

# 表面催化反应中的非线性动力学行为<sup>\*</sup>

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

表面催化反应是典型的非均相化学反应, 由于这些反应都是在远离平衡态下进行的, 体系可以表现出各种复杂的非线性动力学行为, 如化学振荡、化学波、化学混沌等时空自组织行为。与均相反应不同的是: 动力学行为的复杂性不是来自复杂的基元反应过程, 而是吸附诱导的表层原子的重排。当非线性系统受到外界的扰动, 如周期驱动或/和随机扰动(外噪声), 体系表现出各种不同的稳定性, 产生迥然不同的动力学响应规律或协同作用。这些自治的时空有序结构, 以及噪声诱导的相变和噪声参与的协同作用, 近年来得到广泛关注, 成为非线性科学的新的生长点。我们以  $\text{Pt}/\text{CO}+\text{O}_2$  为例, 研究表面催化反应体系的化学振荡、化学混沌、非平衡相变以及随机共振等规律。

关键词: 表面化学 随机共振 混沌 分形

## 1 表面催化反应 $\text{Pt}(110)/\text{CO}+\text{O}_2$ 的化学振荡和化学混沌

$\text{CO}+\text{O}_2$  的基元过程包括吸附、脱附、反应、扩散等。据此, 我们建立了描述该体系的催化氧化的非线性动力学行为的数学模型<sup>[1]</sup>, 通过数值求解再现了化学振荡的实验现象; 另外, 通过开-关驱动(on-off control), 发现了该化学振子存在经倍周期分叉过渡到混沌的转化历程<sup>[2]</sup>, 这一特征外观上与实验发现的混沌<sup>[3]</sup>极为相象(图1)。

## 2 分形结构对 CO 催化氧化非线性动力学行为的影响<sup>[4]</sup>

表面结构和表面性质对许多物理、化学以及生物过程都是十分重要的。简化的模型往往把表面或界面视为二维规则平面, 而实际上对许多反应过程, 比如表面催化, 表面的孔洞、褶皱、台阶等缺陷对反应速率及选择性以及反应的动力学行为可能产生十分显著的影响。那么, 借助于“分形”来描述结构的复杂性, 并进而研究结构对反应特征的影响, 不失为一种有效的方法。这里将研究分形结构对 CO 的催化氧化动力学行为的影响。

我们发现: (1)随分形维数  $d_f$  的降低, 振荡区向 CO 的低分压方向偏移, 并且减小, 甚

\* 杨灵法, 男 33 岁, 博士、讲师, E-mail: lfy@dchp.chp.ustc.edu.cn

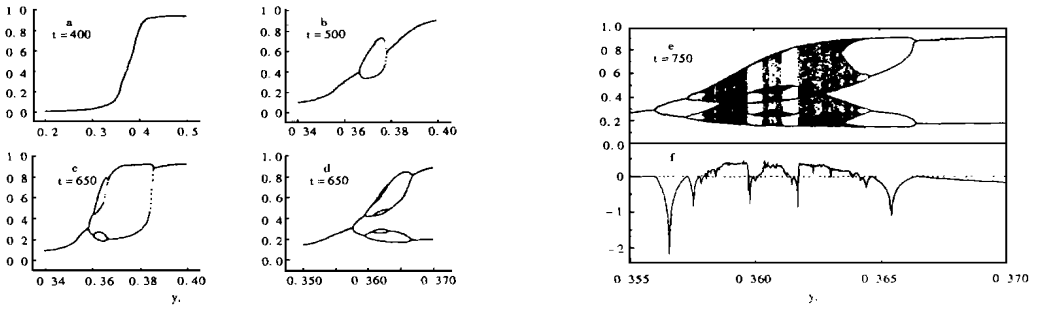


图1 分叉图和 Lyapunov 指数谱

至消失;同时,在相同的反应条件下,对二维规则平面不存在振荡行为的区域,有可能因分形上的受限扩散而诱导振荡。(2)在较高温度下,分形结构除了控制体系的非线性动力学行为,还能够改变 CO 从低覆盖度到高覆盖度不同状态之间的非平衡相交的类型:分维数降低,相交可由一级变为二级;而在低温下,分形结构对相变的作用并不十分显著:只可能改变相变发生的位置,不足以改变相变类型(见图 2、图 3)。

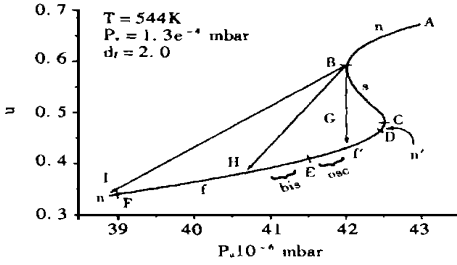


图2 体系不动点:稳定结点  $n$ 、鞍点  $s$ 、不稳定结点  $n'$ 、不稳定焦点  $f'$ 、以及稳定焦点  $f$ ; 振荡区  $osc$ 、双稳态  $bis$

