

# 纳米尺度钯粒子表面一氧化碳氧化反应 内噪声随机共振\*

龚玉兵 侯中怀\*\* 辛厚文\*\*

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

**摘要** 在随机模型的基础上, 运用化学 Langevin 方程、Poisson 近似和精确随机模拟方法, 研究了内噪声对纳米(nm)尺度钯(Pd)粒子表面上一氧化碳(CO)催化氧化反应的影响. 在这类介观体系中, 由于显著内噪声的存在, 化学反应速率振荡具有随机性. 研究发现, 对于给定的 CO 偏压, 随着内噪声强度的改变, 随机振荡强度经过一个极大值, 从而证明了内噪声随机共振的存在. 这一现象表明, 合适的内噪声有利于反应速率振荡. 这种内噪声随机共振行为对外界参数(如 CO 偏压)具有稳定性(robust).

**关键词** 纳米尺度 Pd 粒子 CO 表面催化氧化反应 内噪声 随机共振 化学 Langevin 方程

在过去的 20 年里, 非线性系统中噪声和无序的积极作用已经被广泛研究, 其中最著名的现象就是随机共振(Stochastic Resonance, SR)<sup>[1]</sup>, 它可以帮助一个非线性系统探测和放大外界信号. 然而迄今为止, 大多数工作仅仅讨论外噪声的作用. 我们知道, 在化学反应体系中还有另一种噪声—由反应过程的随机性产生的随机噪声, 属于内噪声. 这种内噪声的大小依赖于反应过程和体系尺度大小. 通常认为, 内噪声强度与体系尺度成反比, 有关系  $\propto 1/\sqrt{V}$ , 这里  $V$  正比于体系尺度. 如在表面反应中  $V$  是一类正比于反应空间尺度(粒子表面活性吸附点 adsorption site)的参量. 因此, 对于像活性有机体<sup>[2]</sup>或者纳米尺度晶体

表面催化反应<sup>[3]</sup>这类小尺度系统, 参与反应的分子数很少, 内噪声就变得非常重要. 人们已经发现, 在非均相催化反应体系中存在大量的非线性动力学行为, 如反应速率振荡(reaction rate oscillation, RRO)和化学波(chemical wave). 这类反应包括铂(Pt)单晶表面和钯(Pd)粒子表面上的一氧化碳(CO)氧化反应. 那么, 内噪声如何影响纳米粒子表面反应的动力学行为就是一个非常有趣的问题.

实际上, 纳米尺度金属粒子表面非均相催化反应的动力学问题已经被广泛研究<sup>[4~8]</sup>. 然而几乎所有研究都集中在量子效应上. 人们普遍认为, 原子结构和电子性质是纳米粒子表面反应奇异动力学行为的

2004-11-10 收稿, 2005-01-07 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20203017, 20433050)

\*\* 联系人. E-mail: hzhjlj@ustc.edu.cn, hxin@ustc.edu.cn

SCIENCE IN CHINA Ser. B Chemistry

主要原因. 人们主要研究了直径为 1~100 nm, 尤其是 1~30 nm 的情况, 因为这个尺度范围同时具备大尺度和小尺度的特征, 大到可以形成整体的电子结构, 小到可以呈现与尺度相关的动力学效应<sup>[8]</sup>.

近来, 内噪声对单晶表面和纳米尺度粒子表面催化反应的影响引起越来越多的关注<sup>[9-16]</sup>. 人们发现在 Pt 单晶场发射器顶端(field emitter tip)CO 催化氧化反应中, 内噪声可以诱导活性与非活性状态之间的转变<sup>[9]</sup>; 在低指数 Pt 单晶表面 CO 表面反应中, 当表面元胞尺度很小时, 内噪声对于动力学行为起着根本性的作用<sup>[10]</sup>; 在 Pt(111)表面氢氧化化的自组织研究中, 必须用考虑内噪声的介观随机模型才能解释实验结果<sup>[11]</sup>; 蒙特卡洛(Monte Carlo, MC)模拟研究发现, 内噪声对催化金属表面 CO 氧化的动力学产生重要影响. 当尺度很小时, 平均场理论就不再适用<sup>[12]</sup>. 实验<sup>[13]</sup>和理论<sup>[14,15]</sup>研究表明, 在 Pd 粒子表面 CO 催化氧化反应中, 4 和 10 nm 的振荡行为有很大区别, 这是系统非线性和内噪声共同作用的结果. 最新的实验证明, 催化粒子表面覆盖度涨落会显著地改变 CO 催化氧化的宏观动力学行为. 随着粒子尺度的减小, 双稳(bi-stability)区消失<sup>[16]</sup>. 大量研究结果表明, 在纳米粒子表面的催化反应中, 内噪声起到至关重要的作用, 呈现明显的尺度效应.

