

表面化学反应体系中非线性问题的 理论研究*

辛厚文 侯中怀

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘 要 本文综述了表面化学反应体系中若干重要非线性问题的研究现状及作者所取得的研究成果,其中包括表面催化反应体系中的非平衡动力学相变,分形表面反应体系中的非线性动力学行为,表面反应体系中噪声诱导的时空有序结构及其转变规律,表面反应体系中的随机共振等。

关键词 非平衡相变 分形结构 噪声诱导相变 随机共振

The Theoretical Study of Nonlinear Problems in Surface Chemical Reaction Systems

Xin Houwen Hou Zhonghuai

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

Abstract The recent developments in the study of several important nonlinear problems in surface chemical reaction systems, as well as the authors' research results are reviewed. These include nonequilibrium kinetic phase transitions in surface catalytic reaction systems, nonlinear dynamic behavior on fractal surfaces, noise induced spatiotemporal structures as well as their transition laws and stochastic resonance in surface reaction systems.

Key words nonequilibrium phase transition; fractal structures; noise induced phase transition; stochastic resonance

化学反应体系在远离平衡条件下,由体系中非线性过程的作用,可形成许多种类的非线性动力学行为,包括化学多稳态、化学振荡、Turing 空间有序斑图、脉冲波、螺旋波、孤波和化学混沌等,它们都是各类时空有序结构。长期以来,对各类非线性动力学行为的研究工作,绝大多数都集中在均相化学反应体系中,不但建立了有效的实验技术,而且对实验上所观测到的各类非线性化学现象,进行了成功的理论分析,取得了非常显著的成果。但是,在自

收稿: 1999年 3月,收修改稿: 1999年 6月

* 国家自然科学基金资助项目

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

自然界和工程技术中,许多非常重要的化学反应都是在非均相反应体系中进行的,例如多相催化反应、电极反应、生物酶和膜反应等。非均相反应是在不同相的界面上进行的,例如气-固界面、液-固界面和液-液界面。近年来,随着非线性科学理论和表面科学实验技术的进步,才对少数非均相化学反应体系中非线性动力学行为进行了有效的观测,发现在表面化学反应体系中也具有非常丰富的非线性动力学行为,并进行了初步的理论分析^[1-3]。对表面化学反应体系中若干重要的非线性问题,我们进行了理论研究并取得了一些重要的成果^[4-18]。对表面化学反应体系中非线性问题的研究,不但有助于探索化学中新的规律,促进非线性化学的发展,而且也有着广阔的应用前景。

一、表面催化反应体系中非平衡动力学相变

在表面催化反应中,Ziff, Gulari 和 Barshad 利用计算机模拟方法,首次发现存在着非平衡动力学相变现象,在文献中把这个非平衡动力学相变模型简称为 ZGB 模型^[19]。他们所考虑的具体对象是 CO 在单晶催化剂表面上的催化氧化反应:



其中“S”代表晶格点阵未被吸附的空位,“(a)”代表表面上的吸附态。在计算机模拟过程中所采用的方法是:当一个气相 CO 分子碰撞到晶格点阵任何一个空位 S 上时,即被吸附,若碰撞到已被占据的格位上,则此 CO 分子被弹离表面,使一次试验终止;在被吸附的 CO 分子的 4 个最近邻位中,若有一个已被 O 原子占据,则两者发生表面反应,形成 CO₂ 产物立即脱附,再生两个空位;当一个气相 O₂ 分子碰撞到晶格点阵上两个最近邻空位 2S 上时,即被吸附并解离,形成两个 O(a),若所碰撞到的两个最近邻位仍有一个被占据时,则 O₂ 分子被弹离表面,此次试验也终止;在被吸附的两个 O(a) 的 6 个最近邻位中,若有一个已被 CO 分子占据,则两者发生反应,形成 CO₂ 产物并立即脱附,也再生两个近邻位。若用 y_{CO} 和 y_{O_2} 表示气相 CO 和 O₂ 的摩尔分数,利用上述计算机模拟方法,可得到 CO 和 O 的覆盖率 θ_{CO} 和 θ_{O} 随着 y_{CO} 而变化的关系,如图 1 所示。由此图可以看到,随着 y_{CO} 的变化,ZGB 模型存在着三个稳定的相:当 $y_{\text{CO}} < y_1 \approx 0.395$ 时,表面全部被吸附态的 O 占据,处于“O 中毒”态;当 $y_{\text{CO}} > y_2 \approx 0.525$ 时,表面全部被吸附态的 CO 占据,处于“CO 中毒态”,在这两种中毒态中,都没有表面反应发生;只有当 $y_1 < y_{\text{CO}} < y_2$ 时,吸附态 CO 和 O 之间才能发生持续的反应,有 CO₂ 持续生成,这时体系处于稳定的反应态。因此, y_1 和 y_2 是表面反应态与表面中毒态之间的两个相变点。另外,由图 1 也可以看到,当 y_{CO} 增加到 y_2 时, θ_{CO} 和 θ_{O} 都发生不连续的突变,因此 y_2 是属于一级相变;而当 y_{CO} 减小到 y_1 时, θ_{CO} 和 θ_{O} 都是连续地变化,因此 y_1 是属于二级相变。在图 1 中也给出了 CO₂ 产物的产率 R_{CO_2} 随着 y_{CO} 而变化的关系,在 $y_1 < y_{\text{CO}} < y_2$ 反应窗口中, R_{CO_2} 随着 y_{CO} 单调增加,当 $y_{\text{CO}} = y_2$ 时 R_{CO_2} 达到极大值,然后迅速下降到零。

ZGB 模型突出了表面催化反应中的几个关键的过程:反应物分子的吸附过程,吸附反应物之间的反应过程以及生成物的脱附过程。因此,它能够给出表面催化反应中非平衡动力学相变的基本特征。但是,在 ZGB 模型中忽略了实际反应体系中所存在着的吸附态分子的

扩散和脱附过程、有限反应速率以及不同的吸附机制等因素的作用。为了扩展 ZGB 模型的应用价值,有学者利用计算机模拟方法深入研究了这些实际因素对非平衡动力学相变的作用,从而提出了一些“扩展 ZGB 模型”^[20-26]。另外,若用 A 代替 CO,用 B 代替 O,则可将 ZGB 模型推广为普适的双分子 (dimer) 单分子 (monomer) 模型,简称为 DM 模型。在 ZGB 模型的启发下,人们研究发现,许多其他的表面反应模型中,也存在着丰

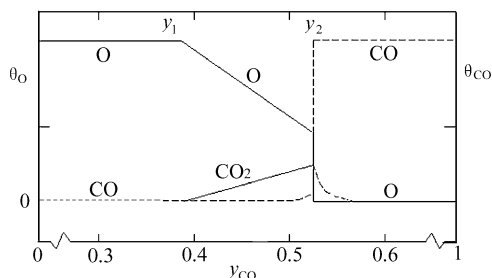


图 1 ZGB 模型的模拟结果

富的非平衡动力学相变行为,这些相变模型有: MM 模型^[27], DD 模型^[28], DMM 模型^[29], DDM 模型^[30], MMM 模型^[31]等。

尽管计算机模拟方法提供了一种有效的研究手段,发现了丰富的非平衡动力学相变的行为,但是人们仍然期待能够利用一些理论方法对 ZGB 模型及其推广模型中的相变特征给出定性或定量的解释。一方面,这能够帮助理解这些非平衡相变的本质,另一方面它也可以克服计算机模拟的不足。对 ZGB 模型的理论解释中,最成功的是 Dickman 所提出来的对近似平均场理论^[32]。为了更好地理解对近似平均场理论,我们先对简单平均场理论和点近似平均场理论作简要说明。对于 ZGB 模型 (1) - (3) 式,简单平均场理论给出的相应的动力学方程为:

$$\frac{dx_{CO}}{dt} = y_{CO}S - Kx_{CO}x_O \quad (4)$$

$$\frac{dx_O}{dt} = 2y_O S - Kx_{CO}x_O \quad (5)$$

其中, x_{CO} 和 x_O 分别为吸附态 CO 和 O 的覆盖率, S 为空位的覆盖率, K 是吸附态 CO 和 O 之间的反应速率系数。可以看到,在这种简单平均场理论中假设了吸附态 CO 和 O 之间的反应遵从质量作用定律,另外忽略了近邻的相关效应,使得找到一对表面近邻空位的几率可以简单地写为 S^2 。从方程 (4) 和 (5) 所计算出来的相变点 $y_1 = 0, y_2 = \frac{2}{3}$, 与 ZGB 模型计算结果不符合。对于 ZGB 模型 (1) - (3) 式,点近似平均场理论所给出的相应动力学方程为:

$$\frac{dx_{CO}}{dt} = y_{CO}S(1-x_O)^4 - 2y_O S^2 [1 - (1-x_{CO})^3] \quad (6)$$

$$\frac{dx_O}{dt} = 2y_O S^2(1-x_{CO})^3 - y_{CO}S [1 - (1-x_O)^4] \quad (7)$$

可以看到,在点近似平均场理论中仍然忽略了近邻的相关效应,但进一步考虑了表面反应的特征,即具体地考虑了如下 5 种过程:

