [32]. Один клас нестійкостей включає чисто хімічні нестійкості, тобто нестійкості викликані хімічною кінетикою. При таких нестійкостях потенціал електроду не відіграє важливої ролі. На противагу цьому, при нестійкостях другого класу взаємодія хімічних та електричних змінних вже є суттєвою. Такі нестійкості зникають, коли потенціал електроду стає постійним. Саме цей клас нестійкостей приводить до коливальних та бістабільних режимів. З останніми пов'язане виникнення таких просторових структур, як біжучі фронти, що переводять систему з одного стаціонарного стану у інший [33-36]. Розповсюдження біжучих фронтів при безструмовому осадженні міді на запасивованій сталій пластині розглядалося у роботі [33]. Хоча ця система є однією з класичних хімічних систем, за словами авторів роботи, це перше повідомлення про існування таких біжучих фронтів. При відповідних умовах проведення реакції такі фронти

електроосадження поширюються з постійними швидкостями у межах 0,5 – 5 мм/с. Це явище можна спостерігати неозброєним оком, швидкість фронту не залежить від концентрації міді (II) у електроліті, що вказує на те, що таке поширення фронту визначається особливостями тонкої пасивуючої плівки оксиду заліза. Ця стадія розповсюдження фронтів з постійними швидкостями триває до 30 с. Після чого пасиваційна плівка швидко розривається, що призводить до руйнівних процесів на всій поверхні пластини за короткий час. Така поведінка вірогідно не залежить від просторових транспортних і/чи інших поєднувальних процесів і має, напевно, фазову природу на відміну від початкових стадій процесу, коли зародження фронтів залежить від активаційного, короткодіючого поєднувального процесу. Через кілька секунд після того, як тонкий шар розчину сульфату міді покривав усю поверхню запасивованої сталльної пластини, біля його країв з'являлися області нуклеації, що викликали майже кругові fronti осадження. Час між початком експерименту та фактичною нуклеацією залежав від величини концентрації міді, але звичайно вимірювався секундами, при цьому спонтанна кристалізація починалася саме на краях зразка. Як виявилось, розміщення областей кристалізації можна було контролювати за допомогою попереднього механічного очищення пластини від оксидної плівки. В подальшому fronti осадження вкривали усю поверхню зразка. Подібні біжучі fronti, а також спіральні хвилі, що обертаються, були експериментально зафіксовані при електроосадженні на срібно-індієві та срібно-сурмові сплави [37].

Відзначимо, що для реалізації того чи іншого типу структур у електрохімічних системах дуже важливим є тип залежностей струму від потенціалу електроду. При N-подібних типах залежностей можуть спостерігатися різноманітні хвилі, при S-подібних типах залежностей можна отримати стаціонарні картини, що мають певну притаманну даній системі довжину хвилі [38 – 40]. Як зазначалося вище, на сьогодні відома обмежена кількість хімічних систем, де спостерігаються стаціонарні структури – структури Тюрінга. На противагу цьому у електрохімічних системах їх отримати легко. Детальний огляд нелінійної поведінки електрохімічних систем можна знайти у [41]. Дослідження нестійкостей електрохімічних систем – виникнення періодичних коливань та просторово-неоднорідних структур, – є важливим з огляду на широке технологічне застосування електрохімічних процесів (пасивація, інгібування корозії, створення покриття для напівпровідників та багатошарових наноструктурних матеріалів тощо). Знаючи умови виникнення нестійкостей, можна скористатися викликаними ними нелінійними ефектами, або навпаки, запобігти виникненню нестійкостей, наприклад через певний зовнішній зв'язок з системою. Як було нещодавно встановлено, лінійна стійкість електрохімічних систем може бути легко визначена за допомогою імпедансних вимірів [42, 43].