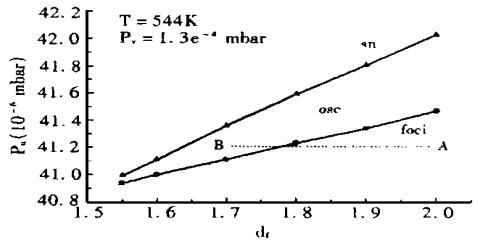


图3 分形维数对振荡区的影响 中间为振荡区  $osc$  其余为单稳态区;左侧线是焦点(foci)失稳进入  $osc$  右侧线是鞍结点碰撞( $sn$ )

### 3 一氧化碳表面催化反应中的随机共振

随机共振是非线性系统对外加信号和噪声的一种协同响应。在合适的强度下,噪声可以起到积极作用:提高信噪比,增加弱信号可测性。我们以一氧化碳催化氧化表面反应为例,分析了体系的稳定性;通过数值模拟发现,当体系处于狭窄的双稳态区,或化学振荡区边缘时(不连续 Hopf 分叉),噪声可以诱发态-态转变,这时,当在外噪音上加载低频弱周期信号作为输入控制时,可以发生随机共振现象<sup>[5]</sup>。

我们把噪声(Gauss 型)和信号(正弦)同时加在控制参量 CO 气体分压  $P_u$  上,即

$$P_u = P_{u0} [1 + A \sin(2\pi f_s t) + D \zeta(t)]$$

其中,  $P_{u0}$  为由恒定流速所确定的 CO 气体的压强,  $A$  和  $f_s$  分别是外加信号的振幅和频率,  $D$  为噪声强度。我们得到的输出响应规律见图 4, 通过功率谱分析得到的信噪比 SNR 曲线见图 5, 很明显存在单一的峰, 在其左侧噪音强度的增加可以提高信噪比。

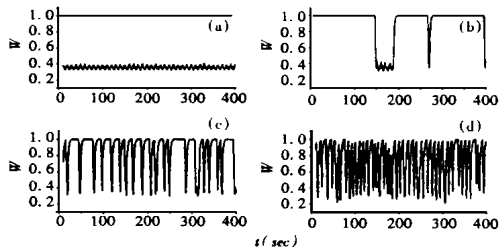


图4 体系对外界信号和噪声的输出响应

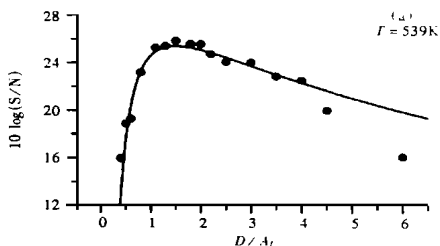


图5 信噪比曲线表现出的随机共振现象

这表明非线性系统对信号的放大,不是像线性系统那样同时将噪声随之放大,而是相对压制了噪声,提高了信噪比。另外,发生随机共振时体系往往对外界扰动十分敏感。因此,随机共振可以提高一种制造化学敏感器件的新思维。

### 参 考 文 献

- 1 Zhonghui Hou, Lingfa Yang, Houwen Xin, *Surface Science*, 1997, 393: 194
- 2 杨灵法, 侯中怀, 辛厚文, *化学物理学报*, 1998, 11: 411
- 3 R. Imbihl and G. Ertl, *Chem. Rev.*, 1995, 95: 697
- 4 杨灵法, 侯中怀, 辛厚文, *化学物理学报*, 1998, 11: 62
- 5 Yang Lingfa, Hou Zhonghuai, Xin Houwen, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109(5): 3500

## NONLINEAR KINETICS IN A SURFACE CATALYTIC REACTION

Yang Lingfa Hou Zhonghuai Xin Houwen

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

### ABSTRACT

Surface reaction, a typical heterogeneous chemical reaction, may exhibit various of complex spatiotemporal self-organization behaviors such as oscillations, waves, even chaos because it is often carried out far from equilibrium. The complexity of kinetics is result from adsorbate-driven structure phase transition of the catalysis surface atoms in heterogeneous reactions instead of from the complex elementary steps in homogeneous reactions. Being subjected to external perturbation periodically or/and randomly, the system shows different stability, reveals collaborated effects. These autonomous spatiotemporal organizations, noise-induced phase transition and stochastic resonance have gained much attention in the field of nonlinear science recent years. In this paper, a reaction  $\text{Pt}/\text{CO} + \text{O}_2$  was adopted as a model to study chemical oscillations, chaos, nonlinear transition and stochastic resonance.

**Key Words:** Surface chemistry Stochastic resonance Chaos Fractal