

非恒温 CO 表面催化氧化体系双随机共振

龚玉兵, 徐 舫, 徐 强, 柳盛典

(鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

摘要 当考虑化学反应热、热传导和热辐射的影响时, Pt(110)/CO + O₂ 表面催化氧化体系温度出现时空变化. 以衬底温度为控制参数, 通过计算机模拟, 研究了衬底温度噪声对该非恒温表面反应体系振荡动力学行为的影响. 研究发现, 温度噪声可以诱导体系双随机共振现象, 而且增大衬底温度可以使体系共振行为由双随机共振变为单随机共振. 这表明体系可以利用温度噪声加强其反应振荡, 并对其具有双重选择性, 人们可以通过改变衬底温度大小来控制体系的共振行为.

关键词 Pt(110)/CO + O₂ 反应体系; 化学热现象; 双随机共振

中图分类号 O643.12

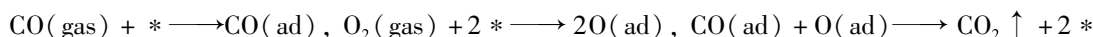
文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)05-0944-04

长期以来, 表面催化反应体系由于呈现出丰富的非线性化学现象而受到广泛关注^[1]. 对于 CO 表面催化氧化体系的表面催化反应已进行了大量的实验和理论研究^[1~9]. 随着随机共振(SR)理论的广泛应用, 由环境涨落和内涨落导致的表面催化反应体系中的 SR 行为已引起了研究者的很大兴趣, 并发现有外信号 SR^[10,11]、无外信号 SR(或内信号 SR, 即 ISSR)^[12] 和内噪声 SR(INSR)^[13,14]; 噪声除白噪声外还可以是色噪声^[15]. 以往的理论研究认为体系是恒温的, 而实际反应体系中不仅存在反应热, 而且还存在催化剂与周围环境和衬底(Support)间的热交换. 尤其对于非常薄的催化剂晶片, 这种热交换非常重要. 由于热现象的影响, 反应体系中出现了非空间均匀、非恒定的温度场. 人们已在 Pt(110) 单晶表面上进行的 CO 催化氧化实验中观察到热机械化学(Thermo-mechano-chemical)时空振荡现象, 其中包括体系温度的时空振荡^[16]. 为了研究此振荡, Cisternas 等^[17] 在已有模型^[18] 的基础上建立了一个包含反应热、热传导和热辐射的总(Lumped)模型, 并作了理论分析和数值模拟, 得到与实验一致的结果. 在这个模型中, 体系温度与其它变量相互耦合, 影响着体系的反应振荡行为. 当其它参数固定时, 衬底温度(Support temperature, ST)的变化决定了体系反应状态, 因此被选作控制参数. 由于实验中 ST 由功率可调的加热灯(Heating lamp)维持^[17], 因而由电压不稳定等因素导致的涨落(噪声)不可避免. 有关温度噪声对该体系振荡动力学行为的影响尚未见报道. 本文在上述模型基础上研究发现, ST 噪声可以诱导稳定体系振荡, 并出现双随机共振(Stochastic bi-resonance, SBR)现象; 随着 ST 增大而远离振荡区, SBR 信噪比(SNR)明显减小, 并出现由 SBR 到 SR 的转变. 这表明, 在一定条件下, ST 噪声会改变体系的振荡动力学行为, 并加强反应振荡; 体系 SR 行为会随 ST 的变化而改变.

1 模 型

按照 Langmuir-Hinshelwood(LH)反应机制, 在铂单晶表面上的 CO 催化氧化反应的步骤如下:



式中, “*”代表空位, CO(ad) 和 O(ad) 表示吸附态. 考虑衬底与催化剂及催化剂与环境之间的热传导和热辐射, 以及吸附、脱附和反应热的影响, 并忽略温度场的空间非均匀性, 则反应速率方程和热平衡方程为

$$\dot{u} = k_u P_u S_u [1 - (u/u_s)^3] - k_{\text{des}}(T)u - k_r(T)uv \quad (1)$$

收稿日期: 2006-06-22.

