

一氧化碳在 Pt(110) 面催化氧化 过程中化学振荡和化学混沌*

杨灵法 侯中怀 辛厚文**

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘要 通过对基元化学反应过程的分析,建立了描述一氧化碳在铂的单晶表面上催化氧化的动力学模型,该模型可以再现实验上所观测到的化学振荡现象,以及动力学相变规律。若将该化学振子,置于控制参量的周期性开关驱动之下,随驱动频率的不同,体系可表现出各种周期振荡,甚至混沌。通向混沌的途径是倍周期分叉,并以逆倍周期分叉退出混沌,回到周期振荡,并可进一步发展到单稳态。这一现象表明,表层原子结构相变的相对迟缓是体系表现出复杂动力学行为的原因,对结构相变的深入研究可能会提供解释实验上自治系统表现出混沌现象的有力证据。

关键词 化学振荡 化学混沌 表面催化反应 周期驱动

1 引言

众所周知,一氧化碳在单晶表面上的催化氧化反应是研究最多、认识最透彻的反应。在合适的条件下(温度、压力、分压),实验可观测到双稳态、化学振荡、化学波、化学混沌、甚至超混沌等各种复杂的时空自组织行为^[1-6]。目前,人们对这些现象中的大部分已有了较深入的理解,唯独对该体系出现的混沌现象缺乏认识。事实上,自1988年实验上发现该体系中的混沌运动以来^[2],人们曾进行过许多尝试^[2],但至今没有报道合理的解释。本文拟通过一种最简单的周期驱动:开关控制,观察其响应规律,从而寻求出现复杂动力学现象的成因。

理论上,这些非线性现象都可以用反应-扩散方程描述^[4,7]。但如何建立合理的反应-扩散方程,如何把微观的基元过程与宏观动力学行为沟通是解决问题的关键。我们首先把吸附、脱附、反应和扩散等基元化学反应过程模型化,然后模拟该非线性动力学行为,研究化学振荡,并通过周期驱动,研究其响应规律。

2 化学振荡

CO的催化氧化反应遵循Langmuir-Hinshelwood(LH)机制^[8],反应速率通常是根椐质量作用定律,写成与CO和O的表面覆盖度的乘积成正比的形式^[9]。这样做并不是普适的,要

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: lfy@ustc.edu.cn

收稿日期: 1997-06-12; 修回日期: 1998-06-19。

求吸附态在表面上的分布满足相对均匀、互不关联。但是,当空间出现自组织行为时,吸附态会成团,集积成 CO 或 O 的岛屿,由质量作用定律所表达的反应速率也引起质疑。这里将采用另一种表达方式,按“格-气”模型^[9],重新书写动力学方程,突出表面上一氧化碳的吸附态与氧的吸附态之间的“反向关联”效应,即:CO 的吸附态与 O 的吸附态互不邻近,一旦邻近,立即反应。

CO 表面覆盖度 c 的变化取决于反应消耗和吸附积累的竞争。视 Pt(110) 表面活性中心的分布为正方网格,首先考察能够引起 CO 的 c 下降的基元过程,包括三种:第一, O₂ 的吸附诱发的反应。当 O₂ 吸附并解离时,每个 O 周围其余 3 个近邻中,并非全无 CO,几率表达为: $2[1-(1-c)^3]$,考虑到 O₂ 的分压 $(1-y)$ (y 设为 CO 的分压) 以及 CO₂ 表面的粘滞系数 s_1 ,因此,引起 CO 表面覆盖度的变化为 $-2(1-y)s_1[1-(1-c)^3]$ 。第二, CO 扩散诱发的反应。将扩散视为随机行走,并将随机行走视为从当前格点处到其 4 个近邻之一的一步迁移,若迁移诱发反应,称其为有效扩散。按照统计规律,一步有效扩散引起覆盖度下降的几率是下列事件的乘积:选中 1 个吸附态的 CO,几率为 c ;它的 4 个近邻中不能全是吸附态的 CO,几率 $(1-c^4)$;若保证 CO 的迁移引起反应,则其 4 个近邻并非全无 O,几率 $[1-(1-o)^3]$,因此,考虑到 CO 的扩散系数 D ,扩散诱发的反应引起 c 的变化是 $-Dc(1-c^4)[1-(1-o)^3]$ 。第三,脱附使 CO 覆盖度下降,即 $(-R_d c)$ 。其次,能够引起 CO 覆盖度增加的因素是 CO 的吸附,并要求吸附的 4 个近邻不能出现 O,考虑 CO 分压和吸附系数后,引起 c 的变化是 $ys(1-o)^4$ 。据此,我们可以得到方程 (1a),类似方法可写出方程 (1b):