- ① $O_2 \downarrow$: 氧分子被吸附到一对近邻空位,成为两个氧原子的吸附态,并在它的 6 个最近邻位上没有 CO 分子被吸附,则没有反应发生;
- ② $O_2 \downarrow, CO_2 \uparrow$: 在两个氧原子的 6 个最近邻位中有一个被 CO 分子占据,产生一个 CO_2 分子;
- ③ $O_2 \downarrow, 2CO_2 \uparrow$: 在两个氧原子的 6 个最近邻位中有两个被 CO 分子同时占据,产生两个 CO_2 分子;

④ $\text{CO}\downarrow$: CO 分子被吸附到一个空位上成为吸附态,并在它 4 个最近邻位上没有 O 原子被吸附,则没有反应发生;

⑤ $\text{CO}\downarrow, \text{CO}_2\uparrow$: 在 CO 的 4 个最近邻位中有一个被 O 原子吸附,则产生一个 CO_2 分子。

从方程 (6) - (7) 所计算出来的相变点 $y_1 = 0, y_2 = 0.5601$ 看, y_2 值与 ZGB 模拟计算结果较为符合,但仍然不能预言二级相变点 y_1 的存在。在 Dickman 所提出来的对近似平均场理论中,不但考虑了表面上所发生的上述 5 种过程,而且进一步考虑了近邻对之间的相关效应。若用 x_{ij} ($i, j = \text{CO}, \text{O}, \text{S}$) 表示表面 $i-j$ 近邻对的覆盖率,用 N_{ij} 表示 $i-j$ 近邻对的数目,计及表面上发生的各种过程对 N_{ij} 的改变,则可得到 x_i 所满足的演化方程为:

$$\frac{dx_{ij}}{dt} = \sum_k R^k \Delta N_{ij}^k \quad (8)$$

其中, R^k 表示第 k 个过程的速率, ΔN_{ij}^k 表示第 k 个过程中 $i-j$ 对的数目的改变量。在 Dickman 的工作中,推导出了上述各种过程的速率 R^k 和 ΔN_{ij}^k 的具体表达式^[29]。把所给出的 R^k 和 ΔN_{ij}^k 的表达式代入到方程 (8) 中并进行数值计算,当取空表面初始条件时,所得到的对近似下的相变点为: $y_1 = 0.2487, y_2 = 0.5601$ 。由此可见,对近似平均场理论不但能够得到与 ZGB 模拟结果较为符合的 y_2 值,而且也能够预言 y_1 相变点的存在。至于所得到的 y_1 值与 ZGB 模拟结果有明显差别,是由于二级相变点附近的高阶相关作用不能忽略。

在我们的工作中,首先把 Dickman 所提出的对近似平均场理论应用于扩展的 DM 模型中^[14],从理论上研究了表面中的扩散、脱附过程,有限反应几率及不同的反应机制对非平衡相变特性的作用。其次,我们利用计算机模拟、简单平均场理论、点近似平均场理论和对近似平均场理论 4 种方法,研究了 DD 模型中非平衡动力学相变的特性^[5]。在这些工作中,我们给出了扩展 DM 模型和 DD 模型中表面上所发生的各种过程,推导出这些过程所相应的速率 R^k 和 ΔN_{ij}^k 的具体表达式,利用这些表达式和方程 (8) 计算出它们的相图和相变点值。通过这些工作,我们不但发展了 Dickman 对近似平均场理论方法,而且得到如下的一些重要结果:对近似平均场理论可以很好地预言这些模型中的一级和二级相变,它是研究表面反应模型的一种有效的理论方法;对近似平均场理论在一级相变点附近比二级相变点附近成功得多,表明二级相变点附近的高阶相关作用是不能忽略的;由于考虑相关效应的对近似和不考虑相关效应的点近似平均场理论,都能很好地预言一级相变点附近的行为,近邻相关乃至更高阶的相关效应完全是可以忽略的,研究一级相变点附近的行为,用点近似平均场理论就足够了。

二、分形表面反应中非线性动力学行为

分形 (fractal) 一词是由 Mandelbrot 提出来的,他对分形是这样定义的^[33]: 其组成部分与整体以某种方式相似的“形”叫做分形。因此,在不同的尺度下进行观测时,分形具有尺度上的对称性,或称为标度不变性。分形理论作为描述复杂结构的新的几何学,已广泛应用于许多科学领域。利用分形理论研究催化剂表面的不规则和不光滑的复杂几何结构表面,Preifer 和 Avnir 作了大量的开拓性工作^[34-36]。Guffraind^[37-38], Tambe^[39] 和 Lee^[40-41] 等人利用多重分形理论研究了催化剂表面的复杂几何结构与表面上的反应几率分布和反应选择性分布之间的关系。Kopelman 等人^[42] 利用随机行走理论、计算机模拟和实验方法,研究了

分形结构中扩散控制反应速率过程的规律,得到了与 Smoluchowski 扩散控制反应动力学经典理论不同的新结果,即具有反常的反应速率系数、记忆效应和分数反应级数等。O' Shaughnessy 和 Procaccia^[43]以分形结构的分形维数 d_f 和分形子维数 d_s ^[2]作为定量描述分形结构的静态和动态参数,首次建立了分形结构的扩散方程 Giona^[44]求解了分形结构一级反应扩散方程,得到了稳态解的解析表达形式,并利用所得到的稳态解导出了分形结构中反应动力学的一些新的规律 Coppens 和 Froment^[45-47]利用分形理论描述了多孔催化剂中的孔通道、孔壁表面和孔网络的复杂几何结构,并求解了多孔催化剂一级反应扩散方程,得到了其稳态解,对于探索多孔催化剂中复杂几何结构与催化剂性能之间的关系,起到了推动作用。目前,对分形结构中反应扩散动力学规律的研究,虽然已取得一些重要的结果,但绝大多数的工作是属于分形结构上简单反应的反应扩散方程的研究,对分形结构上复杂反应的反应扩散方程的研究报道很少。对于分形结构简单反应的反应扩散方程的研究,也只限于它的稳态解,很少涉及它的非平衡非线性解。我们初步研究了分形表面上 CO 催化氧化反应中的非线性动力学行为,包括局域的时间动力学行为^[17]和空间的自组织行为^[18]。

1. 局域时间动力学行为

CO 在单晶催化剂表面上催化氧化的反应机理,可用 (1) - (3) 式表示。在这个反应机理中,存在着一个自催化循环的负反馈: (2)+ 2(3),它消耗两个空位,但生成 4 个空位。只考虑吸附、脱附和反应过程,根据质量作用定律,可写出相应的动力学方程为:

$$\frac{du}{dt} = k_1 p_{CO} \left[1 - \left(\frac{u}{u_s} \right)^r \right] - k_2 u - k_3 uv \quad (9)$$

$$\frac{dv}{dt} = k_4 p_O \left[1 - \frac{u}{u_s} - \frac{v}{v_s} \right]^2 - k_3 uv \quad (10)$$

