

分形结构对 CO催化氧化 非线性动力学行为影响的理论研究*

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 在平均场近似下建立了包含分形上反常扩散在内的理论模型,描述了典型单分子-双分子反应: $\text{CO} + \text{O}$ 的非线性动力学规律,并着重考察了分形结构对振荡行为以及非平衡相变的影响。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减小,甚至消失;同时,在相同的反应条件下,对二维规则表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变的类型:分维数降低,相变可由一级变为二级;而在低温下,分形结构对相变规律的影响作用并不十分显著,即只能改变相变发生的位置,不足以改变相变类型。

关键词 非线性动力学行为 分形结构 一氧化碳催化氧化 化学振荡 非平衡相变

1 引言

一氧化碳的催化氧化反应,作为非均相反应中典型的双分子-单分子反应(DM)模型,在最近20多年,得到了广泛、深入地研究^[1-4]。这不仅是因为它有环境保护方面的应用背景,更令人感兴趣的是即使在单晶表面、低压、等温的单纯条件下,该体系仍可以观测到复杂的非线性动力学行为,比如:化学振荡、化学波、化学湍流、化学混沌,甚至超混沌等^[2-6],因此,该体系成为研究非均相化学反应体系中,非线性现象的理想模型。

研究 CO 催化氧化的理论模型首先是由 Krisher Eiwirth 和 Ertl 提出的三变量常微分方程模型(ODEs)^[7,8],描述吸附态的 CO 和 O 的表面覆盖度的变化以及由 CO 吸附而诱导的相变规律。该模型能够成功地解释双稳态和化学振荡等现象,也曾被采用研究周期驱动下体系的动力学行为^[9,10]。在较高的温度下,该模型能够与时间序列的实验结果很好地吻合;在较低的温度下,各种各样的空间自组织行为起主导作用,这时,为描述空间的不均匀性,需在上述模型中引入因 CO 扩散而引起的局部耦合作用,从而采用偏微分方程描述(PDEs)。偏微分方程所表达的反应-扩散方程,可以描述双稳态区的反应波,可激发区的脉冲波和涡旋波,振荡区的圆形花纹、螺旋波、孤波以及相边界迁移波等,并且在可激发区或振荡区出现的花纹可以破碎发展为湍流^[11-17]。以上关于时空自组织的理论以及相应的实验方面的工作都

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, E-mail: lfy@dh.chp.ustc.edu.cn

收稿日期: 1997-11-19

是在规则表面进行的, 没有考虑表面结构的复杂性。

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。本文将研究分形结构对 CO 的催化氧化动力学行为的影响。

由于分形结构上的反常扩散, 使得在分形结构上进行的与扩散有关的化学反应, 可能表现出许多新的特征, 包括对反应的选择性、反应速率以及反应的动力学行为的影响。Mai 及其他研究小组利用随机模拟或元胞自动机方法^[18-21], 开展了一系列的工作, 模拟 CO 在 Serpinski 垫片或 DLA 等各种分形表面上的 CO 催化氧化反应, 研究由反应区到“中毒”区的非平衡相变类型、位置以及反应窗口的变化, 认为规则结构上存在的一级非平衡相变在分形体上变为二级。我们曾利用“对近似”下的平均场理论方法研究 D-M 模型以及 D-D 模型的非平衡相变特征, 发现能够和计算机实验的结果十分吻合。但这些对非平衡相变的研究都只考虑了反应物分子的吸附规律, 因未涉及表层原子的结构相变, 都只有单稳态解, 不可能有振荡等复杂动力学行为, 因而在解释 CO 催化氧化的动力学行为时受到限制。

本文的特点在于把两方面结合起来, 研究结构的复杂性对体系的双稳态、化学振荡和非平衡相变等非线性动力学行为的影响。方法是利用“分形”描述结构复杂性, 在 CO 催化氧化的模型中引入分形结构上的受限扩散规律, 然后, 利用关于动力系统稳定性的分析方法, 研究体系所表现出的各种非线性动力学行为, 进而考察分形结构的作用。