基金项目: 鲁东大学科研基金(批准号: 23140301)资助.

联系人简介: 龚玉兵(1963年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事复杂体系非线性动力学研究. E-mail: gongyubing@ustc.edu

$$\dot{v} = k_v P_v S_v(w) [1 - (u/u_s) - (v/v_s)]^2 - k_r(T)uv \quad (2)$$

$$\dot{w} = \begin{cases} -k_{ph}(T)W, & u \leq 0.2 \\ k_{ph}(T) \left(\sum_{i=0}^3 r_i u^i - w \right), & 0.2 < u < 0.5, \\ k_{ph}(T)(1-w), & u \geq 0.5 \end{cases} \quad (3)$$

$$\dot{T} = - (c_1/A)(T - T_{sup}) - (c_2/h)(T^4 - T_{env}^4) + \frac{c_3}{h} \{ 38P_u k_u S_u [1 - (u/u_s)^3] + 54P_v k_v S_v(w) [1 - (u/u_s) - (v/v_s)]^2 - 38k_{des}(T)u - 24.37k_r(T)uv \} \quad (4)$$

式中, u , v 和 w 分别代表 CO, O 和反应表面 1×1 相的覆盖度, T 为体系温度. u_s 和 v_s 分别是 CO 和 O 的饱和覆盖度. k_u 和 k_v 分别为它们的吸附系数, k_{des} , k_r 和 k_{ph} 分别为 CO 的脱附系数、CO 与 O 的反应速率系数和相变系数, 与温度有关并遵循 Arrhenius 定律. S_u 和 S_v 是附着系数, 取 $S_u = 1$, $S_v = S_{v1}W + S_{v2}(1-w)$, S_{v1} , S_{v2} 分别为 O_2 在 1×1 和 1×2 相的附着系数. P_u 和 P_v 是 CO 和 O_2 气体的偏压. T_{sup} 和 T_{env} 分别为衬底温度和环境温度. A 为铂片面积, h 为厚度. $c_1 = 4.66592 \text{ cm}^2/\text{s}$, $c_2 = 1.0166 \times 10^{-14} \text{ cm}/(\text{s} \cdot \text{K}^3)$, $c_3 = 5.4742 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{K}/\text{kJ}$ 是与热现象有关的参数. 有关模型(1)~(4)及参数的详细信息参见文献[17,18]. 有关参数值列于表1.

Table 1 Parameter values used in the model $\{k_i = k_i^0 \exp[-E_i/(RT)]\}$

Parameter	Value	Parameter	Value
Adsorption	$k_u = 3.315 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ $k_v = 5.858 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Reaction rate	$k_r^0 = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $E_r = 42 \text{ kJ/mol}$
Desorption	$k_{des}^0 = 2 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $E_{des} = 159.6 \text{ kJ/mol}$	Phase transition	$k_{ph}^0 = 100 \text{ s}^{-1}$, $E_{ph} = 29.4 \text{ kJ/mol}$
Sticking coefficients	CO: $S_u = 1$ O_2 : $S_{v1} = 0.6$, $S_{v2} = 0.4$	Phase transition coefficients	$r_3 = -1/0.0135$, $r_2 = -1.05r_3$, $r_1 = 0.3r_3$, $r_0 = -0.026r_3$
Saturation coverage	$u_s = 1$, $v_s = 0.8$	Platinum(110) plate radius	$R = 0.2 \text{ cm}$
Partial pressure	$p_u = 3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ $p_v = 6.77 \times 10^{-5} \text{ Pa}$	Platinum(110) plate area	$A = \pi R^2$
		Platinum(110) plate thickness	$h = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}$
		Temperature	$T_{env} = 300 \text{ K}$

2 结果与讨论

取 ST 为控制参数, ST 涨落可以用噪声调制实现:

$$T_{sup} = T_{sup0} [1 + \lambda \xi(t)] \quad (5)$$

式中, $\xi(t)$ 表示噪声, 满足关系 $\langle \xi_i(t) \rangle = 0$, $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t-t')$, λ 为噪声强度. T_{sup0} 是 ST 初始值. 为研究噪声的影响, 取 T_{sup0} 值使体系处于定态并靠近振荡区. 取不同强度的噪声对体系(1)~(5)进行数值模拟. 取覆盖度(或温度、反应速率)的振荡时间序列计算功率谱密度(PSD)和信噪比(SNR)(SNR的定义方法见文献[13]). 模拟采用显示 Euler 法, 时间步长取 $\Delta t = 0.01 \text{ s}$.

