

# 表面催化反应中的多重分形

辛立波 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** 应用多重分形理论,研究了催化剂表面上活性中心分布与反应几率分布和反应选择性分布之间的关系。

**关键词** 多重分形 活性中心分布 反应几率分布 反应选择性分布

随着分形理论<sup>[1]</sup>在化学中应用的扩展<sup>[2]</sup>,促进了对表面催化反应体系中复杂性的深入研究。大量的实验事实表明:在表面催化反应体系中,不但催化剂表面具有复杂的几何结构,而且催化剂表面上的活性中心也具有复杂的分布规律。从实验和计算机模拟中发现<sup>[3]</sup>:催化剂表面的复杂几何结构具有分形的特征,利用简单分形理论中的分维数可对其作定量描述,并获得了催化反应性能与分维数之间的关系。但是,利用简单分形理论中单一分维数,研究活性中心分布规律在催化反应过程中的重要作用时,却有很大的局限性。近年来发展起来的多重分形理论<sup>[1,2]</sup>,已成为研究复杂几何结构上某种测度分布规律的强有力的工具。目前,利用多重分形理论研究催化剂表面上活性中心分布与催化反应性能之间的关系,已取得了初步成果<sup>[4]</sup>。

本文以DLA(Diffusion Limited Aggregate)类型的随机分形,作为催化剂表面上活性中心分布的具体模型,以三步反应作为催化反应模型,利用多重分形理论和计算机模拟方法,进一步研究了催化剂表面上活性中心分布与反应几率分布和反应选择性分布之间的关系。应用所得到的关系式,一方面可以探求控制表面催化反应的新途径;另一方面也有助于建立利用多重分形参量分析表面活性中心分布规律的新方法。

## 1 反应几率分布的多重分形

首先,我们把催化剂表面活性中心所构成的分形集合,分成尺度为 $r$ 的一些盒子,在每个盒子中反应几率是均匀分布的。若用 $P_i(r)$ 表示在第 $i$ 个盒子中的反应几率,则 $P_i(r)$ 与测量尺度 $r$ 之间满足如下的标度关系<sup>[1]</sup>:

$$P_i(r) \propto r^{-\mathbb{T}} \quad (1)$$

通常称标度指数 $\mathbb{T}$ 为奇异性指数。一般来说,对于不同的盒子, $P_i(r)$ 可取不同的值,即 $\mathbb{T}$ 对不同的盒子也可取不同的值。

其次,按着奇异性指数 $\mathbb{T}$ 的数值,我们可把上述全部盒子进行分类,划分成若干个子集合。若用 $n(\mathbb{T})$ 表示具有相同奇异性指数 $\mathbb{T}$ 的盒子的数目,则 $n(\mathbb{T})$ 与测量尺度之间满足如下的标度关系<sup>(1)</sup>

$$n(\mathbb{T}) \propto r^{-f(\mathbb{T})} \quad (2)$$

或者写为:

$$f(\mathbb{T}) = - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log n(\mathbb{T})}{\log r} \quad (3)$$

1996-07-31收稿, 1996-12-10修回 国家自然科学基金资助项目

辛立波 男, 27岁, 博士生 物理化学专业

\* 联系人 男, 62岁, 博士生导师 从事非线性化学研究

由(3)式可知:  $f(T)$ 是具有相同奇异性指数  $T$ 的盒子所构成子集合的分维数。若催化剂表面上反应几率是均匀分布时,奇异性指数  $T$ 只有唯一的取值,则可用单一的分维数  $f(T)$ 描述活性中心集合的分形特性。若催化剂表面上反应几率是非均匀分布时,则活性中心的集合,按着反应几率或奇异性指数的取值,可划分成若干分形子集合,每个分形子集合由一个相应的分维数  $f(T)$ 描述其分形特征。因此,可把  $f(T)$ 称为反应几率分布多重分形的奇异性谱或维数谱。

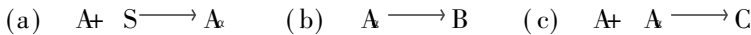
然后,利用计算机模拟方法,按着 DLA的生长模型<sup>(1)</sup>,在平面点阵上生长出一个活性位集合的 DLA分形,当所生长的 DLA达到所需要的一定尺度后,可开始释放反应物分子 A,并计算其通过随机行走与 DLA上第  $i$ 个活性位碰撞发生反应的粒子数目  $N_i$ 。若用  $N$ 表示全部释放的反应物分子 A的总数目,则可得到催化剂表面上第  $i$ 个活性位的反应几率  $P_i$ 为:

$$P_i = \frac{N_i}{N} \quad (4)$$

当改变测量尺度  $r$ 时,利用(4)式就可得到在相应测量尺度下的  $P_i(r)$ 值。利用如此得到的  $P_i(r)$ 值和相应的测量尺度  $r$ 值,由(1)式就可得到  $T$ 值。同理,由(2)式可得到与  $T$ 相应的  $f(T)$ 值。在图 1上的实线,给出了利用上述方法所得到的反应几率分布多重分形的奇异性谱曲线  $f(T)$ 。

## 2 反应选择性分布的多重分形

首先,我们考虑在催化剂表面上进行的如下的三步反应模型:



在第一步过程(a)中,反应物分子 A吸附在催化剂表面的活性位 S上,形成吸附态  $A_s$ ;在第二步过程(b)中,吸附态  $A_s$ 通过单分子反应形成产物 B;在第三步过程(c)中,反应物分子 A与吸附态  $A_s$ ,通过双分子反应形成产物 C。