2 反应模型

我们以 Krisher, Eiswirth 和 Ertl 提出的三变量常微分方程模型为基础, 引入扩散效应。

CO 的催化氧化反应遵循 Langmuir-Hinshelwood (LH) 机制: 即反应发生在吸附态的 CO 和吸附态的 O 之间, 反应速率通常是根据质量作用定律, 表达为与 CO 的表面覆盖度 u 和 O 的表面覆盖度 v 的乘积成正比的形式 (方程 (1) 中第 3 项和方程 (2) 中第 2 项)。其次, 吸附规律是: CO 的化学吸附需要一个活性位, 而氧的吸附和解离需要两个活性位; 若一个活性位被 O 占据, 它不影响 CO 的进一步吸附和反应, 反过来, 若被 CO 占据, 则氧不能在此吸附, 表达为方程 (1)、(2) 的首项。第三, 清洁的 Pt (110) 表面以 κ 相稳定存在, 在吸附了 CO 之后, 可以诱导向 λ 相的转变, 在两种不同的表面结构上, CO 和 O₂ 的粘滞几率不同, 用 w 表示 κ 相所占的比例, 则相变规律可用方程 (3) 描述, 该相变提供了一种负反馈机制 (若 CO 的表面覆盖度增加, 诱导到 λ 相的相变加剧, 而 κ 相更有利于氧的吸附, 从而消耗 CO, 使其覆盖度下降), 使体系振荡^[7,10]。另外, 在较高温度下, 一般只考虑 CO 的脱附, 而忽略 O 的脱离效应, 因为 CO 的吸附强度小于 O, 并且 CO 的脱附是一级过程, 而 O 是二级。因此,

$$u = k_a P_{\text{CO}} S_{\text{CO}} [1 - (u/v_s)] - k_2 u - k_3 uv - D_{\text{eff}} \quad (1)$$

$$v = k_v P_{\text{O}_2} S_{\text{O}_2} [1 - (u/v_s) - (v/v_s)]^2 - k_3 uv - D_{\text{eff}} \quad (2)$$

$$w = \begin{cases} k_2 w; & u \leq u_1 \\ k_5 (E_{ri} u^i - w); & u_1 < u < u_2 \\ k_5 (1 - w); & u \geq u_2 \end{cases} \quad (3)$$

其中, u_s 和 v_s 是 CO 和 O 的饱和覆盖度, k_2 , k_5 和 k_5 分别是脱附系数、反应速率常数和相变系数, 它们都与温度有关, 可通过 Arrhenius 公式表示; S_1 和 S_2 分别是 CO 和 O 的粘滞系数, 取 $S_1 = 1$, $S_2 = 0.6w + 0.4(1 - w)$, 关于该模型 (无 D_{eff} 项) 的细节见文献^[7,8].

方程 (1)、(2) 的末项: D_{eff} 代表“有效扩散”。由于 CO 的吸附态与表面的结合较弱, 因此可以在近邻活性位之间迁移, 即 CO 的局部扩散运动。扩散运动的效果有两种, 一是只改变吸附态的空间分布, 不引起反应; 二是扩散能够引起反应, 消耗吸附态的 CO 和 O, 这里只关心后者, 并称之为“有效扩散”。

扩散运动可以用网格上的随机行走表述。单粒子的“一步”随机行走, 定义为从当前格点到近邻格点的迁移, 它发生化学反应的几率是下列几率的乘积: 首先在表面上选中一个吸附态的 CO, 几率是 u , 若它是能够扩散的粒子, 则当前位置 (设为 A) 的 4 个最近邻中不能全部是 CO 的占据态, 几率是 $(1 - u^4)$, 若 A 处的粒子能够扩散, 要求 A 的 4 个最近邻中至少有一个近邻是空位 (设为 B), 若 A 到 B 的迁移能引起反应, 要求 B 的近邻除 A 点外的其余 3 个近邻中不能全部无吸附态的 O, 几率 $[1 - (1 - v)^3]$, 所以一步随机行走引起反应的几率是:

$$P_1 = u(1 - u^4)[1 - (1 - v)^3] \quad (4)$$

扩散运动引起反应的几率, 还取决于随行走经历的格点数 N , 即 $D_{\text{eff}} \propto NP_1$, 而 N 与表面结构密切相关, 对于二维规则平面, 显然有 $N \propto r^2$, 其中 r 为行走的直线距离, 而在分形上行走相同的直线距离所经历的格点数目 $N' \propto r^{d_w}$, 其中 d_w 是随机行走分维数, 它用来表示分形结构的动力学特性, 而分形结构的维数是 d_f , 表征分形的静态性质, 二者在数值上相差不大, 在欧氏空间相等: $d_w = d_f = d$, 这里我们忽略二者的差异, 近似用表示 d_f 表示。考虑分形结构和规则平面的差别, 对 N 和 N' 取对数后比较, 易得到 $N' \sim e^{d_f r^2}$ 。考虑温度 T 对扩散的影响, 并表达为 Arrhenius 形式, 则

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp(-X_0 / RT) e^{d_f r^2} u(1 - u^4)[1 - (1 - v)^3] \quad (5)$$