本文运用建立在修正 Sales, Turner 和 Maple(STM model)模型<sup>[17]</sup>基础上的介观随机模型<sup>[15]</sup>, 报道内噪声对纳米尺度 Pd 粒子表面 CO 氧化反应的一个奇特效应. 我们主要研究内噪声如何影响 RRO. 有趣的是, 我们发现在合适的噪声强度下 RRO 经过一个极

大值, 这反映了“内噪声随机共振”(INSR)的存在. 它揭示适当的内噪声有利于 RRO. 我们还证明, 这类现象对外界参数(如 CO 偏压)具有稳定性(robust). 由于内噪声强度是通过改变体系尺度表示的, 因此 INSR 也反映了一类“体系尺度共振”(system size resonance, SSR).

## 1 模型

本文所用模型是纳米尺度 Pd 粒子表面一氧化碳氧化反应随机模型. 反应遵循 Langmuir-Hinshelwood (LH) 机制, 包括 CO 和氧(O)的吸附, CO 的脱附, 表面吸附 CO 与表面吸附 O 之间的反应, 表面吸附 O 向亚表面(subsurface)的扩散, 以及表面吸附 CO 与亚表面吸附氧(O\*)之间的反应. 粒子的动力学状态可以用表面吸附 CO 分子、O 原子和亚表面上的吸附 O\* 原子数目表示. 体系动力学可用决定粒子数变化的随机生灭过程描述. 表 1 列出了基本反应步骤和反应速率. 其中  $x = N_{CO}/N_S$ ,  $y = N_O/N_S$  和  $z = N_{O^*}/N_S$  代表相应的反应物浓度,  $N_S$  是 Pd 粒子表面的 Pd 原子数,  $N_b$  是粒子中 Pd 原子总数,  $s = N_S/N_b$ . 为简便起见, 假设 Pd 粒子为规则八面体, 因而有关系  $N_S = 6 + 4N_d(N_d - 2)$ ,  $N_b = N_d(2N_d + 1)/3$ , 这里  $N_d = (d/a) + 1$  是 Pd 粒子对角线上的原子数,  $d$  是对角线长度,  $a = 0.389$  nm, 是 Pd 粒子的晶格常数. 例如, 直径为 4 和 10 nm 的 Pd 粒子有:  $N_d = 11$ ,  $N_S = 402$ ,  $N_b = 891$ ,  $s = 0.451$ , 及  $N_d = 27$ ,  $N_S = 2706$ ,  $N_b = 13131$ ,  $s = 0.206$ .

$w = P_{O_2}(P_{O_2} + \delta s P_{CO})^{-1}$  是描写整体氧化(bulk oxidation)度的参数. 选择  $d$  为表示粒子尺度大小的参数.

表 1 纳米尺度 Pd 粒子表面 CO 催化氧化反应随机过程和反应速率<sup>a)</sup>

随机过程	反应速率
$N_{CO} \rightarrow N_{CO} + 1$	$a_1 = k_1 P_{CO} (1 - x - y) N_S$
$N_{CO} \rightarrow N_{CO} - 1$	$a_{-1} = k_{-1} x N_S$
$N_O \rightarrow N_O + 2$	$a_2 = k_2 P_{O_2} (1 - w - z)^2 (1 - x - y)^2 N_S$
$(N_{CO}, N_O) \rightarrow (N_{CO} - 1, N_O - 1)$	$a_3 = k_3 (1 - w)^2 xy N_S$
$(N_O, N_{O^*}) \rightarrow (N_O - 1, N_{O^*} + 1)$	$a_4 = k_4 (1 - w - z) y N_S$
$(N_{O^*}, N_{CO}) \rightarrow (N_{O^*} - 1, N_{CO} - 1)$	$a_5 = k_5 x z N_S$