其次,若用  $(N_c)_i$ 和  $(N_B)_i$ 分别表示在催化剂表面第  $i$ 个活性位上,形成产物分子 C和 B的数目,则定义在此活性位上反应选择性  $S$ 为:

$$S_i(r) = \frac{(N_c)_i}{(N_B)_i} \quad (5)$$

并且把归一化反应选择性定为:

$$S(r) = \sum_i \frac{S_i(r)}{S_i(r)} \quad (6)$$

利用前述的计算机模拟方法,可以计数到  $(N_c)_i$ 和  $(N_B)_i$ 的数值,利用(5)式和(6)式,就可以得到在催化剂表面上各活性位的反应选择性的分布。

然后,重复对反应几率分布  $P_i(r)$ 的阐述,对反应选择性分布  $S_i(r)$ ,可得到与(1)式和(2)式类似的标度关系如下:

$$S_i(r) \propto r^T \quad (7)$$

$$n(T) \propto r^{-f(T)} \quad (8)$$

利用由(6)式所得到的  $S(r)$ 值和相应的测量尺度  $r$ 值,由(7)式和(8)式,就可得到反应选择性分布多重分形的奇异性谱曲线  $f(T)$ ,如图 1上的虚线所示。

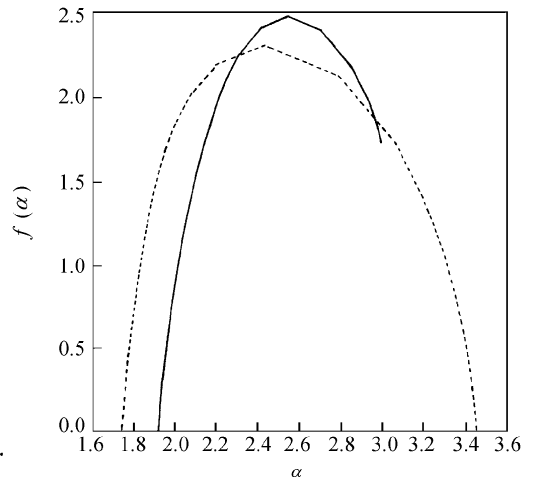


图 1 RPD(实线)和 RSD(虚线)的多重分形的奇异性谱  $f(\alpha)$

### 3 结论

奇异性谱  $f(T)$  描述了多重分形的基本特征。在图

1 上的奇异性谱  $f(T)$  是我们所得到的主要结果。在此图上,横坐标  $T$  表征了反应几率或反应选择性的大小,而纵坐标  $f(T)$  表征了与  $T$  值相应的活性中心子集合的分维数。因此,由此图上  $f(T)$  曲线的形状、高度和宽度等特征,可以研究活性中心分布与反应几率分布和反应选择性分布之间的关系:

(1) 若  $f(T)$  曲线为  $W$  函数曲线,即为一垂直的直线,则  $T$  有唯一的值。显然,这种情况对应于反应几率和反应选择性在催化剂表面上是均匀分布的。同时,与此  $T$  值相对应的  $f(T)$  值也只取唯一的值,表明活性中心集合可用单一的分维数来描述,它属于简单分形结构。然而,由图 1 可以看到,无论反应几率分布还是反应选择性的奇异性谱,都不是  $W$  函数曲线形状,而是有一定宽度的单峰的形状,即  $T$  和  $f(T)$  都可在一定的范围内取值。因此,对于我们所考虑的表面催化反应模型而言,反应几率分布和反应选择性分布都具有多重分形的特征。

(2) 反应几率分布的奇异性谱曲线的形状是类似钩型。这意味着具有高反应几率的活性中心比较少,而且有低反应几率的活性中心比较多。具有最低反应几率(即  $T$  取极小值)的活性中心所构成的子集合的分维数等于零,表明这些活性中心都是一些孤立的点。具有最高反应几率(即  $T$  取极大值)的活性中心所构成的子集合的分维数约等于 1.7,表明这些活性中心在催化剂表面上形成相互连通的稀疏的结构。

(3) 反应选择性分布的奇异性谱曲线的形状是类似钟型。具有最高反应选择性(即  $T$  取极大值)的活性中心所构成的子集合的分维数也等于零。这就表明:同时能产生  $B$  分子和  $C$  分子的活性中心,比只产生一种产物  $B$  或  $C$  的活性中心要少很多,它们也只是一些孤立的点。

(4) 从图 1 上也可以看到:反应选择性的奇异性谱比反应几率的奇异性谱要宽,但它的高度(即最大的  $f(T)$  值)却比较低。这种差别也是来源于:在我们所考虑的三步反应模型中,只要任何一种过程能够发生的活性中心,都会对反应几率的测度有所贡献,而必须 (b) 和 (c) 两步反应都能发生的活性中心,才会对反应选择性的测度作出贡献。

综上所述,当我们把催化剂表面上的活性中心分布取为 DLA 随机分形时,由所得到的奇异性谱的形状可以得到:在催化剂表面上的反应几率分布和反应选择性分布都具有多重分形的特征。由于反应几率和反应选择性是两种不同的催化反应性能,它们对活性中心在反应过程中的实际作用有不同的要求,也就是说,对反应几率分布和反应选择性分布实际作出贡献的活性中心是不同的,从而导至反应几率分布和反应选择性分布的奇异性谱具有不同的形状。利用多重分形奇异性谱  $f(T)$  曲线的形状、高度、宽度等几何参量,可以分析活性中心分布的特征。

#### 参 考 文 献

- 1 李后强,汪富泉.分形理论及其在分子科学中的应用,科学出版社,1993.
- 2 辛厚文.化学中非线性问题(高级研讨班讲义),中国科学技术大学印刷,1995.
- 3 Avliv D, Pfeifer P. J. Chem. Phys., 1983, 79 3558
- 4 Lee C K, Lee, S L. Chem. Phys. Lett., 1994, 226 88