其中, u 和 v 分别为 CO 和 O 的平均覆盖度, u_s 和 v_s 分别是 CO 和 O 的饱和覆盖度, k_1 和 k_4 分别为 CO 和 O 的吸附系数, k_2 为 CO 的脱附系数, k_3 为 CO 和 O 的反应速率系数, p_{CO} 和 p_O 分别是 CO 和 O 的气体分压, r 是一个大于 1 的值,它通过实验得出。一般来说,由于在方程 (9) 和 (10) 中包含有负反馈因素,应该表现出振荡行为。但是,由于存在归一化条件: CO (a)+ O (a)+ S = 常数,只能给出双稳态的非线性动力学行为。为了解释实验上在 CO 催化氧化反应中所发现的振荡等其它非线性动力学行为,必须进一步考虑其它的负反馈机制。实验发现^[48]: 在 Pt(110) 表面上,存在一种吸附诱导的结构相变,即在空的 Pt(110) 面上呈现一种“K 2”的构型,随着 CO 覆盖度的增加,此“K 2”相向另外一种“K 1”构型转变,这种吸附诱导的结构相变提供了另外一种负反馈机制: 由于“K 1”相更有利于 O 的吸附,当 CO 覆盖度增加时,“K 1”相增多,从而 O 的吸附变得更容易;而 O 吸附的增多,使得表面反应加快,这又降低了 CO 的覆盖度。若用 w 表示表面上“K 1”相所占的比例,则 O 的吸附系数 k_4 可表述为:

$$k_4 = w s_1 + (1 - w) s_2 \quad (11)$$

其中, s_1 和 s_2 分别为 O 在“K 1”相和“K 2”相上的吸附几率, s_1 大约是 s_2 的 1.5 倍。 w 随时间的变化满足如下的动力学方程:

$$\frac{dw}{dt} = \begin{cases} -k_5 w & u \leq 0.2 \\ k_5 \left(\sum_{i=0}^3 c_i u^i - w \right) & 0.2 < u < 0.5 \\ k_5 (1 - w) & u \geq 0.5 \end{cases} \quad (12)$$

其中,结构相变的开始值 $u=0.2$ 和终止值 $u=0.5$,以及系数 k_5 都由实验确定;结构相变区中, w 随时间变化的多项式系数 c_i 可根据实验数据拟合得到。对方程 (9)和 (12)进行线性稳定性分析,可以得到它的分岔图,包括有双稳区、振荡区和可激发区,从而较好地解释了实验上所观测到的振荡行为。

为了研究分形结构对非线性动力学行为的影响,最直接的出发点便是考虑分形结构上的反常扩散性质,从而在上述动力学方程中引入分形参数。实验上发现, O 的扩散是可以忽略的,结构相变是由局域的 CO 覆盖度的变化所引起的,它也不会扩散,因此只要计及 CO 扩散对 u 和 v 的影响。我们的做法是在方程 (9)和 (10)的右端加上 D_{eff} 项,它代表能引起 u 和 v 改变的有效扩散项,即

$$\frac{du}{dt} = k_1 p_{CO} \left[1 - \left(\frac{u}{u_s} \right) \right] - k_2 u - k_3 u v - D_{\text{eff}} \quad (13)$$

$$\frac{dv}{dt} = k_4 p_0 [s w_1 + s_2 (1-w)] \left[1 - \frac{u}{u_s} - \frac{v}{v_s} \right]^2 - k_3 u v - D_{\text{eff}} \quad (14)$$

需要指出,我们没有用拉普拉斯量来表示扩散项,是因为这里我们所关心的是局域的时间行为,而不是空间自组织行为。实际上,由于吸附态 CO 在表面的扩散,它导致了反应的发生,从而改变了 CO 和 O 的覆盖度,这种扩散是一种微观尺度的行为,它只影响介观尺度的局域的时间行为,而不足以形成宏观尺度的空间斑图结构。按照对近似平均场理论对扩散过程的处理办法,有效扩散过程可按如下步骤实现:选一个 CO (几率为 u),若它的近邻中有空位(几率为 $1-u^4$),便发生扩散;当它扩散到的空位上的近邻中有 O 占据(几率为 $1-(1-v)^3$)时,便发生反应,同时消耗 CO 和 O 。再考虑到有效扩散项的大小还正比于单位时间内在分形表面上随机行走所经过的格点数,我们把有效扩散 D_{eff} 取为如下形式:

$$D_{\text{eff}} = D_0 e^{d_f/2} u (1-u^4) [1 - (1-v)^3] \exp(-E_v/kT) \quad (15)$$

其中, d_f 为分形维数, E_v 为扩散的活化能。对分形表面上动力学方程 (12)到 (15)进行线性稳定性分析,所得到的分岔图如图 2所示,其平衡解曲线 $ABCDEF$ 呈“S”形,其上各段依次是

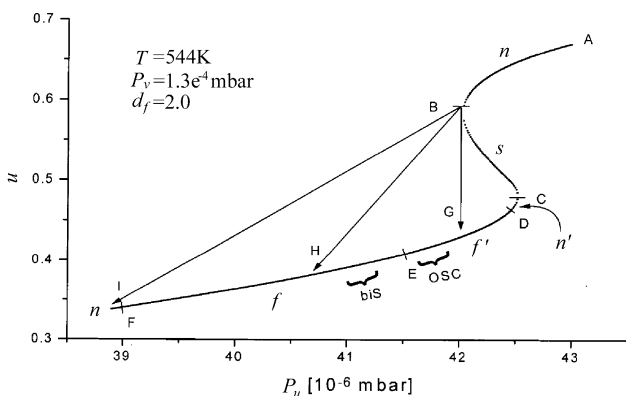


图 2 分形表面 CO 催化氧化反应的分岔图

稳定结点 (n),鞍点 (s),不稳定结点 (n'),不稳定焦点 (f'),稳定焦点 (f)和稳定结点 (n)。“S”曲线的上半支 (AB 段)对应于 CO 的高占据态,下半支对应于 CO 的低占据态,两种稳态之间的跃迁是非平衡相变。图 2中的 EG 段是振荡区,随着控制参量 p_{CO} 增大,极限环幅度越来越大,在到达 G 点时极限环突然破裂,体系跃迁到上支,从而发生了一级非平衡相变。随着分形维数 d_f 的减小,振荡区间和一级相变点的位置明显左移,如图 3所示。

这就表明,在 $d_f=2$ 的规则体系中不出现振荡的控制参量区。由于分形结构的存在也出现了振荡,我们称这种振荡为“结构诱导”的振荡行为。另外,随着分形维数 d_f 的减小,图 2中的 $BCDE$ 段收缩,且当 $d_f \approx 1.53$ 时,最终收缩为一点,振荡消失。这时随着 p_{CO} 增加,体系从 CO

低占据态连续过渡到 CO 高占据态,表现出二级非平衡相变的特征 因此,分形结构的存在能够改变非平衡相变的级数。

2 空间的自组织行为

谢尔宾斯基地毯 (Sierpinski gasket, SG) 具有自相似结构,是一种确定性分形结构 它是将单位正方形等分为 9 块,抠去中心一块,再依次对剩下的正方形重复同样的操作以至无穷所形成的,它的分形维数 $d_f = \log 8 / \log 3$ 在图 4 中给出了一个 4 阶 SG 图形,如果令每个最小的正方形单元对应于一个格点,则可得到一个正方形网络,它对应于欧氏空间的 8×8 晶格,其中有 8^4 个格点属于分形结构。我们研究了 SG 分形表面上 CO 催化氧化反应的空间自组织行为。

在可激发介质中,当一个小区域受到扰动时,可以激发一个自催化过程,使得邻近的区域受到激发,从而导致各类化学波的形成 许多化学体系,例如 BZ 反应体系,CO 表面催化氧化反应体系都在实验上观测到了脉冲波、螺旋波、孤波等。一般来说,对于各类可激发体系中的化学波都可以用如下两变量的反应扩散方程描述^[50]。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{X} f(u, v) + D_u \nabla^2 u \quad (16)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) + D_v \nabla^2 v \quad (17)$$

其中, $X \ll 1$, $f(u, v)$ 和 $g(u, v)$ 描述了特定体系的非线性动力学 不失一般性,对 CO 在 SG 分形表面上的催化氧化反应体系,我们取:

$$f(u, v) = u(1-u) \left(u - \frac{v+b}{a} \right), D_u \neq 0 \quad (18)$$

$$g(u, v) = u - v, D_v = 0 \quad (19)$$

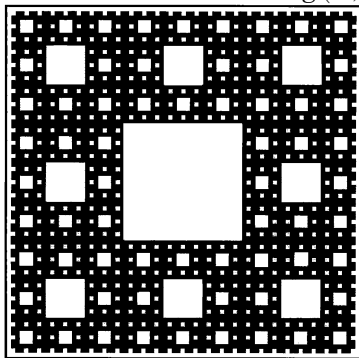


图 4 4 阶 SG 分形结构

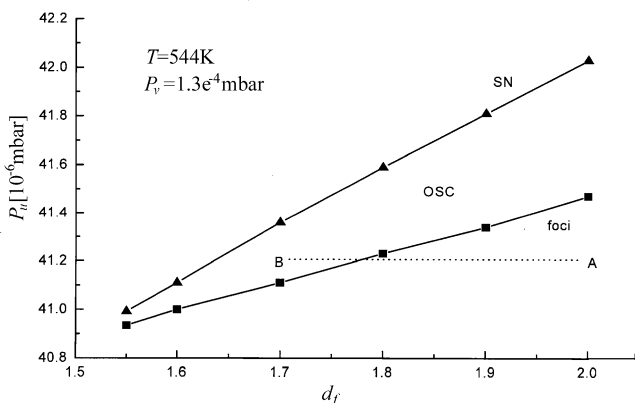


图 3 分形维数 d_f 对 CO 催化氧化振荡区的影响,中间为振荡区 OSC,其余为单稳态区

固定参数 a 的值,以 b 作为控制参量,对方程 (16) 到 (19) 进行数值求解,所得到的主要结果如下:

(1) 随着 b 增大,依次出现湍流、螺旋波和辫状波,如图 5 所示。在 SG 分形结构中被抠去的区域是属于不可激发的缺陷。对于小的 b 值,可激发程度较大,波前经过这些缺陷会分裂成两段,且各自形成螺旋波。由于 SG 分形结构上缺陷的分布也呈多层次的自相似结构,许多不同层次螺旋波相互作用的结果,可形成类似湍流的结构,如图 5(a) 所示。随着 b 增大,虽然波前在遇到缺陷时会破裂,但越过缺陷后又会重新会聚到一起,形成波列的运动,这些波列的源泉是一个或多个螺旋波,它们的中心钉扎在缺陷的角部,如图 5(b) 所示。对更大

的 b , 小的缺陷不至于导致波的破裂, 而波的特征尺度较小, 使它既不能跨越最大缺陷, 又不能钉扎于大缺陷的角部形成螺旋波, 从而导致了绕行最大缺陷的辫状波的形成, 如图 5(c) 所示。由此可以看到, 在分形结构上的缺陷分布, 对控制各类化学波的形成起着重要作用。

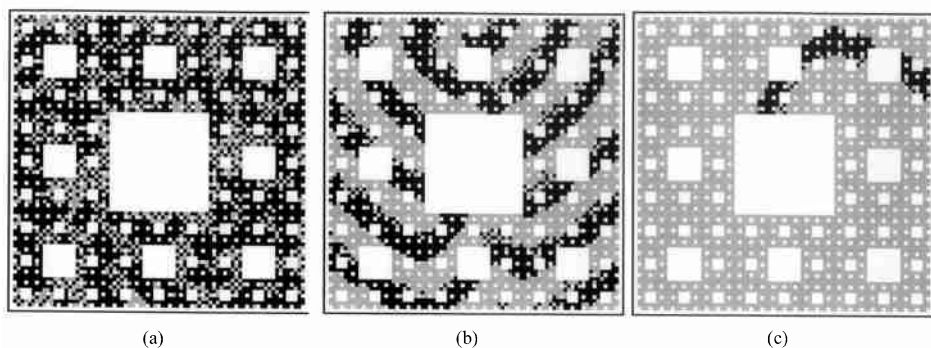


图 5 SG分形结构上的时空有序结构 (a) 湍流: $b=0.005$, (b) 螺旋波: $b=0.015$, (c) 辫状波: $b=0.05$ 其它参数: $a=0.8, X=1/300, D_u=0.2$

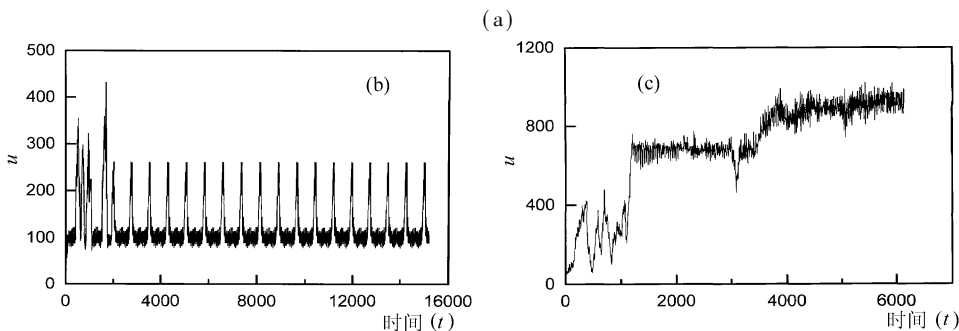


图 6 脉冲波的激发以及它与辫状波的碰撞

(b) 当 b 的取值位于形成螺旋波和辫状波的参数值之间时, 我们发现一种周期激发碰撞现象: 在辫状波绕行最大缺陷一段时间后, 发现结构的某个缺陷处会激发出一个脉冲波, 它逐渐扩展以至于和辫状波相互碰撞, 碰撞后此脉冲波湮灭只剩下辫状波继续绕行, 直至再一个脉冲波的激发。这似乎存在某种记忆效应, 或者是辫状波经过缺陷时形成的一种积累效应。在图 6(a) 中描述了 $b=0.02$ 时脉冲波的产生以及它与辫状波碰撞湮灭的过程, 在图 6(b) 中给出了 u 值随时间的周期变化行为。在图 6(c) 中给出了 $b=0.0124$ 时 u 值随时间的变化行为, 可以清楚看到, b 值稍小一些, 上述激发碰撞过程不再是周期的, 也不是稳定的, 即在进行若干次碰撞之后, 体系跃迁到螺旋波结构, 甚至进一步跃迁到湍流状态。

(c) 进一步研究后我们发现,上述周期激发碰撞现象也是一种“结构诱导”的行为。在图 7 中,我们给出了同一参数值 ($b=0.02$)、不同阶数的 SG 上形成的时空有序结构。在 3 阶的 SG 上,激发碰撞现象不再出现,绕行最大缺陷的辫状波也被两段互相垂直的平面波代替,如图 7(a) 所示。因此,虽然 4 阶 SG 上的最小缺陷并不能破坏规则时空结构的形成,但它对所形成的时空结构的性质却有重要影响:正是这些尺寸很小的缺陷的存在,才诱发了脉冲波的激发过程。从这个意义上讲,脉冲波的激发过程是一种结构诱导的效应。

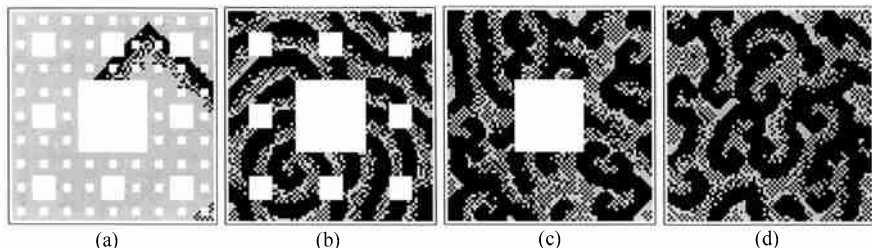


图 7 SG 的阶数对斑图形成的影响

(d) 从图 7 中还可以看到,在同一控制参数下,随着 SG 阶数的降低,体系上形成的有序结构越来越复杂,有辫状波、螺旋波和湍流。因此,分形结构上可激发性受到一定程度的抑制。这种抑制作用来源于分形结构对扩散的限制,它抑制了近邻格点信息的传递和有序结构的形成。

综上所述,我们发现分形表面反应体系具有一些规则表面反应体系中所没有的新的特性:分形结构可以诱导出局域动力学的振荡行为,可以导致非平衡相变连续性的改变,可以抑制体系的可激发程度,可以诱导出特定性质的时空有序结构及暂态动力学行为。

三、表面反应体系中噪声诱导的时空有序结构及其转变规律

通常,人们认为噪声总是消极的东西,它产生杂乱的运动,破坏序、破坏功能等。但是,在非线性系统中,噪声往往起着与人们直觉相反的作用。普里高津 (Prigogine) 曾指出^[51]:在体系发生非平衡相变的分岔点,涨落(噪声)起着非常重要的作用,体系经过分岔点演化到特定非平衡定态的过程是一种涨落放大的过程。噪声的存在,可以改变体系的分岔特性,从而使体系演化到确定性方程没有给出的非平衡定态;噪声的存在,使得体系非平衡定态的相对稳定性发生改变,可以使体系从一个非平衡定态跃迁到另一个非平衡定态。噪声诱导的时空有序结构及其相互转变的行为表明,噪声在非线性体系中起着非常积极的作用。目前,表面化学反应体系中噪声诱导的时空有序结构及其相互转变规律的研究,刚刚开始起步^[52-56]。