a) 对于温度 503 K 的参数值为  $k_1 = 300 \text{ s}^{-1} (133.3 \text{ Pa})^{-1}$ ,  $k_{-1} = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 100 (133.3 \text{ Pa})^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 4000 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 0.02 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_5 = 0.019 \text{ s}^{-1}$ ,  $P_{O_2} = 100 (133.3 \text{ Pa})$ ,  $\delta = 450$ . 详细情况见文献<sup>[15]</sup>

在极限条件( $d \rightarrow \infty$ ,  $N_S \rightarrow \infty$ )下, 内噪声可以忽略, 体系动力学满足确定性方程

$$\begin{aligned} dx/dt &= (a_1 - a_{-1} - a_3 - a_5)/N_S, \\ dy/dt &= (a_2 - a_3 - a_4)/N_S, \\ dz/dt &= (a_4 - a_5)/N_S. \end{aligned} \quad (1)$$

然而, 对于直径为几个纳米的催化粒子, 由于一定的内噪声的存在, 确定性方程就不再适用, 应该用反映一定粒子数概率演化的化学主方程描写体系的生灭过程. 对于化学主方程, 虽然还没有一般的程序解析求解, 但可以进行数值模拟. 最近, Gillespie 研究指出, 在一定条件下可以用化学 Langevin 方程(CLE)<sup>[18]</sup>作为化学主方程的近似. 研究表明<sup>[19,20]</sup>, 与随机模拟方法相比, 在描写介观化学体系的随机动力学方面 CLE 是一个有效方法. 按照表 1 中描写的随机过程, 该模型的 CLE 为

$$\begin{aligned} dx/dt &= \frac{1}{N_S} \left[ (a_1 - a_{-1} - a_3 - a_5) + \sqrt{a_1} \xi_1 - \sqrt{a_{-1}} \xi_{-1} - \sqrt{a_3} \xi_3 - \sqrt{a_5} \xi_5 \right], \\ dy/dt &= \frac{1}{N_S} \left[ (a_2 - a_3 - a_4) + \sqrt{a_2} \xi_2 - \sqrt{a_3} \xi_3 - \sqrt{a_4} \xi_4 \right], \\ dz/dt &= \frac{1}{N_S} \left[ (a_4 - a_5) + \sqrt{a_4} \xi_4 - \sqrt{a_5} \xi_5 \right], \end{aligned} \quad (2)$$

其中,  $\xi_i(t)$  ( $i = \pm 1, 2, 3, 4, 5$ )是 Gauss 白噪声, 满足  $\langle \xi_i(t) \rangle = 0$  和  $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t-t')$ . 需要指出, 反应速率  $a_i$  正比于  $N_S$ , 因而方程中的内噪声项  $\propto 1/\sqrt{N_S}$ . 方程(2)的动力学性质通过  $N_S$  和  $w$  与粒子尺度  $d$  相关. 下面将通过粒子尺度  $d$  研究内噪声对体系的影响.

## 2 结果与讨论

我们用标准程序<sup>[21]</sup>对方程(2)进行数值积分, 时间步长取 0.0001. 我们发现体系反应速率的随机振荡范围比确定性方程(1)的振荡范围要大. 如, 方程(2)在 4 和 10 nm 的振荡范围分别是 1.5  $P_{CO}$  - 6.5 (133.3 Pa)和 2.1  $P_{CO}$  - 5 (133.3 Pa), 而确定性方程相应的振荡范围为 3.4  $P_{CO}$  - 5.4 (133.3 Pa)和 2.8  $P_{CO}$  - 4.6 (133.3 Pa), 如图 1 所示. 正如文献[13, 14]所指出, 在确定性体系不存在振荡时, 内噪声可以诱导随机

振荡从而使振荡区变大. 为研究内噪声的影响, 先保持  $P_{CO} = 4$  (133.3 Pa), 取尺度  $d$  为控制变量. 其他参数数值见表 1.

