

# 色噪声性质对一氧化氮还原 反应体系随机共振的影响

龚玉兵<sup>1,2</sup>, 侯中怀<sup>1</sup>, 辛厚文<sup>1</sup>

(1. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; 2. 烟台师范学院物理系, 烟台 264025)

**摘要** 研究了一定温度条件下和 NO 气体偏压  $p_{\text{NO}}$  处在超临界 Hopf 分岔点附近时, Pt(100)/NO + CO 表面催化还原反应体系被色噪声调制后的动力学行为. 通过计算机模拟, 观察到了色噪声诱导的反应振荡和随机共振现象. 探讨了色噪声强度和相时间对随机共振行为的影响, 得到一些新的结果.

**关键词** 色噪声; 随机共振; Pt(100)/NO + CO 反应体系; 超临界 Hopf 分岔

**中图分类号** O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2005)12-2331-05

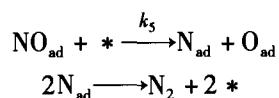
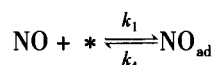
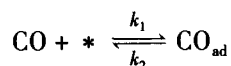
随机共振现象在物理、生物及化学等不同领域中已有广泛研究<sup>[1-15]</sup>. 近几年来, 在噪声诱导化学反应体系振荡和随机共振研究方面已取得了大量成果<sup>[16-29]</sup>, 其中许多工作都是关于无外信号输入条件下的随机共振问题的研究, 这些工作大多采用白噪声描述环境涨落对体系的影响, 认为不同时刻的涨落之间完全不相关, 只是一种近似处理. 随机力总有一定的相时间, 因此用具有非零相时间的色噪声描述涨落更接近于实际. 色噪声已经广泛应用于生物和物理体系的研究. 然而, 有关色噪声诱导化学体系的振荡及随机共振问题的研究尚报道较少<sup>[25-29]</sup>.

NO + CO 表面催化还原反应体系存在许多复杂的非线性现象, 在表面催化反应中占有重要地位, 已经发表了大量的实验和理论研究结果<sup>[30-34]</sup>. Imbihl 等<sup>[35]</sup>于 1992 年提出了三变量数学模型, 并进行了深入的数学分析和模拟. 有研究表明, 该体系在外信号和白噪声共同作用下可以出现随机共振现象<sup>[17,18]</sup>; 在无外信号输入条件下, 噪声延迟可以使随机共振现象得到加强<sup>[20]</sup>. 然而, 色噪声对该体系的动力学行为, 特别是对随机共振现象的影响尚未见报道. 本文采用 Imbihl 的三变量数学模型, 通过计算机模拟观察到了色噪声诱导振荡及信噪比随噪声强度和相时间变化的极大值, 即内信号随机共振现象, 还分析了色噪声强度和相时间对随机共振的影响.

## 1 模 型

### 1.1 反应模型

按照 Langmuir-Hinshelwood(LH)反应机制, Pt(100)/NO + CO 表面催化还原反应包括 NO 和 CO 的吸附与脱附、NO 分解、N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>的生成等 5 个步骤, 即

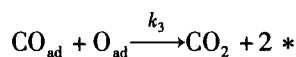


收稿日期: 2004-12-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20173052, 20203017, 20433050)资助.

联系人简介: 辛厚文(1935 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事复杂体系中重要非线性问题的理论研究.

E-mail: nclxin@mail.ustc.edu.cn



式中 ad 表示吸附态, \* 表示空位. 根据质量作用定律, Imbihl 等<sup>[35]</sup>建立了三变量反应模型:

$$\begin{cases} \frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_1 p_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{NO}}) - k_2 \theta_{\text{CO}} - k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \\ \frac{d\theta_{\text{NO}}}{dt} = k_1 p_{\text{NO}} (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{NO}}) - k_4 \theta_{\text{NO}} - k_5 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{empty}} \\ \frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = k_5 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{empty}} - k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \end{cases} \quad (1)$$

$$\theta_{\text{empty}} = \max \left[ \left( 1 - \frac{\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{NO}}}{\theta_{\text{CO,NO}}^{\text{inh}}} - \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\text{inh}}} \right), 0 \right] \quad (2)$$

式中,  $\theta_{\text{CO}}$ ,  $\theta_{\text{NO}}$ ,  $\theta_{\text{O}}$  和  $\theta_{\text{empty}}$  分别代表 CO, NO, O 和空位的覆盖度, 控制参数  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{NO}}$  及  $T$  分别为气态 CO 和 NO 的偏压和绝对温度.