这里, X_0 表示 CO 吸附态在表面迁移的势垒, 取与反应能垒相当。为了简单, 将单步迁移诱导的反应几率 (4) 式展开,

$$P_1 = 3(uv - uv^2 + \frac{1}{3}uv^3 + o(u^5v))$$

其中, 首项可与方程 (1)、(2) 中的反应项归并, 可见, 由覆盖度乘积 uv 所表示的反应项包括吸附诱发的反应和扩散诱发的反应两种; 关键项是第二项, 其乘各项很小可忽略, 所以 (5) 式近似为

$$D_{\text{eff}} = D(T, d_f)(uv + uv^2) \quad (6)$$

考虑到吸附态的 CO 和吸附态的 O 之间的强反关联 (如果近邻, 立即反应), 表面不存在 CO-O 对, 所以稳态下, 覆盖度 u 和 v 之间并不独立, 由方程 (2) 和 (6) 式, 易得

$$v = \frac{v_s}{2a} (-b - \sqrt{b^2 - 4ac}) \quad (7)$$

其中, $a = 1 + \frac{Duv_s^2}{K_v S_v P_v}$; $b = \left[2 \left(1 - \frac{u}{u_s} \right) + \frac{(k_{3+} + D) uv_s}{K_v S_v P_v} \right]$; $c = \left(1 - \frac{u}{u_s} \right)^2$.

将 (7) 式代入方程 (1) 后, 三变量 ODEs 模型实际上只有两个独立变量 u 和 w , 因此, 它的动力学行为可以出现单稳态、双稳态或化学振荡; 当然要描述 CO 催化氧化过程中的混沌运动, 至少还需要 1 个独立变量, 这是至今仍未解决的难题^[22], 我们近来通过该体系的外界驱动, 得到一种混沌运动^[10], 具有与实验类比的倍周期分叉现象^[5].

3 分形结构对化学荡以及非平衡相变的影响

为获得上述模型的动力学行为的全貌, 可对方程 (1) ~ (3) 的平衡点进行稳定性分析.

平衡点 (不动点) P_0 处, $u = 0, v = 0, w = 0$ 令 $u = h(u, v(u, w)); w = g(u, w)$, 在平衡点 P_0 的附近, 线性化方程 (1) ~ (3), 易得其特征方程为:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial h}{\partial u} \right)_{P_0} - \lambda & \left(\frac{\partial h}{\partial w} \right)_{P_0} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial u} \right)_{P_0} & \left(\frac{\partial g}{\partial w} \right)_{P_0} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

特征方程的解为实数或复数分别对应 P_0 是结点或焦点两种类型, 稳定性可根据解的符号判定. 如果体系只有一个不稳定点, 那么很可能存在一个包围它的稳定的极限环, 与体系的振荡行为对应.

方程 (1) ~ (3) 的动力学行为可从平衡解曲线上 (图 1) 提出. 这是一个有有折叠的“S”形曲线, $ABCDEF$ 各段通过稳定性分析得知. 沿 P_0 下降低方向, 在 P_c 处发生 Hopf 分叉, 出现 3 个平衡解; 到达 P_b 时发生鞍结点碰撞, 又回到单平衡解. “S” 曲线的上半枝 (AB 段) 对应 CO 的高占据状态, 而下半枝 (CDEF 段) 是 CO 的低占据状态. 两段之间的转化对应于体系的一种有趣的非平衡相变, 类比于传统的热力学相变, 可区分为一级和二级.

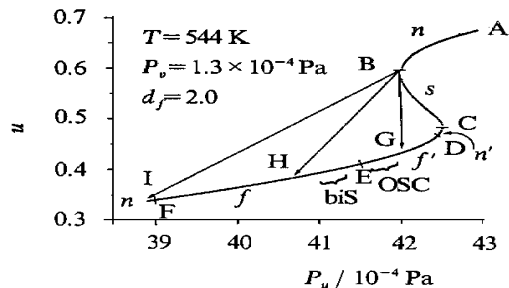


图 1 方程 (1) ~ (3) 的平衡解曲线

n 稳定结点, s 鞍点, n' 不稳定结点, f' 不稳定焦点, f 稳定焦点, G 为 B 的投影, BH BI 低温下的投影, EG 振荡区 OSC , EH (或 EI) 体系的双稳态 biS

体系所表现的宏观动力学行为, 取决于“S”性曲线的折叠程度, 而折叠程度是受分形结构的维数和温度控制的 (见图 2 图 3). $T = 544K, d_f = 2.0$ 时, P_b 向 P_0 的投影落入 DE 段 G 点, 这时如果 $P_c \in (P_e, P_c)$ 区间, 体系则表现为化学振荡 OSC ; 若 $P_u < P_e$ 或 $P_u < P_b$ 时, 体系的长期行为表现为单稳态, 只是暂态行为有所不同. 在振荡区 EG 段, 随 P_0 的增加极限环加大, 振荡周期增加, 到 G 点时, 极限环突然破裂, 体系跃迁到 CO 的高占据态, 所以在

Fig. 1 Fixed point solution of Eq. (1) ~ (3). Stable node n , saddle s , unstable node n' , unstable focus f' , and stable focus f . Point G is projection of point B . vector BH or BI stands for projection of point B at lower temperature, segment EG is for oscillatory regime, and EH/EI for bistability.