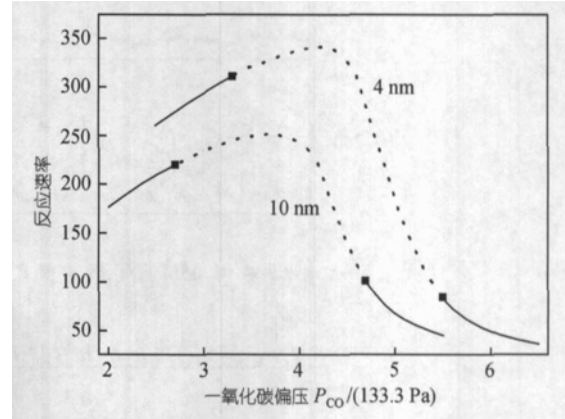


图 1 确定性体系(1)4 和 10 nm 粒子上的反应速率. 点线表示振荡区. Hopf 分岔点(方块点) 分别为 4 nm:  $h_1 = 3.3, h_2 = 5.5$  和 10 nm:  $h_1 = 2.7$  和  $h_2 = 4.7$

计算发现, 方程(2)的随机振荡不同于随机噪声, 在功率谱上表现为有明显的峰出现. 不同于确定性模型, 对随机体系(2)不可能通过稳定性分析得到明确的关于  $d$  的分岔图, 只能通过功率谱峰确定随机振荡是否存在. 据此我们发现, 随机振荡只存在于  $3 < d < 17$  nm, 如果尺度  $< 3$  nm, 内噪声强度变得很大, 以至于掩盖了振荡信息; 但当尺度  $> 17$  nm 时, 内噪声强度又很小, 不可能激发出随机振荡. 因此可以推断, 可能存在一个中间大小的内噪声强度使得随机振荡相对强度最佳. 为证明这一点, 在图 2 中给出了  $d = 4, 9, 15$  nm 的 RRO 时间序列. 相应的功率谱密度(PSD)与频率(frequency)的关系示于图 3. 可见  $d = 9$  nm 对应的峰最窄最高, 表明随机振荡信号最强(功率谱曲线由最近邻 49 点平均得到. 取 16384 个数据点, 时间间隔 0.6 s, 采用 Welch 窗口函数<sup>[22]</sup>). 通常, 随机振荡信号相对于随机噪声的强度可以用信噪比(signal-to-noise ratio, SNR)衡量, 而有效信噪比(effective SNR, ESNR)<sup>[19, 20]</sup>是更科学的方法. 这里用 ESNR 计算随机振荡的相对强度. 图 4 给出了  $P_{CO} = 4$  (133.3 Pa)时 ESNR 随粒子尺度的变化 (实心圆点), 可以清楚地看到  $d \sim 9$  nm 时有一个极值, 表明 INSR 的出现. 为了证明 CLE 方法的有效性, 我们还用 Poisson 近似算法(PA)<sup>[23]</sup>对 3~15 nm 作了数值模拟, 并对很小