Table 1 Parameters used in the model

$$\{k_i = \nu_i \exp[-E_i/(RT)]\}^*$$

Description	Constant	$E_i / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\nu_i / \text{s}^{-1}$
CO/NO adsorption	$k_1$		$2.268 \times 10^5$
CO desorption	$k_2$	$156.8 (\theta = 0)$	$1.0 \times 10^{14}$
$\text{CO}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}}$ reaction	$k_3$	58.5	$2.0 \times 10^8$
NO desorption	$k_4$	$154.7 (\theta = 0)$	$1.7 \times 10^{14}$
NO dissociation	$k_5$	58.5	$2.0 \times 10^{15}$
CO/NO repulsion	$k_6$	119.1	

\* Inhibition coverages for NO dissociation,  $\theta_{\text{CO,NO}}^{\text{inh}} = 0.61$ ,  $\theta_{\text{O}}^{\text{inh}} = 0.4$ ; temperature 415 K.

在高覆盖度条件下, 吸附分子间的相互排斥作用使气体的吸附能减小而有利于脱附, 吸附能与覆盖度的关系可以表示为

$$E_{\text{ad}}^{\text{CO,NO}}(\theta) = E_{\text{ad}}^{\text{CO,NO}}(0) - k_6 (\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{NO}})^2 \quad (3)$$

式中,  $k_6$  是拟合系数. 以上各参数值见表 1<sup>[35]</sup>. 已有研究发现<sup>[35]</sup>, 在  $p_{\text{CO}} = 3 \times 10^{-5}$  Pa,  $T = 415$  K 条件下, 当  $p_{\text{NO}} = 3.05 \times 10^{-5}$  Pa 时, 体系出现超临界 Hopf 分岔, 进入振荡区, 当  $p_{\text{NO}} = 4.71 \times 10^{-5}$  Pa 时, 体系离开振荡区. 本文研究体系在超临界 Hopf 分岔点附近受环境涨落影响下的动力学行为.

## 1.2 色噪声对 $p_{\text{NO}}$ 的随机调制

选取  $p_{\text{NO}}$  作为被调制参数, 采用方程

$$d\xi(t)/dt = -\xi(t)/\tau_0 + \Gamma(t)$$

引入色噪声, 其中  $\tau_0$  是色噪声相关时间,  $\Gamma(\tau)$  是 Gauss 白噪声, 满足关系

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0, \langle \Gamma(t) \Gamma(t') \rangle = 2D\delta(t-t')$$

式中  $2D$  是方差(取为 1). 色噪声的平均值为

$$\langle \xi(t) \rangle = \langle \xi(0) \rangle \exp(-t/\tau_0)$$

$\langle \xi(0) \rangle$  是初始时刻统计平均值; 色噪声的自相关函数为

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = (D/\tau_0) \exp(-|t-t'|/\tau_0) \quad (t/\tau_0, t'/\tau_0 \gg 1)$$

色噪声功率谱具有 Lorentz 谱的形式

$$S(\omega) = \int e^{-i\omega t} (D/\tau_0) e^{-|t|/\tau_0} dt = 2D/(1 + \omega^2 \tau_0^2)$$

这样, 通过调制  $p_{\text{NO}} = p_{0,\text{NO}} [1 + \lambda \xi(t)]$  ( $\lambda$  为噪声强度), 把以上关于色噪声的方程代入方程组(1)中, 并选择参数使得无噪声时的系统处于定态. 分别取不同相关时间  $\tau_0 = 0.006, 0.016, 0.026$  和不同色噪声强度  $\lambda = 10, 50, 100$ , 研究色噪声对系统的影响. 采用显式 Euler 法对以上方程组作数值模拟(时间步长  $\Delta t = 0.01$  s, 采样数据点为 16 384). 在 Welch 窗口对  $\theta_{\text{CO}}$  的时间序列作 Fourier 谱分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 色噪声诱导的随机共振现象