图1是确定体系(1)~(4)的分岔情况. 当 $T_{sup} > 540.33 \text{ K}$ 或 $T_{sup} < 538.7 \text{ K}$ 时, 体系处于稳定态; 当 $538.7 \text{ K} < T_{sup} < 540.33 \text{ K}$ 时, 体系处于振荡态. 取 $T_{sup0} = 540.35 \text{ K}$ 使体系处于稳定态. 当在 ST 上加入强度很小的噪声时, 体系出现振荡; 随着噪声强度的增大, 振幅、频率和振荡规整度均随之改变. 图2给出6个不同噪声强度下的振荡. 由图2可见, 强度非常小($10^{-5} \sim 10^{-4}$)的噪声, 即能诱导出小振幅振荡, 强度 $\sim 10^{-3}$ 的噪声即能激发大振幅振荡. 这说明该反应体系对 ST 噪声非常敏感. 不同强度噪声诱导的振荡信号强度具有明显区别. 当噪声强度很小时, 信号强度很弱[图2(A)和(D)],

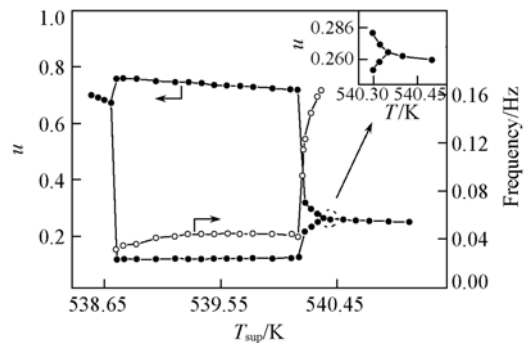


Fig. 1 Bifurcation diagram of CO coverage u for deterministic kinetics

The solid circles represent the oscillation amplitude and the empty circles represent the frequency. The inset enlarges the bifurcation portion.

而噪声强度太大, 又破坏了振荡信号[图 2(C)和(F)]. 只有强度适中的噪声诱导振荡的周期性最好、信号最强[图 2(B)和(E)].

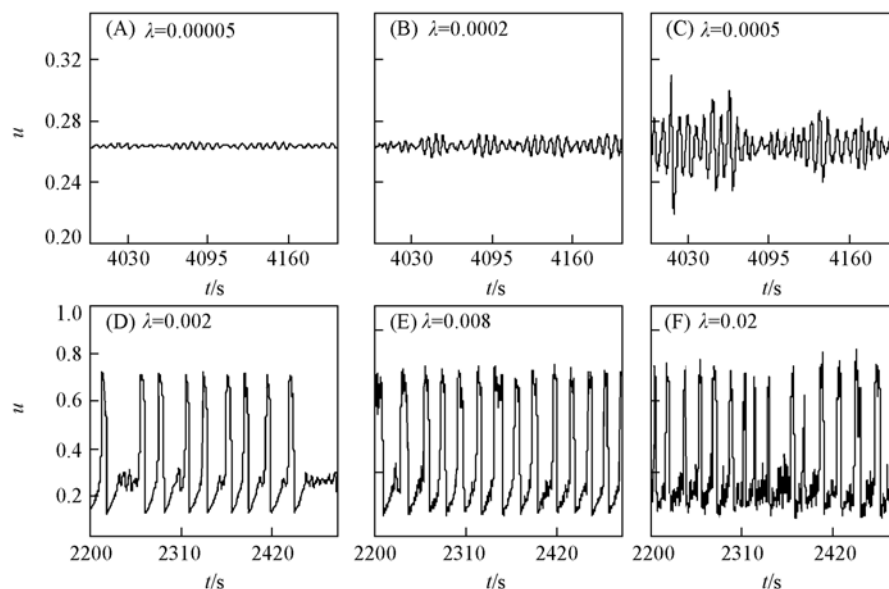


Fig. 2 Oscillations of CO coverage for six different λ values of noise intensity

The performances of oscillations for $\lambda = 0.0002$ and 0.008 are better than the other two, respectively.