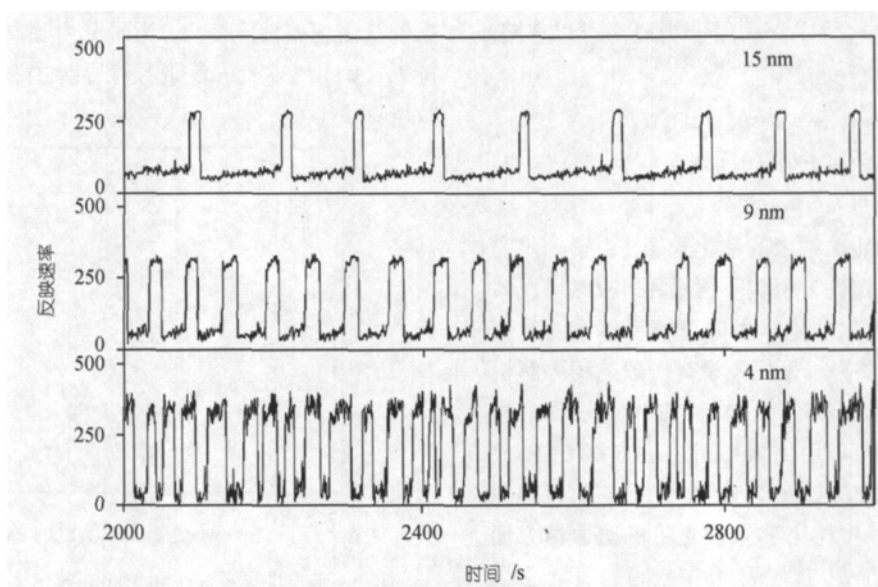


图 2 随机反应速率振荡

压强为  $P_{\text{CO}} = 4$  (133.3 Pa), 粒子尺度为  $d = 4, 9$  和  $15$  nm

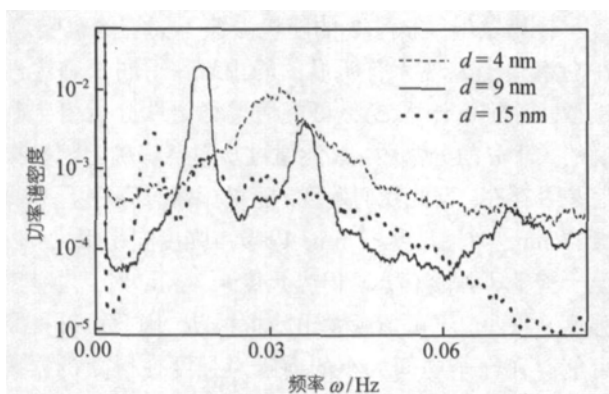


图 3 相应于图 2 中时间序列的功率谱  
当  $d = 9$  nm 时功率谱峰最明显

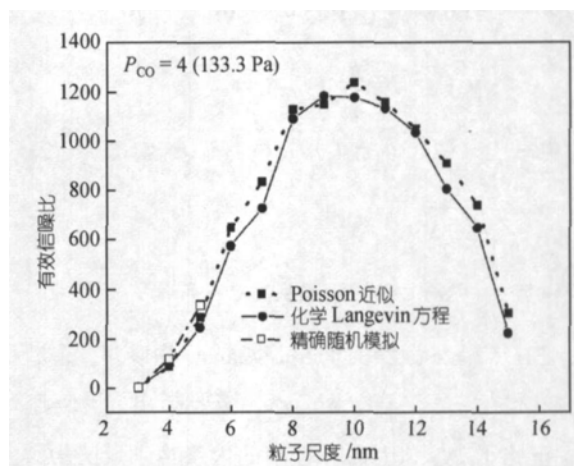


图 4 压强为  $P_{\text{CO}} = 4$  (133.3 Pa) 时 ESNR 随粒子尺度的变化  
三种计算方法得到的结果分别表示为: CLE (实心圆点), PA (实心方块), SSA (空心方块,  $d = 3 \sim 5$  nm). 3 种计算结果定性一致. ESNR 在  $d \sim 9$  nm 时经过极大值

尺度  $3 \sim 5$  nm 作了精确随机模拟 (SSA)<sup>[24]</sup>, 结果示于图 4. 可见 3 种方法计算的结果定性一致, 充分证明 CLE 方法对该模型十分有效. 为检验这种现象在不同压强条件下是否存在, 我们又用 CLE 方法对不同  $P_{\text{CO}}$  作了计算, 结果示于图 5. 可以看到,  $P_{\text{CO}}$  从 3 (133.3 Pa) 到 5.5 (133.3 Pa), 随着粒子尺度的变化, ESNR 都经过一个极大值, 表明不同  $P_{\text{CO}}$  条件下都存在 INSR. 有趣的是, 随着  $P_{\text{CO}}$  的增大出现 ESNR 极大值时的粒子尺度趋于减小, 而在 4 (133.3 Pa) 时 ESNR 最大值比其他压强下的值大得多. 这个结果说明, 在适当的粒子尺度和 CO 偏压条件下随机振荡相对强度

最大. 以前的研究认为, 由于整个粒子还原态正比于参数  $s$ , 因此粒子尺度越小反应活性就越强. 但我们的结果表明, 从 ESNR 角度看, 中间尺度大小的粒子具有更有效的反应速率振荡. 正如上所述, 迄今已有很多有关表面催化反应动力学的尺度效应研究<sup>[4~8]</sup>, 其中一个最有趣的现象是, 随着纳米粒子尺度的变化, 转换速率 (turnover rate, TOR) 经过一个极大值.