图 1 是确定性的体系中  $\theta_{\text{CO}}$  的分岔图. 可见随着  $p_{\text{NO}}$  的增加, 振荡频率先增大后又减小. 选择  $p_{0,\text{NO}} = 3.04 \times 10^{-5}$  Pa, 此时系统处于 Hopf 分岔点附近的定态. 用相关时间  $\tau_0 = 0.016$  s 时的色噪声对  $p_{\text{NO}}$  进行调制, 体系对不同噪声强度的响应示于图 2, 相应的功率谱密度(PSD)见图 3. 当  $\lambda = 0$  时, 体

系没有响应, 随着噪声强度增大, 小振幅振荡被诱导出来, 功率上出现小峰, 且频率很小; 继续增大噪声强度, 振荡振幅和频率变大, 规整性增强, 功率谱峰增高; 当噪声强度增大到  $\lambda = 140$  时, 振荡变为较有规律的周期振荡, 功率谱峰达到最大高度, 信噪比最大; 然而, 当继续增大噪声强度时, 虽然振荡振幅仍在增大, 但频率减小, 规整性下降, 功率谱峰高度下降, 信噪比减小, 直到噪声强度增大到 240 以后, 振荡信号才被噪声淹没. 这一现象表明出现了随机共振. 从色噪声诱导振荡的振幅和频率变化可以看到, 随着噪声强度的增大, 诱导振荡几乎覆盖了确定性振荡的整个区域. 但是, 只有适当的噪声诱导出来的振荡其规整程度才达到最好, 信号强度才达到最大.

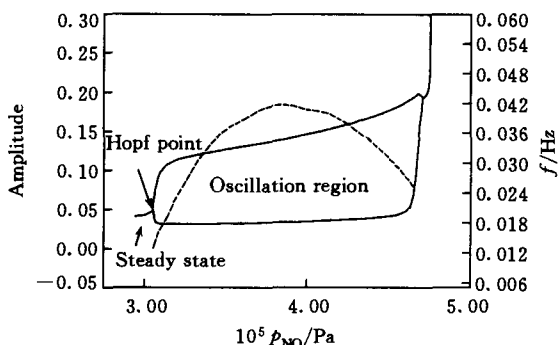


Fig. 1 Bifurcation diagram of  $\theta_{CO}$  for deterministic kinetics

Oscillation amplitude (solid line) and frequency (dotted line).

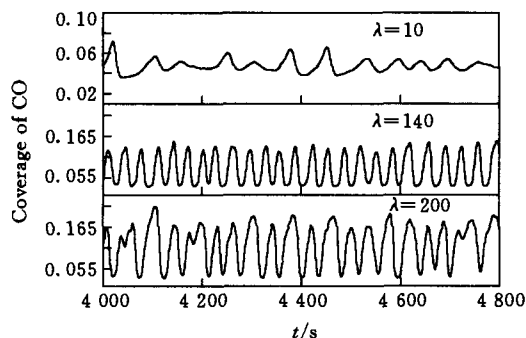


Fig. 2 Oscillations of CO coverage for the three different values of noise intensity and a constant correlation time ( $\tau_0 = 0.016$  s)

The performance of oscillation for  $\lambda = 140$  is the best among the three cases.

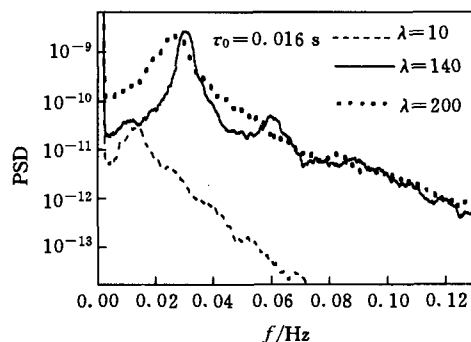


Fig. 3 Power spectrum density (PSD) for the three different noise intensities at a constant correlation time

The peak for  $\lambda = 140$  is the sharpest.