Канонічна модель ФітцХ'ю-Нагумо

Теоретичне дослідження процесів самоорганізації динамічних структур у нерівноважних системах базується на методах теорії складних динамічних систем, теорії біфуркацій та теорії лінійної стійкості. Аналіз згаданих явищ проводиться за допомогою спрощених реакційно-диференціальних моделей, наприклад, таких як модель Брюсселятора [44], орегонатора [45], Грея-Скотта [46], Гінзбурга-Ландау [47], ФітцХ'ю-Нагумо [3] та інших. На їх основі встановлюються умови існування та обмеження, що накладаються на контрольні параметри системи для реалізації у ній тих чи інших динамічних режимів. Серед яких ті, що виникають внаслідок біфуркацій Хопфа та Тюрінга [3].

У роботах [48, 49] нами було проведено теоретичне дослідження нерівноважних структур, що спонтанно виникають з однорідного стану системи внаслідок нестійкостей Хопфа та Тюрінга у канонічній моделі ФітцХ'ю-Нагумо. Це система з двох параболічних рівнянь. Її N-подібна форма нулькліни динамічної змінної активатора дозволяє відтворювати такі важливі властивості нерівноважних систем як збудливість і бістабільність. Наведемо приклади поверхневих структур цієї моделі, що найбільш точно відтворюють просторово-часову поведінку згаданих вище експериментальних систем (рис. 2).

Висновки

Динамічні структури розглянутих нерівноважних систем мають багато спільних рис, тому для їх теоретичного опису часто ефективними є базові канонічні моделі. Дослідження нестійкостей у часі та просторі на основі таких моделей допомагає виявити загальні властивості досить широкого класу нерівноважних систем. Часто такий аналіз не тільки відтворює основні експериментальні дані, а й передбачає можливість отримання нових цікавих явищ.

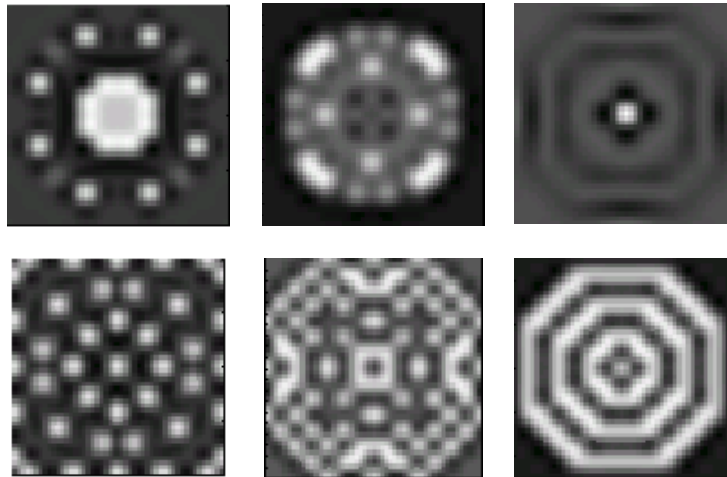


Рис. 2. Приклади можливих поверхневих структур у системі ФХН при реалізації біфуркацій Тюрінга і Хопфа.

Литература

1. Yamaguchi T., Epstein I.R., Shimomura M. Introduction: Engineering of self-organized nanoparticles // *Chaos*. – 2005. – V. 15. – P. 047501.
2. Yamaguchi T., Suematsu N., Mahara H. Self-organization of hierarchy: Dissipative-structure assisted self-assembly of metal nanoparticles in polymer matrices // *ACS Symp. Ser.* – 2004. – V. 869. – P.16.
3. Сугаков В.Й. Основы синергетики. – К.: Обереги, 2001. – 287 с.
4. Lehn J.-M. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and selforganization // *Proc. National. Acad. Sci. U.S.A.* – 2002. – V. 99. – P. 4763.
5. Ishikawa M. Precise fabrication of nanomaterials: A nonlinear dynamics approach // *Chaos*. – 2005. – V. 15. – P. 047503.
6. Naito K. Ultrahigh-density storage media prepared by artificially assisted self-assembling methods // *Chaos*. – 2005. – V. 15. – P. 047507.