在我们的工作中^[4],着重研究了表面化学反应体系中噪声诱导的螺旋波及其相互转变规律。如前所述,在可激发体系中,各类化学波都可以用反应扩散方程(16)–(19)来描述。为了考虑噪声的作用,我们取 b 为控制参量,并让它受到高斯白噪声的调制,即

$$b = b_0 + \Gamma(t) \quad (20)$$

其中,表示噪声的量 $\Gamma(t)$ 遵从如下的统计规律:

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0 \quad (21)$$

$$\langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = 2DW(t-t') \quad (22)$$

D 是噪声的强度 在 CO表面催化氧化反应体系中, b 和体系中 CO的偏压、温度等因素有关,因此, b 受到的扰动可以来自于热涨落、偏压的涨落等 把(20)式代入到反应扩散方程(16)–(19)中,可得到描述表面反应体系的随机偏微分方程 我们选择零流边界条件,而预制一种特定的初始条件,它可以作为螺旋波的“种子”,如图 8(a)和 10(a)所示 通过对随机偏微分方程的数值求解,所得到的主要结果如下:

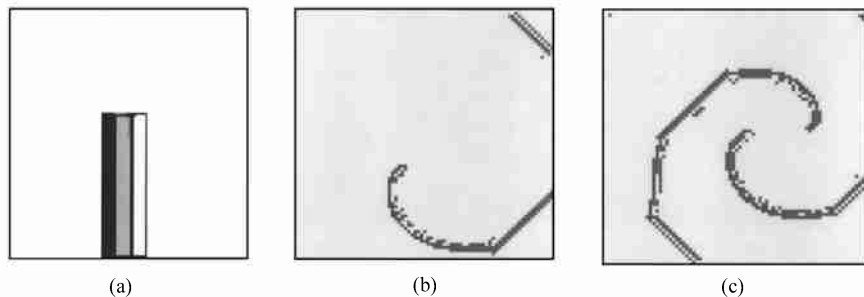


图 8 $b_0 = 0.016$ 时的时空有序结构

(a) 采用图 8(a)中所示的初始条件,取 $a = 0.3, b_0 = 0.016$,噪声强度 $D = 0$ 时,体系所形成的时空结构是单螺旋波,如图 8(b)所示. 这种单螺旋波是稳定的,表面总 u 值随时间的变化呈稳定的振荡,如图 9(a)所示. 当噪声强度不为零但很小时,例如 $D = 10^{-4}$,单螺旋波

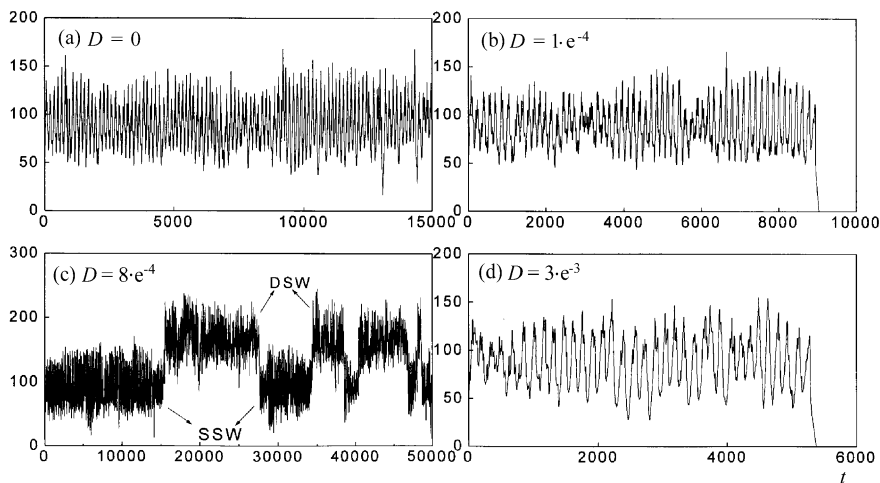


图 9 不同噪声强度时总 u 值随时间的变化, $a = 0.3, b_0 = 0.016, D_u = 0.2$

持续一段时间后失稳,这是因为螺旋波的中心在噪声的扰动下会有随机运动,一旦它运动出边界,螺旋波便消失,体系进入吸引状态: $u = 0, v = 0$ 当噪声强度较大时,情况也是如此 这种特征也表现在总 u 值随时间的变化上,如图 9(b)和 9(d)所示. 但是对于合适的中等强度的噪声,例如 $D = 8 \times 10^{-4}$,我们发现,经过一段时间的演化后,单螺旋波会跃迁到一种双螺旋波结构,如图 8(c)所示. 这种双螺旋波也是不稳定的,经过一段时间后,跃迁回到单螺旋波状态. 这种单 双螺旋波之间的跃迁可以有许许多多次,在合适的噪声强度下,这种跃迁最容易

发生。在图 9(c)中给出了 u 值随时间的变化,可以看到,单-双螺旋波之间的跃迁在此图中也得到了反映。这种跃迁实际上是由噪声诱导产生的一种时空有序结构之间的转变。

(b)采用图 10(a)中所示的初值条件,取 $a=0.3, b_0=0.015, D=0$ 时,在表面上没有形成稳定的时空有序结构。但对 b 一个很小的扰动,例如 $D=10^{-9}$,所形成的单螺旋波在演化一段时间后,可跃迁到双螺旋波。在合适的噪声强度下,例如 $D=10^{-4}$,这种跃迁过程最频繁。在图 11 中分别给出了 $D=0, D=10^{-9}, D=10^{-4}$ 时,总 u 值随时间的变化。我们也发现,所形成的双螺旋波可以是顺时针旋转的,如图 10(b)所示,也可以是逆时针旋转的,如图 10(d)所示,而且顺时针和逆时针之间的转变要经历一个中间态,其中顺时针螺旋和逆时针螺旋相互混合,如图 10(c)所示。这种现象表明:噪声可以诱导某种手性转变。这种行为是否在生物体系中特有的手性斑图结构的形成过程中起着一定的作用,甚至是重要的作用,是值得进一步研究的。