## 2.2 不同相关时间色噪声的效果

图 4 示出固定相关时间信噪比随噪声强度的变化. 给定一个固定的相关时间  $\tau_0 = 0.006$  s, 随着噪声强度的增大, 当  $\lambda = 100$  时, 信噪比达到最大值; 继续增大噪声强度, 信噪比又出现下降. 如果选取较长的相关时间, 随机共振时的色噪声强度随相关时间的增加先增大后减小, 例如随机共振时, 当  $\tau_0 = 0.016$  s 时,  $\lambda = 140$ , 而当  $\tau_0 = 0.026$  s 时,  $\lambda = 120$ . 我们还发现, 信噪比最大值随相关时间的增大而明显减小, 表明相关时间对体系随机共振时的信号强度影响明显. 另外, 随机共振时的振荡频率分别为 0.029 61, 0.031 和 0.031 Hz, 可见振荡频率基本不变.

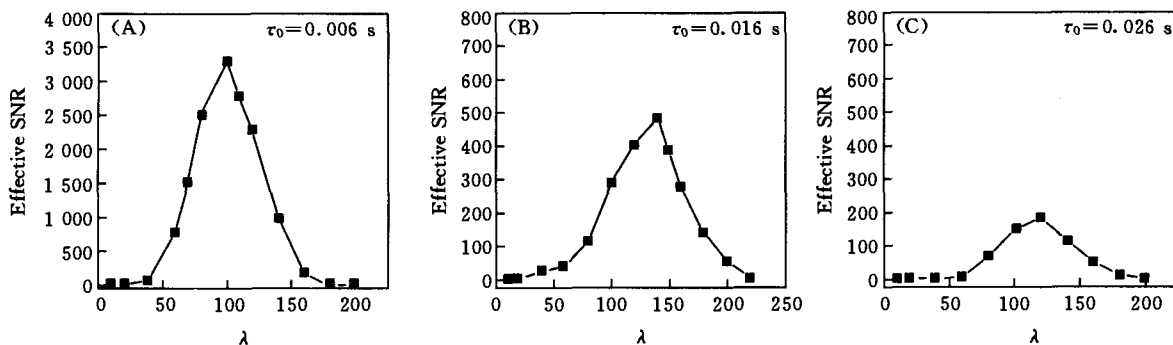


Fig. 4 Variation of SNR of the coverage of CO with noise intensity  $\lambda$  at the three different values of correlation time  $\tau_0$

The maximal SNR rapidly decreases and the value of  $\lambda$  for the maximal SNR initially increases and then decreases with increasing  $\tau_0$ .

2.3 不同噪声强度色噪声的效果

图 5 是不同色噪声强度下, 信噪比随相关时间的变化情况. 3 个色噪声强度分别为  $\lambda = 10, 50, 100$ , 随机共振时对应的相关时间分别为  $\tau = 0.0075, 0.006$  和  $0.0035$  s, 可见, 选取较大的色噪声强度时, 达到随机共振时的相关时间就应减小, 但减小速度缓慢. 共振时振荡频率分别为  $0.01531, 0.01542$  和  $0.01535$  Hz, 亦基本不变. 比较上述结果可看出, 色噪声的相关时间和强度对于随机共振行为起着相似的作用. 同时还看到, 随着噪声强度的增大, 信噪比最大值有所减小, 但变化不大, 表明噪声强度对体系随机共振时的信号强度影响不明显.

结果表明, 对于固定的不同大小的色噪声相关时间, 不同噪声强度诱导振荡共振时是大振幅和大频率的振荡, 对应于确定性振荡区远离 Hopf 分岔点区域; 而对于固定的不同大小的色噪声强度, 不同相关时间诱导振荡共振时都是小振幅和小频率的振荡, 对应于确定性振荡区靠近 Hopf 分岔点区域. 尽管色噪声诱导振荡的振幅和频率几乎覆盖了整个确定性振荡区, 但上述两种情况下共振时的振荡只发生在很小的频率范围内, 表明体系对外界噪声具有敏感性以及体系振荡信号对外界环境涨落具有选择性.

色噪声对非线性体系随机共振的影响不仅与色噪声的性质有关, 而且也受到体系本身性质的影响. 色噪声相关时间增大时, 产生随机共振对应的色噪声强度既可以减小<sup>[26,28]</sup>, 也可以增大<sup>[25]</sup>. 本文对 Pt(100)/NO + CO 表面反应体系的模拟研究结果表明, 随着固定色噪声强度的增大, 产生随机共振时的相关时间减小[图 6(B)]. 然而, 有趣的是, 随着相关时间的增大, 产生随机共振时的噪声强度先增大而后又减小[图 6(A)]. 这与以前的结论不同. 这种现象显然与该体系的非线性动力学特性有密切关系. 从模型(1)–(3)可以看到, 每步反应速率都与表面覆盖度有关, 因此该体系的非线性很强, 存在极其复杂的反馈机制, 因而表现出复杂的非线性现象.