G点发生的非平衡相变属一极跳跃性相变。

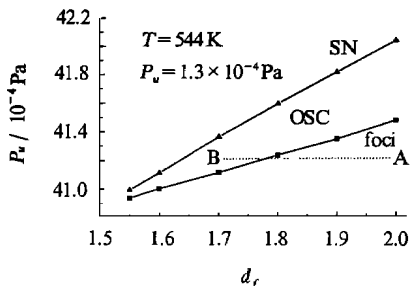


图2 分形维数对振荡区的影响

中间为振荡区 OSC, 其余为单稳态区, 左侧线是焦点 foci 失稳进入振荡区, 右侧是经历鞍结点碰撞 sn 而进入振荡区。

Fig. 2 Oscillatory regime controlled by fractal dimension OSC for oscillation, the other regimes are single stable states. The square line to OSC by overbalance of foci, and the up-triangle line by collision of saddle and node.

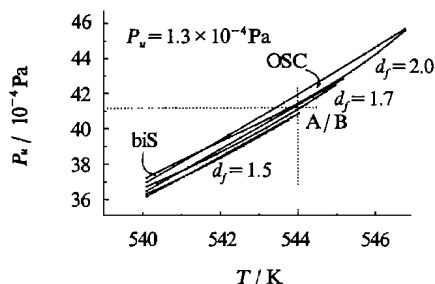


图3 不同分形的振荡穿口 $P_v \sim T$ 上的投影

OSC 振荡窗口, biS 双稳态, 交叉点 A/B 对应 $T = 544$ K, $P_v = 41.2 \times 10^{-4}$ Pa, 与图 A 和 B 点位置相同。

Fig. 3 Oscillatory area on plot $P_v \sim T$, under different fractal dimension

OSC oscillation, biS bistability. The cross point A/B, corresponding to A & B in Fig. 2, under $T = 544$ K $P_v = 41.2 \times 10^{-4}$ Pa.

随着 d_f 的降低, 第一个特征是, 振荡区间和一级相变点的益明显左移, 振荡区间变窄 (图 2), 在二维规则平面上不出现振荡的区域, 可以出现分形诱导的振荡, 如图 2 中 A 点和 B 点, 或图 3 中的交叉点 A 或 B; 第二, d_f 的降低使图 1 中的 BCDE 段收缩, 我们发现当 d_f 降至 1.5 时 (图 2), 最终收缩成一点, 这时体系的振荡行为消失。随 CO 分压的增加, CO 的覆盖度可持续的从低占据态过渡到高占据态, 因此, 这时的非平衡相变变成二级, 所以说分形结构不但可以改变体系的非线性动力学行为, 控制振荡区的宽度和位置, 还能够改变非平衡相变的类型。

当温度降低时 ($T < 540$ K), P_B 的投影可以落入 EF 段 H 点, 甚至 F 以外 I 点 (参见图 1 中的 BH 和 BI 箭头, 示意在较低温度下向横轴的投影), 此时 $P_v \in (P_H, P_E)$, 或 $P_v \in (P_I, P_E)$, 将出现双稳态 biS; $P_v \in (P_E, P_C)$ 区间, 虽存在 3 个平衡点, 但只有 CO 的高占据态是稳定的, 所以宏观动力学行为是单稳态。在 H 点 (或 I 点) 发生的非平衡相变属一级相变, 并有类似于传统热力学相变的两相共存区。在这种情形下, 分形结构的影响并不显著, 只是使非平衡相变的相变点左移, 但对相变的类型没有影响。

4 结 语

控制非均相化学反应的非线性动力学行为的途径可分为两类: 反应参数控制 (压力、温度等) 和结构控制 (反应表面或界面的复杂性, 甚至人为缺陷、预置斑图^[4]等) 通常被采用的是前者, 而对后者的研究和应用起步较晚, 目前尚处于理论阶段, 本文借助 CO 催化氧化的表面反应模型, 从理论上分析这两类控制因素对体系的非线性动力学行为的影响。① 这里所考虑的分形结构因素是通过“有效扩散”引入, 有效扩散表达成吸附粒子的随机行走和湮灭, 在