$$\frac{dc}{dt} = -2(1-y)s_1(1-c)^3 + ys_2(1-o)^4 - Dc(1-c^4)[1-(1-o)^3] - R_d c \quad (1a)$$

$$\frac{do}{dt} = 2(1-y)s_1(1-c)^3 - ys_2(1-o)^4 - Dc(1-c^4)[1-(1-o)^3] \quad (1b)$$

由该方程所描述动力学相变,与 ZGB 模型的随机模拟结果基本一致^[9],能够明显得到从反应区到 CO 中毒区的跳跃性转变。

吸附诱导的结构相变是发生化学振荡的原因^[9]。初生 Pt(110) 面为 1×2 相稳定,但随着 CO 覆盖度的增加,引起向 1×1 相的转变,该相变的阈值是从 $c_1=0.2$ 开始,当 $c_2=0.5$ 时完成。引入结构变化参数 a ,描述 1×1 相所占比例,其函数形式根据端点连续、可微及单调升的要求,按 CO 覆盖度 c 的三次函数拟合得到^[14]:

$$\frac{da}{dt} = \begin{cases} -k_1 a; & c \leq c_1 \\ k_1(1-a); & c \geq c_2 \\ k_1 \sum_{i=0}^3 r_i c_i - a; & c_1 < c < c_2 \end{cases} \quad (2)$$

式中, k_i 是与温度有关的参数,可根据 Arrhenius 公式由实验确定, $\{r_0, r_1, r_2, r_3\}$ 为拟合系数^[9]。结构相变现象对 CO 和 O₂ 的吸附产生不同的影响,从而引入负反馈机制,产生化学振荡。假如一氧化碳吸附态增加,使 1×1 相比比例增大,从而有利于氧的进一步吸附^[11],通过反应则会消耗更多的一氧化碳,反过来降低一氧化碳的表面覆盖度,使得一氧化碳吸附态的增加得到抑制。

利用方程 (1) 和 (2),易得到体系的不同宏观动力学行为(见图 1),随 CO 分压增大

依次是稳定结点 A 到稳定焦点 B, 失稳后出现极限环振荡 C, 之后又突然回到单一定态 C。当选取 $D=0, R_d=0.1$ 时, 化学振荡发生在 $0.372 < y < 0.423$, 若考虑扩散, 即 $D \neq 0$, 振荡区向右平移, 体系的动力学特征不变。

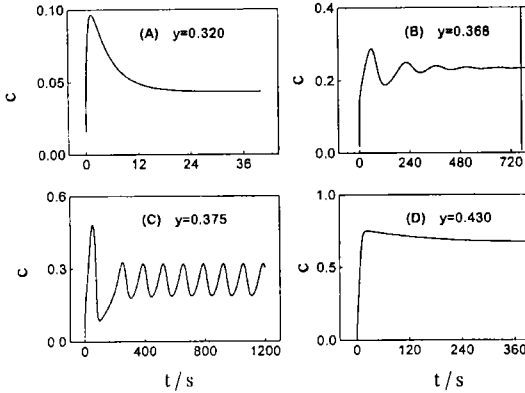


图 1 体系在不同分压下的宏观动力学行为

(A)、(B) 和 (D) 尽管暂态行为不同, 但最终表现为单稳态, (C) 为振荡态。

Fig. 1 Dynamic behavior under different partial pressure of CO

Long-time behavior of states (A), (B) and (D) end to simple steady states though their transient behavior are different. The state(C) is for oscillation.