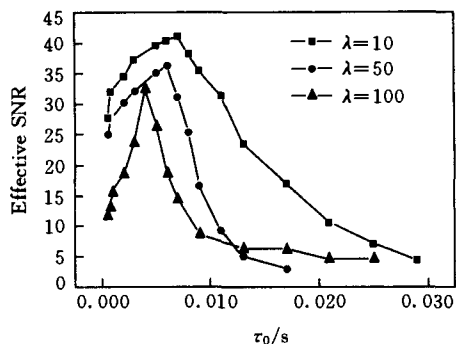


Fig. 5 Variation of SNR of CO coverage with correlation time  $\tau_0$  at the three different values of noise intensity  $\lambda$

The values of the maximal SNR and the values of  $\tau_0$  for the SNR decreases with increasing  $\lambda$ .

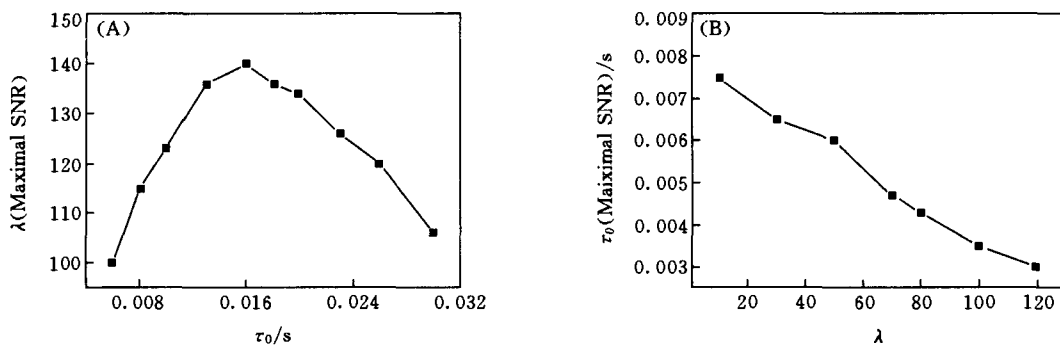


Fig. 6 Variation of noise intensity  $\lambda$  for maximal SNR with correlation time  $\tau_0$ (A), and variation of correlation time  $\tau_0$  for maximal SNR with noise intensity  $\lambda$ (B)

The value of  $\lambda$  for the maximal SNR changes non-monotonously with increasing  $\tau_0$ (A) and the value of  $\tau_0$  for the maximal SNR decreases monotonously with increasing  $\lambda$ (B).

参 考 文 献

[ 1 ] Benzi R., Sutera S., Vulpiani A.. J. Phys. A[J], 1981, 14: L453—L456  
 [ 2 ] Gammaitoni L., Hanggi P., Jung P. et al.. Reviews of Modern Physics[J], 1998, 70: 223—287  
 [ 3 ] Vilar J. M. G., Rubi G. M.. Phys. Rev. Lett.[J], 1996, 77: 2863—2866  
 [ 4 ] Grigorenko A. N., Nikitin P. I., Roschepkin G. V.. Phys. Rev. E[J], 1997, 565: R4907—R4910