7. Epstein I.R., Vanag V.K. Complex patterns in reactive microemulsions: Self-organized nanostructures? // *Chaos*. – 2005. – V. 15. – P. 047510.
8. Vanag V.K., Epstein I.R. Localized patterns in reaction-diffusion systems // *Chaos*. – 2007. – V. 17, № 3. – Art. No. 037110.
9. Ginn B.T., Steinbock O. Quantized spiral tip motion in excitable systems with periodic heterogeneities // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93, № 15. – P. 158301.
10. Sakurai T., Mihaliuk E., Chirila F. Design and control of wave propagation patterns in excitable media // *Science*. – 2002. – V. 296. – P. 2009 – 2012.
11. Ваняг В.В. Волны и динамические структуры в реакционно-диффузионных системах. Реакция Белоусова-Жаботинского в обращенной микроэмульсии // *Успехи физ. наук* – 2004. – Т. 174, № 9. – С. 991 – 1010.
12. Castets V., Dulos E., Boissonade J. Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 64. – P. 2953 – 2956.
13. Sagués F., Epstein I.R. Nonlinear chemical dynamics // *Dalton Trans.* – 2003. – V. 1. – P. 1201 – 1217.
14. Experimental studies and quantitative modeling of Turing patterns in the chlorine dioxide, iodine, malonic acid reaction / B. Rudovics, E. Barillot, P.W. Davies, E. Dulos, J. Boissonade, D.P. Kepper // *J. Phys. Chem.* – 1999. – V. 103, № 12. – P. 1790 – 1800.
15. Ertl G. Heterogeneous catalysis: from „black art“ to atomic understanding. In: E. Keinan, I. Schechter (Hrsg.): *Chemistry for the 21st Century*. Wiley-VCH, Weinheim-New York 2001, S. 54–69.
16. Janssen N.M.H., Schaak A., Nieuwenhuys B.E. Unusual behavior of chemical waves in the NO + H₂ reaction on Rh(111): long range diffusion and formation of patches with reduced work function // *Surf. Sci.* – 1996. – V. 364. – P. L555 – L562.
17. Study of spatial pattern formation during the NO+H₂/Rh(111) reaction by means of mathematical modeling / A.G. Makeev, N.M.H. Janssen, P.D. Cobden, M.M. Slinko, B.E. Nieuwenhuys // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107, № 3. – P. 965 – 978.
18. Graham M.D., Lane S.L., Luss D. Spatiotemporal temperature patterns during hydrogen oxidation on a nickel disk // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 7564.
19. Philippou G., Schultz F., Luss D. Spatiotemporal temperature patterns on an electrically heated catalytic ribbon // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 3224.
20. Qin F., Wolf E.E. Spatially resolved IR study of CO coverage on surfaces // *Chem. Eng. Sci.* – 1995. – V. 50. – P. 117.
21. Luss D., Sheintuch M. Spatiotemporal patterns in catalytic systems // *Catal. Today*. – 2005. – V. 105. – P. 254 – 274.
22. Yakhnin V., Menzinger M. Stationary and traveling hot spots in the catalytic combustion of hydrogen in monoliths // *Chem. Engin. Sci.* – 2002. – V. 57. – P. 4559 – 4567.
23. Rotermund H.H., Engel W., Kordesch M. Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum // *Nature*. – 1990. – V. 343. – P. 355 – 357.
24. Controlling chemical turbulence by global delayed feedback: Pattern formation in catalytic CO oxidation on Pt(110) / M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. von Oertzen, A.S. Mikhailov, H.H. Rotermund, G. Ertl // *Science*. – 2001. – V. 292. – P. 1357 – 1360.
25. Atomic and macroscopic reaction rates of a surface-catalyzed reaction / J. Winterlin, S. Volkening, T.V.W. Janssens, T. Zambelli, G. Ertl // *Science*. – 1997. – V. 278. – P. 1931.
26. Hildebrand M. Self-organized nanostructures in surface chemical reactions: mechanisms and mesoscopic modeling // *Chaos*. – 2002. – V. 12. – P. 144 – 156.
27. Ertl G. Oscillatory kinetics and spatio-temporal selforganization in reactions at solid surfaces // *Science*. – 1991. – V. 254. – P. 1750.