3 化学混沌

由方程 (1) 和 (2) 所描述的动力学系统不会出现混沌, 因为自治动力系统出现混沌的必要条件是至少有 3 个自由度, 而这里由于 CO 和 O 的反向关联, 独立自由度为 2。若将该化学振子置于控制参量的正弦周期驱动下, 它的响应可以表现出十分有趣的琐相规律^[12, 13], 此处我们特意施加开关控制, 研究体系对控制参量变化快慢的响应规律。

驱动方式为开关控制: 即每隔时间 τ , 定期关闭 CO 的进气阀, 持续 τ_{off} 。保持 $\tau_{off}/\tau=1/10$, $D=0.1, R_d=0.03$, 调节形状频率 $f=1/\tau$, 随频率由大变小, 我们首次发现体系经倍周期分叉到混沌的显著特征 (见图 2)。

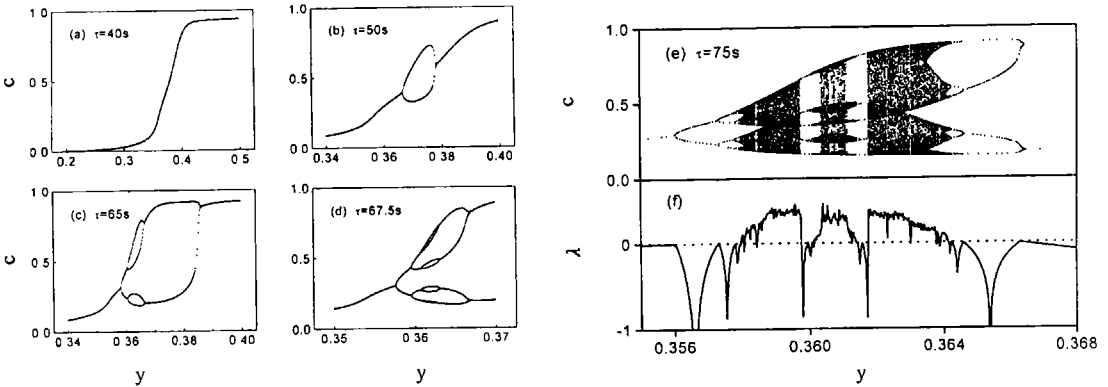


图 2 反应模型在不同频率的开关驱动下的分叉图

由 (a) 至 (e) 表现出经倍周期分叉发展到混沌的历程。随 CO 分压增加, 对固定频率的开关驱动,

(e) 同样表现出经倍周期分叉到混沌, 经逆倍周期分叉退出混沌的历程, (f) 是 (e) 的 Lyapunov 指数谱。

Fig. 2 Bifurcation scheme of the reaction model under different frequency of on-off control
Period doubling can be easy recognized from (a), (b), (c), (d) and (e). As increasing partial pressure of CO, keeping on-off control frequency, the period doubling processes to and out of chaos can be recognized from (e) and (e), where (f) is Lyapunov exponential spectrum of (e)

这一现象表明了, 结构相变现象存在着明显的迟滞现象。当外界扰动频率较高时, 由于结构相变速度比起吸附、脱附和反应的速度慢许多, 因此, 来不及响应开关驱动, 无分叉特征 (图 2a)。随着驱动频率变慢, 体系逐渐响应开关控制, 出现周期 2 的振荡 (图 2b), 甚至周期 4 振荡 (图 2c), 周期 8 振荡 (图 2d) 等, 直到出现混沌运动 (图 2e)。