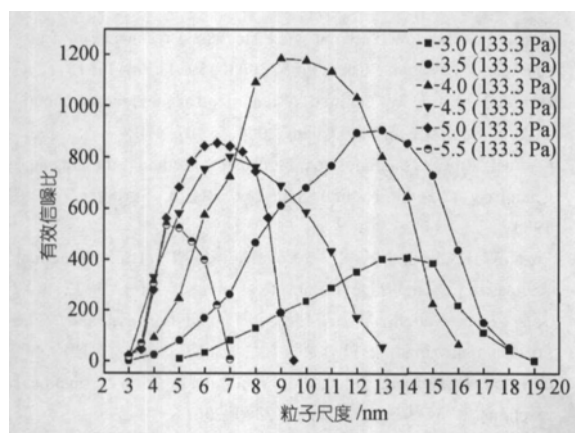


图 5 不同  $P_{\text{CO}}$  条件下 ESNR 随粒子尺度的变化  
内噪声随机共振的尺度与  $P_{\text{CO}}$  的大小有关。不同  $P_{\text{CO}}$  下最大 ESNR 的值有很大差别

我们的研究证明, 随着粒子尺度变化 RRO 经过一个极大值。显然, 这与以前的结果不完全相同, 但它们可能存在某些内在联系(如在催化活性与振荡波形的关系方面)。需要指出, 不同于以前研究得出的反应活性在大粒子尺度时主要受主平面影响、在小粒子尺度时主要由电子因素决定的机制, 本文得到的结果产生于内噪声与体系非线性的相互作用。

内噪声随机共振现象证明了内噪声在小尺度动力体系中的重要作用, 它揭示一种非线性机制, 即在一定条件下纳米粒子表面催化反应体系不再抵制内噪声, 而是可以通过调节内噪声强度大小利用内噪声加强反应振荡。内噪声随机共振反映的尺度效应与量子尺度效应有所不同。对于很小粒子尺度(3~4 nm), 由于电子结构的显著变化对反应动力学产生了显著的影响, 量子效应起主要作用<sup>[8]</sup>。然而, 粒子尺度效应还发生在其他较大尺度范围<sup>[8]</sup>。在这些范围内, 量子效应不够明显, 而统计涨落(内噪声)则可能起着主导作用。内噪声随机共振现象恰恰揭示了此尺度范围粒子表面统计涨落对催化反应动力学的积极作用。这也进一步表明, 在不同的尺度范围, 量子效应和统计涨落效应可能各自发挥着不同的重要作用。

类似于以上内噪声随机共振的有趣现象还有, 在神经元中, 当轴突(axon)离子通道密度达到合适大小时, 自发作用势就表现出最佳的时间精确性<sup>[25]</sup>; 在细胞钙振荡方面, 当释放通道簇(cluster)的尺度大小

合适时, 钙振荡信号过程将表现最强的敏感性<sup>[26]</sup>。这些结果都证明, 内噪声随机共振可能是介观化学和生物体系的普遍特征。

### 3 结论

本文在介观随机模型的基础上, 运用化学 Langevin 方程和随机模拟方法研究了内噪声对纳米尺度 Pd 粒子表面 CO 氧化反应的影响。我们发现, 随着内噪声强度的变化, 随机反应速率振荡相对强度经过一个极大值, 证明了内噪声随机共振的产生。对于不同的 CO 偏压得到了类似的现象, 表明体系对外界参数变化的稳定性。这个结果表明, 最佳的内噪声有利于纳米粒子表面 CO 氧化反应的反应速率振荡。这一结果意味着内噪声在纳米粒子表面反应中具有普遍的重要性。