28. Christoph J., Eiswirth M. Theory of electrochemical formation // *Chaos*. – 2002. – V. 12, № 1. – P. 215 – 230.
29. Foca E., Carstensen J., Föll H. Modelling electrochemical current and potential oscillations at the Si electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 2007. – V. 603. – P. 175 – 202.
30. Eskhult J., Ulrich C., Björefors F.. Current oscillation during chronoamperometric and cyclic voltammetric measurements in alkaline Cu(II)-citrate solutions // *Electrochim. acta*. – 2008. – V. 53. – P. 2188 – 2197.
31. Krischer K. Spontaneous formation of spatiotemporal patterns at the electrode | electrolyte interface // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 501. – P 1 – 21.
32. Experimental and theoretical description of potentiostatic current oscillations during H₂ oxidation / W. Wolf, M. Lubke, M.T.M. Koper, K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl. // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V. 399. – P. 185-196.
33. Thouvenel-Romans S., Agladze K.I., Steinbock O. Traveling fronts of copper deposition // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, № 35. – P.10292 – 10293.
34. Hudson J.L., Tsotsis T.T. Electrochemical reaction dynamics. Review// *Chem. Eng. Sci.* – 1994. – V. 49. – P. 1493.
35. Berthier F., Diard J.-P, Montella C. Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance // *Electrochimica Acta*. – 1999. – V. 44. – P.2397 – 2404.
36. Krischer K., Mazouz N., Grauel P. Fronts, waves, and stationary patterns in electrochemical systems // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2001. – V. 40. – P. 850 – 869.
37. Krastev I., Koper M.T.M. Pattern formation during the electrodeposition of a silver-antimony alloy // *Physica A*. – 1995. – V. 213. – P. 199 – 208.
38. Mazouz N., Krischer K. A theoretical study on Turing patterns in electrochemical systems // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104, № 25. – P. 6081.
39. Krischer K., Mazouz N., Flatgen G. Pattern formation in globally coupled electrochemical systems with an S-shaped current-potential curve // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – P. 7545 – 7553.
40. Turing-type patters on electrode surfaces / Li Y.J., Oslonovitch J., Mazouz N., Plenge F., // *Science*. – 2001. – V 291. – P 2395 – 2398.
41. Krischer K. in: Alkire R.C. Kolb D. M. (Eds) *Advances in electrochemical science and engineering*. 2003. – V. 8. – Wiley, London, 2003, Chapter 2. – P. 8.
42. Koper M.T.M. Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy // *J. Electroanal. Chem.* – 1996.– V. 409, № 1 – 2. – P. 175 – 182.
43. Naito M., Tanaka N., Okamoto H. General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 9908.
44. Yang L.L., Zhabotinsky A.M., and Epstein I.R. Stable squares and other oscillatory Turing patterns in a reaction-diffusion model // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92, № 19. – P. 198303-1–198303-4.
45. Yang L.L., Epstein I.R. Oscillatory Turing patterns in reaction-diffusion systems with two coupled layers // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90, № 17. – P. 178303-1 – 178303-4.
46. Mazin W., Rasmussen K.E., Mosekilde E., Borckmans P. and Dewel G. Pattern formation in the bistable Gray-Scott model // *Mathematics and computers in simulation* – 1996. – 40, № 3-4. – P. 371-396.
47. V. García-Morales, K. Krischer. Nonlocal complex Ginzburg-Landau equation for electrochemical systems // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – P. 054101-054105.
48. Булавін Л.А., Гічан О.І., Гречко Л.Г. Нові типи динамічних структур у системі ФітцХ'ю-Нагумо // *Доп. НАН України*. – 2006. – № 10. – С. 69 – 74.

49. Гічан О.І., Гречко Л.Г. Змішані режими моделі ФітцХ'ю-Нагумо: взаємодія та конкуренція біфуркацій Хопфа та Тюрінга // Вісн. Київськ. ун-ту. Серія фіз.-мат. науки. – 2007. – № 4. – С. 311 – 315.

ON THE PROBLEM OF SELF-ORGANIZATION OF DYNAMICAL STRUCTURES IN FAR-FROM-EQUILIBRIUM CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

O.I. Gichan, L.G. Grechko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

A review of recent literature data on theoretical and experimental investigations of spontaneous formation of dynamical surface structures in far-from-equilibrium systems and their role in nanotechnologies is presented.