- [ 5 ] Wiesenfeld K. , Pierson D. , Patazelou E. *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J], 1994, **72**: 2125—2129
- [ 6 ] Casado J. M. . Phys. Lett. A[J], 1997, **235**: 489—492
- [ 7 ] Collins J. J. , Show C. C. , Imhoff T. T. . Phys. Rev. E[J], 1995, **52**: R3321—R3324
- [ 8 ] Eichwald C. , Walleczek J. . Phys. Rev. E[J], 1997, **55**: R6315—R6318
- [ 9 ] Bezukov S. M. , Vodyanoy I. . Nature[J], 1997, **385**: 319—321
- [ 10 ] Jung J. , Wiesenfeld K. . Nature[J], 1997, **385**: 291—293
- [ 11 ] Bezukov S. M. , Vodyanoy I. . Chaos[J], 1998, **8**: 557—566
- [ 12 ] Hu G. , Dechun G. , Wen X. D. . Phys. Rev. A[J], 1992, **46**: 3250—3254
- [ 13 ] Chow C. C. , Imhoff T. T. , Collins J. J. . Chaos[J], 1998, **8**: 616—620
- [ 14 ] Castro R. , Sauer T. . Phys. Rev. Lett. [J], 1997, **79**: 1030—1033
- [ 15 ] Hu G. , Ditzlinger T. , Ning C. Z. *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J], 1993, **71**: 807—810
- [ 16 ] Yang L. F. , Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Chem. Phys. [J], 1998, **109**: 2002—2005
- [ 17 ] Yang L. F. , Hou Z. H. , Zhou B. J. *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 1998, **109**: 6456—6459
- [ 18 ] Yang L. F. , Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Chem. Phys. [J], 1999, **110**: 3591—3595
- [ 19 ] Hou Z. H. , Yang L. F. , Xin H. W. . J. Chem. Phys. [J], 1999, **111**: 1592—1594
- [ 20 ] Hou Z. H. , Xin H. W. . Phys. Lett. A[J], 1999, **263**: 360—364
- [ 21 ] Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Chem. Phys. [J], 1999, **111**: 721—723
- [ 22 ] Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Phys. Chem. A[J], 1999, **103**: 6181—6183
- [ 23 ] ZHOU Bao-Jing(周宝晶), YANG Ling-Fa(杨灵法), XIN Hou-Wen(辛厚文). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(3): 428—431
- [ 24 ] PI Zong-Xin(皮宗新), XIN Hou-Wen(辛厚文). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(4): 674—677
- [ 25 ] Zhong S. , Xin H. W. . J. Phys. Chem. A[J], 2001, **105**: 410—415
- [ 26 ] Zhong S. , Xin H. W. . J. Phys. Chem. A[J], 2000, **104**: 297—300
- [ 27 ] Zhong S. , Xin H. W. . Chem. Phys. Lett. [J], 2001, **333**: 133—138
- [ 28 ] QI Feng(祁 丰), XIN Hou-Wen(辛厚文). Science in China, Ser. B(中国科学, B辑)[J], 2000, **30**(5): 399—404
- [ 29 ] Gong Y. B. , Hou Z. H. , Xin H. W. . Science in China, Ser. B[J], 2004, **47**: 106—121
- [ 30 ] Imbuhl R. , Ertl G. . Chem. Rev. [J], 1995, **95**: 697—733
- [ 31 ] Solymosi F. , Bansagi T. , Zakar T. S. . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2003, **5**: 4724—4730
- [ 32 ] Perera A. , Vicente L. . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2003, **5**: 1888—1896
- [ 33 ] Bustos V. , Unac R. O. , Zgrablich G. *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2003, **5**: 2906—2912
- [ 34 ] Schauer mann S. , Johane k V. , Laurin M. *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2004, **5**: 5139—5148
- [ 35 ] Imbuhl R. , Fink Th. , Krischer K. . J. Chem. Phys. [J], 1992, **96**: 6236—6248

## Influence of Properties of Colored Noise on Stochastic Resonance in Pt(100)/NO + CO Reduction System

GONG Yu-Bing<sup>1,2</sup>, HOU Zhong-Huai<sup>1</sup>, XIN Hou-Wen<sup>1\*</sup>

(1. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Department of Physics, Yantai Teachers College, Yantai 264025, China)

**Abstract** Under the conditions of constant temperature and the value of NO partial pressure  $p_{\text{NO}}$  which is tuned close to Hopf bifurcation point, the dynamics of Pt(100)/NO + CO system modulated by colored noise is studied. The colored noise-induced oscillations and the stochastic resonance are observed by using numerical simulations. The influences of intensity and correlation time of colored noise on the stochastic resonance are discussed. A novel result is found that the noise intensity for the occurrence of stochastic resonance initially increases and then decreases with increasing the fixed correlation time.

**Keywords** Colored noise; Stochastic resonance; Pt(100)/NO + CO reaction system; Supercritical Hopf bifurcation

(Ed. : I, X)