图 3 和图 4 分别给出了 PSD 和 SNR. 可见, 当噪声强度增大到 $\lambda = 0.0002$ 和 $\lambda = 0.008$ 时, PSD 峰最明显, SNR 最大. 这表明出现了双随机共振 (SBR). SBR 的出现与确定性体系 (1) ~ (4) 存在“Carnard”型分岔特征有关^[17, 19]. 由于该体系存在大、小振幅两种形式的振荡, 而不同强度的噪声可以诱导体系进入不同的振荡区, 因此在每个振荡区, 当信号与噪声控制的时间尺度相匹配时便发生 SR, 这

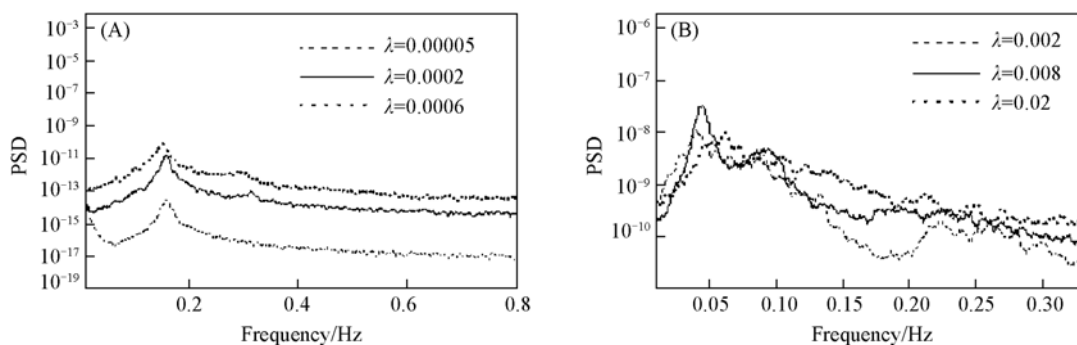


Fig. 3 Power spectra density (PSD) for small (A) and large (B) amplitude oscillations

The peaks for $\lambda = 0.0002$ and 0.008 are sharper than the other two, respectively.

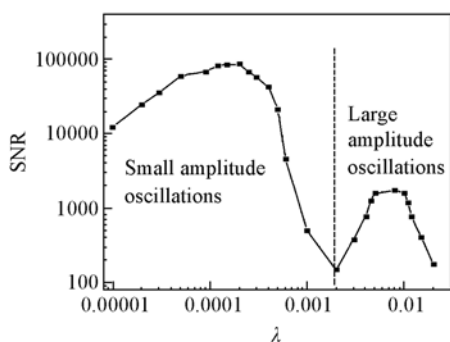


Fig. 4 Variation of SNR of the CO coverage with noise intensity

The maximal values of SNR appear respectively at $\lambda = 0.0002$ and 0.008 , indicating the occurrence of SBR.

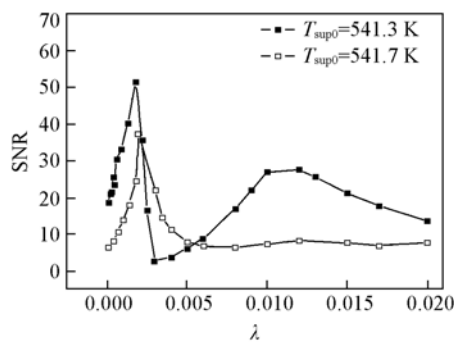


Fig. 5 Evolution of SR with support temperature $T_{\text{sup}0}$

The SBR (solid square) evolves to the single SR (empty square) with the increase of $T_{\text{sup}0}$.

样就产生了 SBR. 表明温度噪声可以多次加强反应振荡信号, 这有助于对微弱振荡信号的检测.