### 参 考 文 献

- 1 Gammaitoni L, Hanggi P, Jung P, et al. Stochastic resonance. *Rev Mod Phys*, 1998, 70(1): 223~287
- 2 Elowitz M B, Levine A J, Siggia E D, et al. Stochastic gene expression in a single cell. *Science*, 2002, 297: 1183~1186
- 3 Visart de Bocarme T, Kruse N. Kinetic instabilities during the NOx reduction with hydrogen on Pt crystals studied with field emission on the nanoscale. *Chaos*, 2002, 12: 118~130
- 4 Bond G C. Supported metal catalysts: some unsolved problems. *Chem Soc Rev*, 1991, 20: 441~447
- 5 Goodman D W. Model Studies in Catalysis Using Surface Science Probes. *Chem Rev*, 1995, 95: 523~536
- 6 Bukhtiyarov V I, Slinko M G. Metallic Nanosystems in Catalysis. *Russ Chem Rev*, 2001, 70: 147~159
- 7 Henry C R. Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters. *Appl Surf Sci*, 2000, 164: 252~259
- 8 Zhdanov V P, Kasemo B. Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles. *Surf Sci Rep*, 2000, 39: 29~104
- 9 Suchorski Yu, Beben J, James E W, et al. Fluctuation-induced transition in a bistable surface reaction: Catalytic CO oxidation on a Pt field emitter tip. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 1907~1910
- 10 Reichert C, Starke J, Eiswirth M. Stochastic model of CO oxidation on platinum surfaces and deterministic limit. *J Chem Phys*, 2001, 115: 4829~4837
- 11 Sachs C, Hildebrand M, Volkening S. Spatiotemporal self-organization in a surface reaction: From the atomic to the mesoscopic scale. *Science*, 2001, 293: 1635~1638
- 12 Zhdanov V P. Oscillations in catalytic reactions on the nm scale. *Catal Lett*, 2000, 69: 21~25

- 13 Slin'ko M M, Ukharskii A A, Peskov N V, et al. Chaos and synchronisation in heterogeneous catalytic systems: CO oxidation over Pd zeolite catalysts. *Catal Today*, 2001, 70: 341~357
- 14 Peskov N V, Slinko M M, Jaeger N I. Stochastic model of reaction rate oscillations in the CO oxidation on nm-sized palladium particles. *J Chem Phys*, 2002, 116: 2098~2106
- 15 Jaeger N J, Peskov N V, Slinko M M. Analysis and simulation of the dynamics of catalyzed model reaction: CO oxidation on zeolite supported palladium. *Kinetics and Catalysis*, 2003, 44: 183~197
- 16 Johaneck V, Laurin M, Grant A W, et al. Fluctuations and bistabilities on catalyst nanoparticles. *Science*, 2004, 304: 1639~1644
- 17 Sales B C, Turner J E, Maple M B. Oscillatory model of CO oxidation involving subsurface oxygen atoms. *Surf Sci*, 1982, 114: 381~392
- 18 Gillespie D T. The chemical Langevin equation. *J Chem Phys*, 2000, 113: 297~306
- 19 Hou Z H, Xin H W. Internal noise stochastic resonance in a circadian clock system. *J Chem Phys*, 2003, 119: 11508~11512
- 20 Hou Z. H, Xin H W. Optimal system size for mesoscopic chemical oscillation. *Chem Phys Chem*, 2004, 5: 407~410
- 21 Gardiner C W. *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, Berlin: Springer-Verlag, 1983
- 22 Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, et al. *Numerical Recipes in C*, Cambridge: Cambridge University Press, 1992
- 23 Solari H G, Natiello M A. Stochastic population dynamics: The Poisson approximation. *Phys Rev E*, 2003, 67: 031918(1-12)
- 24 Gillespie D T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *J Phys Chem*, 1977, 81: 2340~2361
- 25 White J A, Rubinstein J T, Kay A R. Channel noise in neurons. *Trends in Neurosci*, 2000, 23: 131~137
- 26 Shuai J W, Jung P. Optimal intracellular calcium signaling. *Phys Rev Lett*, 2002, 88 : 068102(1-4)