分维数不同的分形结构上, 这种行走有不同的迁移几率, 它对应于扩散系数, 即分形维数越小, 扩散受限越严重, 扩散系数越小 ② 本文着重考察了分形结构对非线性动力学行为的影响, 包括化学振荡和非平衡相变, 分形维数可以控制振荡区的大小和位置, 取消或诱发振荡; 分形对非平衡相变的影响在不同温度下所起的作用不同, 在高温下能够改变相变的位置和相变的类型; 在低温下分形结构的作用不显著 ③ 本文所采用的模型是常微分方程形式, 认为空间相对均匀, 这种情形对较高温度的 CO 催化氧化反应是成立的, 实际上, 实验所观测到的化学振荡也正是发生在这样的条件下, 所以本文采用的常微分方程形式, 在平均场近似下考虑吸附、脱附、反应、扩散以及相变过程是适用的; 当空间自组织现象起主导作用时, 平均场方法对全局将不再适用, 应改用偏微分方程描述

参 考 文 献

- [1] Razon L F, Schmitz R A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1986, **28**: 89
- [2] Stephen K Scott. *Chemical Chaos*, Clarendon Press, Oxford, 1991
- [3] Eiswirth M. in *Chaos in Chemistry and Biochemistry*, Ed. Field R J, Gyorgyi L Eds; World Scientific, Singapore, 1993
- [4] Imbihl R, Ertl G. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 697
- [5] Kiswirth M, Krischer K, Ertl G. *Surf. Sci.*, 1988, **202**: 565
- [6] Kiswirth M, Kruehl T M, Ertl G, Schneider F W. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **193**: 9977
- [7] Kiswirth M, Eiswirth M, Ertl G. *Surf. Sci.*, 1991, **251**: 900
- [8] Kiswirth M, Krischer K, Ertl G. *Appl. Phys.*, 1990, **A51**: 79
- [9] Kiswirth M, Eiswirth M, Ertl G. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 307
- [10] Yang Lifa (杨灵法), Hou Zhonghuai (侯中怀), Xin Houwen (辛厚文), *Chinese J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **10**
- [11] Ertl G. *Science*, 1991, **254**: 1750
- [12] Bar M, Falcke M, Zulicke C, Engel H, Eiswirth M, Ertl G. *Surf. Sci.*, 1992, **269/270**: 471
- [13] Bar M, Eiswirth M, Rotermund H H, Ertl G. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**: 945
- [14] Bar M, Falcke M, Eiswirth M. *Physica A*, 1992, **188**: 78
- [15] Nettesheim S, Von Oertzen A, Rotermund H H, Ertl G. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 9977
- [16] Falcke M, Engel H. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**: 6255
- [17] Bar M, Gottschalk N, Hildebrand M, Eiswirth M. *Physica A*, 1995, **213**: 173
- [18] Mai J, Casties A, Von Niessen W. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **211**: 197; 1992, **196**: 358
- [19] Mai J, Kuzovkov V N, Von Niessen W. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**: 6073, 8522
- [20] Tretyakov A Yu, Takayasu H. *Phys. Rev.*, 1991, **A44**: 8388
- [21] Alano E V. *Phys. Lett.* 1992, **A168**: 55
- [22] Khrustova N, Vesser G, Mikhailov A, Imbihl R. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **5**: 3564

A Theoretical Study of Nonlinear Dynamics of CO Catalytic Oxidation on Fractal Surface*

Yang Lingfa Hou Zhonghui Xin Houwen**

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

Abstract A theoretical model was proposed under mean-field approximation, specially including abnormal diffusion on fractal surface, to describe behavior of nonlinear dynamics in a typical dimer-monomer model: $\text{CO} + \text{O}_2$. The Oscillatory behavior and kinetic phase transition were studied intensively. (1) As decreasing of fractal dimension, the oscillatory regimes shift to lower CO pressure, shrink, and vanish finally. A kind of fractal-induced oscillation, resulted from limited diffusion, found. (2) At higher temperature, fractal structure controls not only nonlinear dynamics behaviors but also kinetic phase transition from high-covered state to low-covered state of CO. Lower dimension structure may drive the transition from the first order to second one. But this situation does not appear at low temperature, where fractal control only moves the critical point, but it is not enough to change the transition order.

Keywords Nonlinear dynamics Fractal structure Catalytic oxidation of CO Chemical oscillation Kinetic phase transition

* Project supported by the National Natural Science Foundation of china.

** To whom correspondence should be addressed.