计算还发现, 随着 ST 的增大, SNR 明显减小, 至 541.3 K 时 SNR 已经变得很小, 在约 541.7 K 时大振幅振荡的 SNR 极大值消失, 体系出现由 SBR 到单 SR 的转变(图 5). 这表明, 噪声的影响随 ST 增大而明显减弱, 而且 ST 变化可以改变 SR 的行为. 因此, 可以通过改变 ST 与分岔点的距离来调控体系 SR 行为. 这一现象在钙振荡体系中也观察到^[20].

参 考 文 献

- [1] Imbihl R. , Ertl G. . Chem. Rev. [J], 1995, **95**(3): 697—733
- [2] Overtzen A. , Mikhailov A. S. , Rotemund H. H. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**(25): 4966—4981
- [3] Reichert C. , Starke J. , Eiswirth M. . J. Chem. Phys. [J], 2001, **115**(10): 4829—4838
- [4] Pollmann M. , Bertram M. , Rotemund H. H. . Chem. Phys. Lett. [J], 2001, **346**(1/2): 123—128
- [5] Kim M. , Bertram M. , Pollmann M. , *et al.* . Science[J], 2001, **292**(5520): 1357—1360
- [6] Rotemund H. H. , Pollmann M. , Kevrekidis I. G. . Chaos[J], 2002, **12**(1): 157—163
- [7] Bertram M. , Beta C. , Pollmann M. , *et al.* . Phys. Rev. E[J], 2003, **67**: 036207-1—11
- [8] Beta C. , Moula M. G. , Mikhailov A. S. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J], 2004, **93**: 188302-1—4
- [9] Bonnefont A. , Varela H. , Krischer K. . J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**(8): 3408—3415
- [10] Yang L. F. , Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Chem. Phys. [J], 1998, **109**(5): 2002—2005
- [11] Yang L. F. , Hou Z. H. , Zhou B. J. . J. Chem. Phys. [J], 1998, **109**(15): 6456—6459
- [12] Yang L. F. , Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Chem. Phys. [J], 1999, **110**(7): 3591—3595
- [13] Gong Y. B. , Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**(46): 17796—17799
- [14] Gong Y. B. , Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Phys. Chem. A[J], 2005, **109**(12): 2741—2745
- [15] GONG Yu-Bing(龚玉兵), HOU Zhong-Huai(侯中怀), XIN Hou-Wen(辛厚文). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(12): 2331—2335
- [16] Rotemund H. H. . Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. [J], 1998, **3**(4): 354—362
- [17] Cisternas J. , Holmes P. , Kevrekidis I. G. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2003, **118**(7): 3312—3328
- [18] Krischer K. , Eiswirth M. , Ertl G. . J. Chem. Phys. [J], 1992, **97**(1): 307—319
- [19] Zhao G. , Hou Z. H. , Xin H. W. . J. Phys. Chem. A[J], 2005, **109**(38): 8515—8519
- [20] LI Ya-Ping(李亚平), LI Qian-Shu(李前树). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(1): 147—149

Stochastic Bi-resonance in Non-isothermal CO Surface Catalytic Oxidation System

GONG Yu-Bing*, XU Bo, XU Qiang, LIU Sheng-Dian

(College of Physics & Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract The system of Pt(110)/CO + O₂ involving chemical reaction heat, heat conduction and radiation heat transfer is non-isothermal. Its temperature periodically varies in time and space, and thus affects the oscillatory behavior of the system. Our goal is to investigate the effect of the support temperature(ST) noise on the oscillatory dynamics of the system. Taking support temperature(ST) as the control parameter, we studied, *via* numerical simulation, the effect of ST noise on the dynamic behavior of the non-isothermal surface reaction system. The noise-induced reaction oscillations and stochastic bi-resonance(SBR) are observed, which show that the system can bi-selectively employ the temperature noise to enhance its reaction oscillations. It is also found that the increase of ST can lead to the change of the type of stochastic resonance(SR), namely, the change from the SBR to single SR.

Keywords Pt(110)/CO + O₂ reaction system; Chemical thermal phenomenon; Stochastic bi-resonance

(Ed. : V, I)