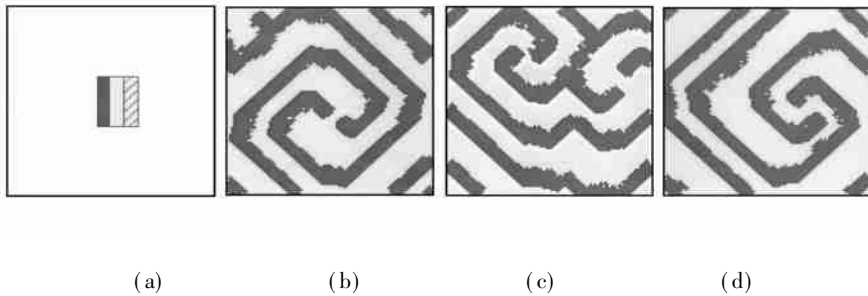


图 10 $b_0=0.015$ 时的时空有序结构

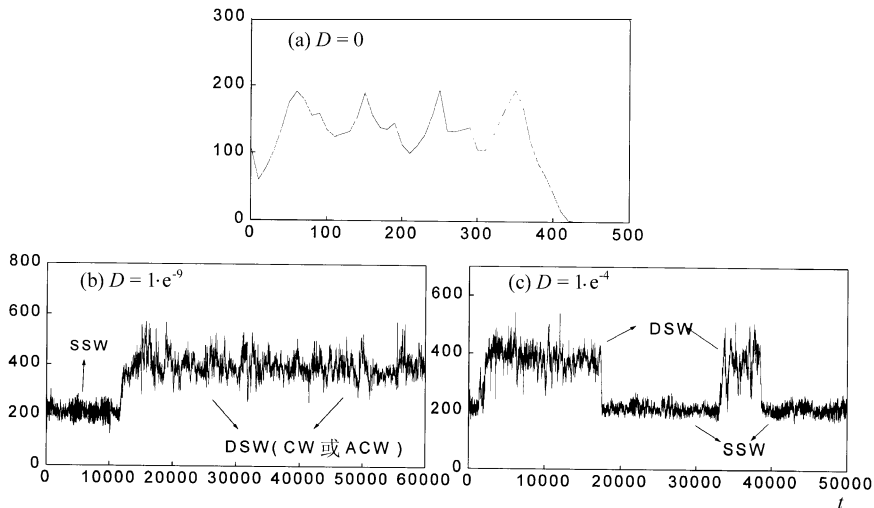


图 11 不同噪声强度下总 u 值随时间的变化

四、表面反应体系中的随机共振

当噪声和信号同时作用于非线性体系时,固定输入信号而增加噪声强度,输出的信噪比会呈现出极大值现象,通常称这种现象为随机共振,它是噪声、信号和非线性体系三者之间

的协作效应。随机共振的概念是由 Benzi 等人^[57]在研究古气象冰川问题时提出来的。实现随机共振的第一个实验是由 Faure 等人^[58]在电路体系中完成的,显示随机共振的第二个实验是 McNamara 等人^[59]在光学系统中完成的。目前,随机共振已在许多科学领域中得到了应用和发展。直到 1996 年, Schneider 等人^[60-62]才首次在实验上发现了化学体系中的随机共振现象。它们的实验体系是均相的 BZ 反应体系。由于化学反应体系在远离平衡条件下,可以呈现出丰富的非线性动力学行为,可以预计,当深入研究内外噪声、信号和非线性状态相互作用效应时,会发现化学体系中的随机共振具有更加丰富的特征。近两年来,我们首次从理论上研究了表面化学反应体系中的随机共振现象,并得到了一些重要的结果

1. CO 表面催化反应体系中的随机共振^[8]

对于 CO 的表面催化反应模型,我们仍然采用如下的三变量动力学方程:

$$\frac{du}{dt} = k_1 p_u \left[1 - \left(\frac{u}{u_s} \right) \right] - k_2 u - k_3 u v \quad (23)$$

$$\frac{dv}{dt} = k_4 p_v [s_1 w + s_2 (1 - w)] \left[1 - \frac{u}{u_s} - \frac{v}{v_s} \right]^2 - k_3 u v \quad (24)$$

$$\frac{dw}{dt} = \begin{cases} -k_5 w & u \leq 0.2 \\ k_5 \left(\sum_{i=0}^3 c_i u^i - w \right) & 0.2 < u < 0.5 \\ k_5 (1 - w) & u \geq 0.5 \end{cases} \quad (25)$$

其中, p_u 和 p_v 分别为气相 CO 和 O 的分压。我们固定 p_v 的值,以 p_u 作为控制参量。当温度 $T < 540\text{K}$ 时,这个动力学方程可以出现双稳态,如图 12 所示。由此图可以看到: B 为鞍结点,当 p_u 小于 p_B 时,系统只有低占据态;当 p_u 大于 p_E 时,由于低占据态提前失稳,只存在高占据态;在两者之间,视初值的不同,体系可以演化到低占据态或高占据态。当 $540\text{K} < T < 548\text{K}$ 时,此体系可呈现出振荡态,如图 13 所示。在此图的 EG 段,体系存在唯一的不稳定平衡点,包围它存在一个稳定的极限环,虚线所勾画的范围代表振荡的幅度。

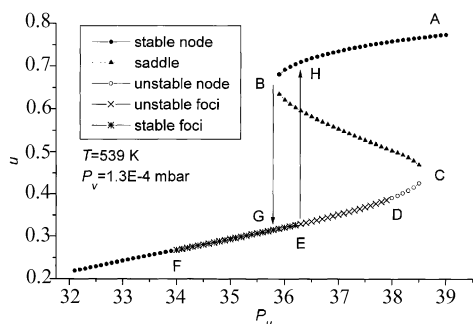


图 12 双稳态的分岔图

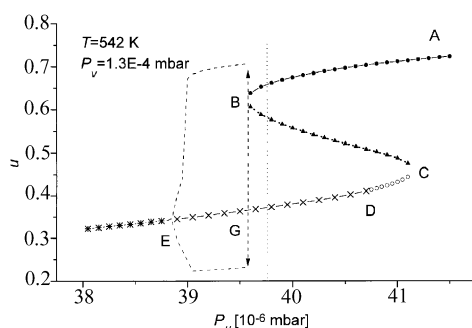


图 13 振荡态的分岔图

为了研究此体系的随机共振现象,我们在出现双稳态的 G 点附近调制控制参量 p_u ,使它同时受到周期信号和噪声的扰动:

$$p_u = p_0 + A \cos(kt) + \Gamma(t) \quad (26)$$

其中, p_0 为由恒定流速所确定的 CO 气相分压, A 和 k 分别是外加信号的振幅和频率,噪声 $\Gamma(t)$ 满足 (21) 和 (22) 式,其中 D 为噪声强度。把 (26) 式代入到动力学方程 (23) - (25) 中,通

过数值计算,可以得到如下结果:

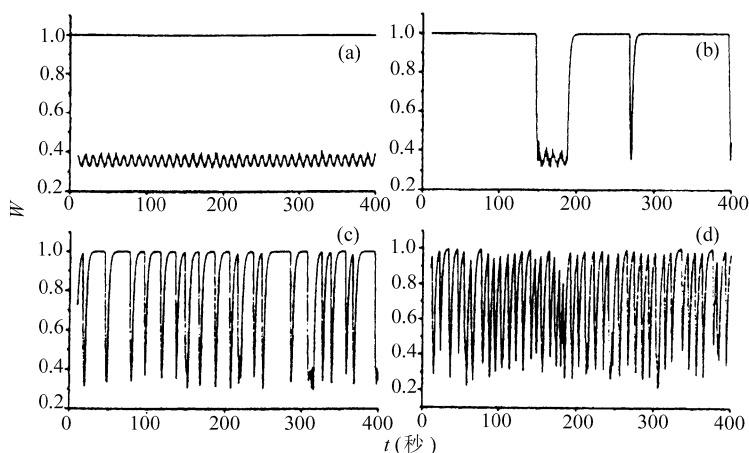


图 14 体系在双稳态时,对外加信号和噪声的时间序列

我们取初值使体系处于下态。在没有噪声或噪声强度很小时,体系只能在下态附近作小范围的振荡,并不会跃迁到上态,如图 14(a)所示,其中 $D/A = 0.2$ 。随着噪声强度 D 的增大,会发生由下态到上态的跃迁,但这种跃迁是很偶然的,如图 14(b)所示,其中 $D/A = 0.4$ 。但是,随着 D 的进一步增大,取适当的值时,噪声诱导的跃迁和信号的频率发生同步,这时两态之间的跃迁最有规律,如图 14(c)所示,其中 $D/A = 1.5$ 。当然,如果噪声强度过大,则信号完全淹没在噪声之中,此时上下两态的跃迁完全是一种杂乱无规的随机运动,如图 14(d)所示,其中 $D/A = 5$ 。通过进一步计算输出序列 u 的相关函数功率谱,我们得到输出信噪比 SNR 随着噪声强度 D 的变化呈现出一极大值,即表现出随机共振,如图 15 所示。

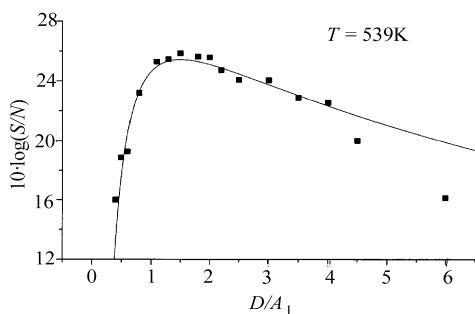


图 15 双稳态时 SNR~ D 关系

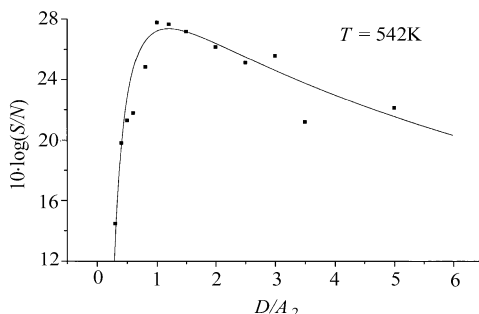


图 16 振荡态时 SNR~ D 关系

化学反应体系一个很重要的特点是具有相当丰富的非线性动力学行为。实际上,作为非平衡定态的极限环和稳定不动点之间也可以发生跃迁。那么,在外加信号和噪声的同时作用下,由稳定极限环和稳定不动点所形成的“双稳态”之间,是否也能发生随机共振呢?我们取 $T = 542\text{K}$,在振荡区的边缘调制 p_u ,所得到的输出信号的信噪比随 D 的变化,如图 16 所示。此结果表明,在极限环附近也呈现出随机共振现象。目前,对此还没有理论解释。