图 2f 是相应的图 2e 的 Lyapunov 指数 λ 谱, 其中, $\lambda=0$ 为积聚点, $\lambda<0$ 意味着周期, $\lambda>0$ 且有限意味着混沌。从中可以清晰地看出, 随 CO 分压的增大, 体系经倍周期分叉到混沌以及经逆倍周期分叉走出混沌的历程, 只是走出混沌的步调比进入时稍慢些。

4 结 论

1. 我们采用的“格-气”模型思想由 Ziff 等引入^[10], 但他们当时所给出的只是一种反应规则, 这里的改进是: 利用平均场理论方法将它方程化, 并加进一氧化碳吸附态的脱附、扩散和表面结构相变, 可以成功地解释化学振荡现象。

2. 振子在不同频率的开关控制下, 响应规律存在显著差别, 表明结构相变具有明显的迟滞现象, 这种迟滞响应规律可以是一种简单的周期振荡, 也可能发展到复杂的混沌运动。因此, 我们推测, 自治体系中出现的至今还未被揭示的混沌运动规律是一种由结构相变引起的迟滞现象的表现形式。值得一提的是, 现已证明 Pt(100)/CO+NO 和 Pt(100)/NO+H₂ 两种还原反应体系, 也有类似的经倍周期分叉到混沌的情形, 并已采用类似的结构迟滞给予了合理解释^[14]。因此, 该自治体系出现的混沌有望通过加深对结构相变规律认识的深化, 加以解决。

参 考 文 献

- [1] Razon L F, Schmitz R A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1986, **28**: 89
- [2] Stephen K Scott. in *Chaos in Chemistry and Biochemistry*, Field R J, Gyorgyi L, Eds., World Scientific, Singapore, 1993
- [3] Imbihl R, Ertl G. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 697
- [4] Ertl G. *Science*, 1991, **254**: 1750
- [5] Kiswirth M, Krischer K, Ertl G. *Surf. Sci.*, 1988, **202**: 565
- [6] Kiswirth M, Kruel T M, Ertl G, Scheider F W. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **193**: 305
- [7] Eiswirth M, Krischer K, Ertl G. *Applied Phys. A*, 1990, **51**: 79
- [8] Engle T, Ertl G. *Adv. Catal.*, 1979, **28**: 1
- [9] Krischer K, Eiswirth M, Ertl G. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**: 9161
- [10] Ziff R M, Gulari E, Barshad Y. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**: 2553
- [11] Freyer M, Kiskinova M, Pirug G, Bonzel H P. *Surf. Sci.*, 1986, **166**: 206
- [12] Eiswirth M, Moller P, Ertl G. *Surf. Sci.*, 1989, **208**: 13
- [13] Eiswirth M, Ertl G. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **60**: 1526
- [14] Khrustova N, Vesser G, Mikhailov A, Imbihl R. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**: 3564

Chemical Oscillation and Chaos in Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Pt(110)*

Yang Lingfa Hou Zhonghuai Xin Houwen**

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A mathematical model was established on base of elementary reaction steps adsorption, desorption, reaction, and diffusion. The model can describe the nonlinear behavior during catalytic oxidation of carbon monoxide on Pt(110). By numerical simulation, chemical oscillation and kinetic phase transition can be reproduced successfully. While the oscillator presents with a kind of periodic forcing: on-off control to partial pressure of CO, the system shows different oscillatory behavior, even chaos. The routine to chaos and out of chaos were both recognized as periodic doubling process through analysis of Lyapunov exponential spectrum. The reason to cause the complex nonlinear behavior was understood as there exists delay effect of structure phase transformation between 1×1 and 1×2 phases. The reaction processes respond quickly to the input modulation, but the structure transformation does slowly. More detail studies on the delay effect of structure transform are expected to result in the final understanding of the chaos behavior in autonomous system.

Keywords Surface chemistry Catalytic oxidation of carbon monoxide on single crystal
Chemical oscillation Chemical chaos Periodic modulation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.