另外,我们在研究噪声对 CO 催化氧化体系的非线性动力学行为的影响时,发现了噪声诱导的相干振荡 (noise induced coherent oscillation, NICO),如图 17 所示。而且, NICO 的

强度随着噪声强度 D 的增大,呈现出两个极大值,如图 18所示。由于这种双随机共振现象是在没有外信号的情况下发生的,我们称它们为内信号随机共振 (internal signal stochastic resonance ISSR) 这种双随机共振现象表明,不同的噪声强度有利于不同频率的信号增强,这是一种噪声的选择效应。

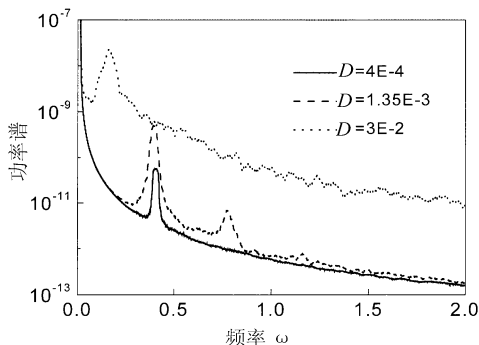


图 17 噪声诱导相干振荡的功率谱

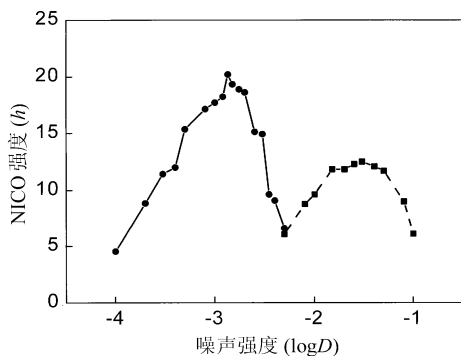
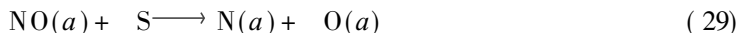


图 18 双随机共振现象

2 NO-CO表面催化还原体系中的随机共振^[9]

同 CO催化氧化反应一样,NO和 CO在 Pt表面的催化还原反应,在远离平衡条件下也具有各种各样的非线性动力学行为。到目前,还没有看到该体系中随机共振现象的实验报道。我们从理论上揭示了该体系中的随机共振。NO和 CO催化还原反应的基元过程如下:



其中,S表示空位,(a)表示吸附态,过程(29)表示吸附态NO的分解,它需要一个邻近空位。上述反应机制所遵从的动力学方程如下:

$$\frac{dx_{\text{CO}}}{dt} = k_1 p_{\text{CO}} (1 - x_{\text{CO}} - x_{\text{NO}}) - k_2 x_{\text{CO}} - k_3 x_{\text{CO}} x_{\text{O}} \quad (32)$$

$$\frac{dx_{\text{NO}}}{dt} = k_1 p_{\text{NO}} (1 - x_{\text{CO}} - x_{\text{NO}}) - k_4 x_{\text{NO}} - k_5 x_{\text{NO}} x_{\text{S}} \quad (33)$$

$$\frac{dx_{\text{O}}}{dt} = k_5 x_{\text{NO}} x_{\text{S}} - k_3 x_{\text{CO}} x_{\text{O}} \quad (34)$$

其中, x_i 表示*i*组分的平均覆盖度。方程(33)中右边的三项分别对应于NO的吸附、脱附和分解。在实际的过程中,CO、NO和O在表面的吸附都有一个饱和覆盖度 θ_{CO} 、 θ_{NO} 和 θ_{O} ,当它们的覆盖度超过这个值时,不再能吸附。因此,空位的覆盖度并不是简单的 $x_{\text{S}} = 1 - x_{\text{O}} - x_{\text{CO}} - x_{\text{NO}}$,而是:

$$x_{\text{S}} = \max \left[\left[1 - \frac{x_{\text{CO}} + x_{\text{NO}}}{\theta_{\text{CO,NO}}} - \frac{x_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}} \right], 0 \right] \quad (35)$$

在方程(32)和(34)中的系数*k_i*与温度*T*的关系遵从 Arrhenius 关系式:

$$k_i = \nu_i \exp \left[- \frac{E_i}{kT} \right] \quad (36)$$

另外,由于相互间排斥作用,NO 和 CO 脱附的活化能随着它们覆盖度的增加而降低,满足如下关系式:

$$E_{NO,CO}(x) = E_{NO,CO}(0) - k_6(x_{CO} + x_{NO})^2 \tag{37}$$

该关系式是方程 (32) - (34) 出现振荡的必要条件。动力学方程 (32) - (34) 的分岔图如图 19 所示,图中虚线所标出的区域是稳定极限环区域,它和稳定不动点共存。随着控制参量 p_{CO} 增加,极限环的幅度增大,但频率降低,然后突然破裂消失。

为了研究这个体系中的随机共振现象,我们在双稳区对控制参量加以扰动,即:

$$p_{CO} = p_{CO}^0 + A \sin(2\pi f t) + \Gamma(t) \tag{38}$$

需要指出,合适地选取有关参量,对研究随机共振现象是有利的。当取 p_{CO}^0

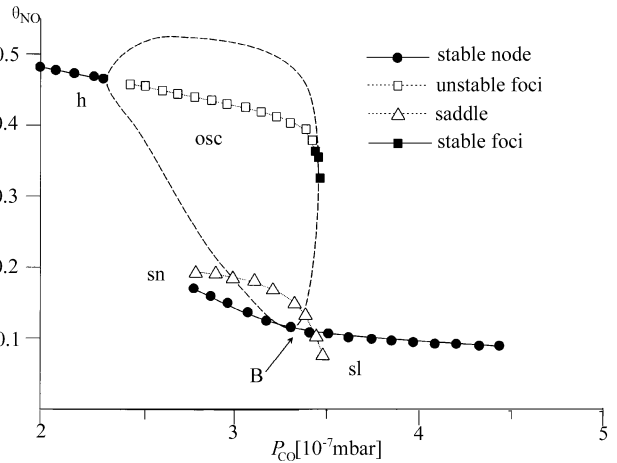


图 19 NO+ CO 催化还原反应的分岔图

$= 3.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, $A = 0.15$ 时,我们以 x_{NO} 作为输出信号,计算它的功率谱,所得到的信噪比 SNR 值随噪声强度 D 的变化呈现出一极大值的随机共振现象,如图 20 所示。

另外,我们在 NO+ CO 催化还原体系中也发现了噪声诱导相干振荡 (NICO),如图 21 所示。在此图中,不同曲线对应于噪声强度 D 的不同值,实线对应于 $D = 0$ 的情况。同时,我们也得到了噪声

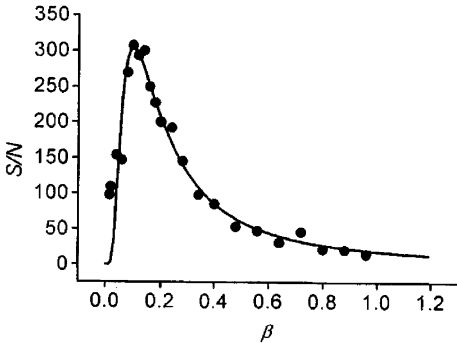


图 20 NO+ CO 催化还原体系的随机共振

诱导相干振荡的强度 h 以及功率谱中振荡峰高和半高宽的比值 U 随着噪声强度 D 的变化,都呈现出极大值的随机共振的特征,如图 22 所示。

我们还发现了一个很重要的现象,对于给定的噪声强度 D ,随着不断降低噪声的带宽,即不断增加每个噪声值的持续时间 f ,NICO 的强度可以呈现出多个极大值,如图 23 所示,极大值的位置为:

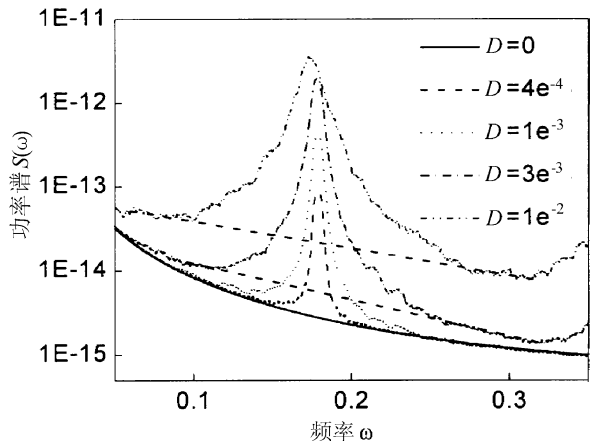


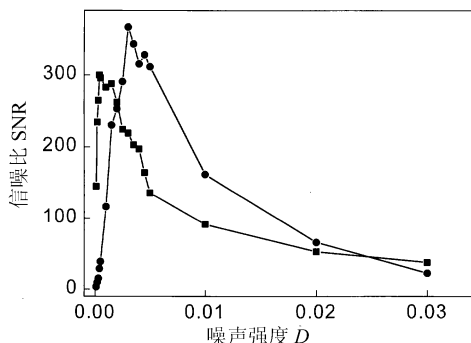
图 21 NO+ CO 催化还原体系的 NICO 现象

$$f_n \approx \frac{n+1}{2} T_0 \quad (39)$$

其中, n 是一个正整数, T_0 是该噪声强度下 NICO 的周期, 而且在 f_n 处的极大值 h 随着 f_n 按如下指数规律衰减:

$$h \propto \exp\left[-\left(f_n - \frac{T_0}{2}\right) \sqrt{V}\right] \quad (40)$$

其中 $V \approx 3.65$ 这个现象表明, 通过调节噪声的持续时间 τ , 可以增强随机共振的强度。



22 NICO 的随机共振行为

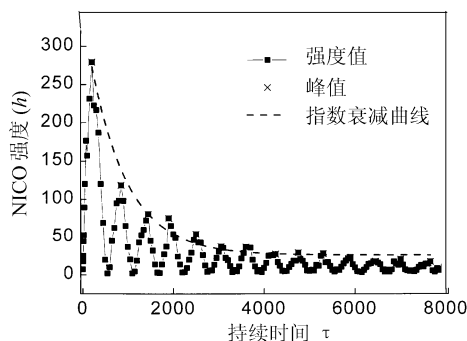


图 23 NICO 的强度与噪声持续时间 τ 的关系

参 考 文 献

- [1] Imbihil R, Ertl G, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 697–733.
- [2] 辛厚文, 分形介质反应动力学, 非线性科学丛书, 上海科技教育出版社, 1997.
- [3] 辛厚文, 非线性化学, 中国科学技术大学出版社, 1999.
- [4] Hou Z H, Yang L F, Zuo X B, Xin H W, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 2854–2857.
- [5] Hou Z H, Yang L F, Xin H W, *Phys. Rev. E*, **1998**, 58, 234–237.
- [6] Hou Z H, Yang L F, Xin H W, *J. Phys. A*, **1998**, 31, 7751–7760.
- [7] Wang H L, Xin H W, *Physica A*, **1998**, 251, 389–398.
- [8] Yang L F, Hou Z H, Xin H W, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 2002–2005.
- [9] Yang L F, Hou Z H, Zhou B J, Xin H W, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 6456–6459.
- [10] Zuo X B, Hou Z H, Xin H W, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 6063–6066.
- [11] Wang H L, Xin H W, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 6681–6684.
- [12] Yang L F, Hou Z H, Xin H W, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110(6), 3951–3954.
- [13] Hou Z H, Yang L F, Xin H W, *Surface Science*, **1998**, 399, L332–L336.
- [14] Hou Z H, Yang L F, Xin H W, *Surface Science*, **1997**, 393, 194–204.
- [15] Zuo X B, Xu C S, Xin H W, *Electrochimica Acta*, **1997**, 42, 2555–2558.
- [16] Yang L F, Hou Z H, Xin H W, *Chinese Physics Letters*, **1998**, 15, 695–697.
- [17] 杨灵法 (Yang L F), 侯中怀 (Hou Z H), 辛厚文 (Xin H W), 化学物理学报, (*J. Chem. Phys.*) **1998**, 11, 64–68.
- [18] 侯中怀 (Hou Z H), 杨灵法 (Yang L F), 辛厚文 (Xin H W), 化学物理学报 (*J. Chem. Phys.*), **1999**, 12(5), 559–563.
- [19] Ziff R M, Gulari E, Barshad M, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 2553–2556.
- [20] Kaukonen H P, Nieminen R M, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 4380–4386.

- [21] Evans J W, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 2463– 2465.
- [22] Brosilow B J, Ziff R M, *Phys. Rev. A*, **1992**, *46*, 4534– 4538.
- [23] Tome T, Dickman R, *Phys. Rev. E*, **1992**, *47*, 948– 952
- [24] Considine D, Tayayasu H, Render S, *J. Phys. A*, **1992**, *25*, L141– L147.
- [25] Kohler J, Ben-Avraham D, *J. Phys. A*, **1990**, *25*, L1181– L1186.
- [26] Tambe S S, Jayaraman V K, Kulkarni B D, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *225*, 303– 308.
- [27] Ziff R M, Fichtorn K, *Phys. Rev. B*, **1986**, *34*, 2038– 2040.
- [28] Albano E V, *J. Stat. Phys.*, **1992**, *69*(3/4), 643– 666
- [29] Albano E V, *J. Phys. A*, **1996**, *29*, 3317– 3324.
- [30] Albano E V, *Surface Science*, **1994**, *306*, 240– 246
- [31] Bassler K E, Browne D A, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 4094– 4097.
- [32] Dickman R, *Phys. Rev. A*, **1986**, *34*, 4246– 4250.
- [33] Mandelbrot B B, *The Fractal Geometry of Nature*, San Francisco, Freeman, **1982**.
- [34] Preifer P, Avnir D, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 3558– 3565.
- [35] Avnir D, Farin D, Preifer P, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 3566– 3571.
- [36] Avnir D, Farin D, Preifer P, *Nature*, **1984**, *308*, 261– 263.
- [37] Guffraind R, Sheituch M, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *174*, 8– 12
- [38] Guffraind R, Sheituch M, Avnir D, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 6100– 6111.
- [39] Tambe S S, Budda P, Kulkarni B D, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *173*, 67– 69
- [40] Lee S L, Chu H *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *207*, 220– 226.
- [41] Lee C K, Lee S L, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *226*, 88– 92.
- [42] Kopelman R, *Science*, **1988**, *241*, 1620– 1626
- [43] O' shaughnessy B, Procaccia I, *Phys. Rev. A*, **1985**, *32*, 3073– 3083.
- [44] Giona M, *Chem. Eng. Sci.*, **1991**, *47*, 1503– 1508.
- [45] Coppens M O, Froment G F, *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, *49*, 4997– 5004
- [46] Coppens M O, Froment G F, *Chem. Eng. Sci.*, **1995**, *50*, 1013– 1018
- [47] Coppens M O, Froment G F, *Chem. Eng. Sci.*, **1995**, *50*, 1027– 1032
- [48] Gristch T, Coulamn D, Behm R J, Ertl G, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *63*, 1086– 1093
- [49] Krischer K, Eiswirth M, Ertl G, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 9161– 9172.
- [50] Meron M, *Phys. Rep.*, **1992**, *218*, 1– 15.
- [51] Nicolids G, Prigogine I, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley, New York, **1977**.
- [52] Yerrapragada S S, Bandyopadhyay J K, Jayaraman V K, Kulkarni B D, *Phys. Rev. E*, **1997**, *55*, 5240– 5248.
- [53] Enderlein J, Kuhnert L, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 19642– 19648.
- [54] Van den Broeck, Parrondo J M R, Toral R, Kawai R, *Phys. Rev. E*, **1997**, *55*, 4084– 4094.
- [55] Mangioni S, Deza R, Wio H S, Toral R, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *79*, 2389– 2393.
- [56] Muller R, Lippert L, Kuhnel A, Behn U, *Phys. Rev. E*, **1997**, *56*, 2658– 2662
- [57] Benzi R, Parisi G, Suter A, Vulpiani A, *J. Phys. A*, **1981**, *14*, L453– L457.
- [58] Fauve S, Heslot F. *Phys. Lett. A*, **1983**, *97*, 5– 7.
- [59] Namara B M, Wiesenfeld K, Roy R, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *60*, 2626– 2629.
- [60] Guderian A, Decher G, Zeyer K P, Schneider F W, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4437– 4441.
- [61] Forster A, Merget M, Schneider F W, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4442– 4447.
- [62] Hohnamn W, Muller J, Schneider F W, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 5388– 5392.