

一氧化碳表面催化氧化反应中 canard 突变与内信号随机双共振*

赵 刚 侯中怀 辛厚文**

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要 Canard 突变是普遍存在于可激发体系内的一种复杂时间行为, 其特征表现为极限环振幅与周期在极小的参数范围内急剧变化. 分析了在超临界霍普夫分叉附近 canard 突变的动力学行为及其对噪声的响应特性, 发现并说明了 Pt(110)/CO+O₂ 表面催化氧化反应体系中的内信号随机双共振, 这是一种噪声对不同频率信号的选择性放大作用.

关键词 内信号随机双共振 canard 突变 Pt(110)/CO+O₂ 表面催化氧化反应 可激发体系 零线

Canard 突变是指极限环轨道在一个极小的参数范围内由小振幅振荡跃迁至大振幅的弛豫振荡, 并伴随着周期的指数型增长. 这种现象最初是在 van der Pol 方程中发现的^[1], 后来在化学^[2]和生物^[3]体系也相继发现了 canard 突变. 一般说来, 这种突变的原因是因为体系内存在多个时间尺度, 可以用奇异摄动方法处理^[4].

随机共振是指噪声和信号同时作用于非线性体系时, 输出的信噪比在某一噪声强度下达到最大^[5]. 在可激发体系, 例如神经元中, 当体系处于可激发位置时, 在持续的噪声扰动下, 在相空间会出现所谓的随机振荡. 研究发现这个随机振荡的谐性也会在某一噪声强度下达到一个极大值^[5,6]. 为了区别于有外

信号的随机共振, 这种现象被称作内信号随机共振或相干共振. 已有实验证明生物利用随机共振机理感受外界微弱信号^[7], 随机共振机理在化学体系也有着广泛的应用前景^[8], 因此随机共振近年来成为研究的热点之一. 近年来关于化学体系中噪声的实验研究多集中在 BZ 反应体系中, 利用流速或光敏物质引入外噪声. 如文献^[9]中, 在反应物流速上外加噪声, 观察到了内信号随机共振现象; 在文献^[10]所研究的 BZ 反应中, 引入光敏催化剂并固定在胶体溶液中, 调节光照强度使整个体系处于可激发状态, 而后使光照强度随机变化, 观察到了噪声支持的波动, 且化学波的传播长度随噪声强度显示出随机共振的特征. 最近在一氧化碳铂单晶表面催化氧化反应的实验中,

2005-02-24 收稿, 2005-05-11 收修改稿

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

** 联系人, E-mail: nclxin@mail.ustc.edu.cn

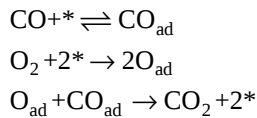
当调节条件使反应体系靠近分岔点时, 观察到了内噪声引发的反应速率跃迁^[11], 提前结束了反应速率双稳区.

本文中我们对一氧化碳催化氧化体系的随机共振进行了系统的模拟研究, 在分岔图上不同区域作了仔细的扫描, 发现 canard 突变的存在使得该体系出现了随机双共振^[12], 即输出(反应速率)的信噪比会出现两个最大值, 分别对应于不同的频率. 这种噪声对不同频率信号的选择性放大作用, 应该普遍存在于具有 s 型零线 (nullcline) 的可激发体系中.

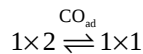
1 模型

1.1 动力学方程

CO 表面催化氧化体系是研究得比较成熟的表面体系^[13], 催化剂 Pt(110) 单晶表面反应速率的振荡机理可以如下表示



其中, * 表示催化剂表面的一个空位, 下标 ad 表示吸附态. 同时, 还存在 CO 吸附诱导的结构相变,



局域的时间动力学行为可以用三变量的常微分方程来描述:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= p_{\text{co}} k_c s_c \left(1 - \frac{u}{u_s}\right)^3 - k_d u - k_t u v, \\ \frac{dv}{dt} &= p_{\text{o}_2} k_o s_o \left(1 - \frac{u}{u_s} - \frac{v}{v_s}\right)^2 - k_t u v, \\ \frac{dw}{dt} &= k_p (h(u) - w). \end{aligned} \quad (1)$$

其中, u 和 v 为 CO 和 O₂ 的覆盖率, w 为表面“1×1”相所占的比例. p_{co} 和 p_{o_2} 分别是 CO 和 O₂ 的分压, O₂ 的吸附系数 $s_o = w \times s_{o1} + (1-w) \times s_{o2}$, s_{o1} 和 s_{o2} 分别为 O 在“1×1”相和“1×2”相上的吸附几率, s_{o1} 大约是 s_{o2} 的 1.5 倍. w 随时间变化的函数 $h(u)$ 是根据试验数据拟和而得出的:

$$h(u) \equiv \begin{cases} 0 & u \leq 0.2, \\ \sum_{i=0}^3 r_i u^i & 0.2 \leq u \leq 0.5, \\ 1 & u > 0.5. \end{cases}$$

$r_3 = -1/0.0135$, $r_2 = -1.05r_3$, $r_1 = 0.3r_3$, $r_0 = -0.026r_3$. 反应速率常数 k_r , k_d , k_p 由 Arrhenius 公式给出: $k_i = k_{i0} \exp[-E_i/RT]$, $i=r, d, p$. 其他的常数列于表 1^[14,15].

我们使用高斯白噪声对控制参量进行扰动, 将方程中的 p_{o_2} 改写成 $(1 + D^* \zeta(t)) \cdot p_{\text{o}_2}$. $\zeta(t)$ 满足 $(\zeta(t)) = 0$ 和 $(\zeta(t)\zeta(t')) = \delta(t-t')$, D 是噪声强度. 也可以将 p_{co} 改写成 $(1 + D^* \zeta(t)) \cdot p_{\text{co}}$, 结果是一样的.

表 1 模型中的常数

CO	吸附系数	$k_c = 3.135 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
	附着系数	$s_c = 1$
	饱和覆盖度	$u_s = 1$
O2	吸附系数	$K_o = 5.858 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
	附着系数	$s_{o1} = 0.6, s_{o2} = 0.4$
	饱和覆盖度	$v_s = 0.8$
常数	反应	$K_r^0 = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
		$E_r = 41.8 \text{ kJ/mol}$
	CO 脱附	$K_d^0 = 2 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$
		$E_d = 158.84 \text{ kJ/mol}$
	相变	$K_p^0 = 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
	气体常数	$E_p = 29.26 \text{ kJ/mol}$
		$R = 8.304 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$

1.2 分岔特征

为了了解体系动力学的全局情况, 我们画出了温度固定在 540 K 时, 以 p_{co} 和 p_{o_2} 为控制参量的分岔图(图 1). 图中 h 标识的封闭区域是振荡区, sn 标识鞍结点分岔, $sniper$ 标识鞍环同宿分岔. 图中左上方是氧覆盖区, 右下方是一氧化碳覆盖区. 我们在图中由虚线箭头所标识的范围内, $p_{\text{co}} = 45.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 而改变 p_{o_2} , 对体系的动力学性质及其对噪声的响应作了仔细的考察.

沿着虚线箭头, 体系首先由稳定焦点失稳而产生稳定极限环. 这之后的动力学行为是很复杂的. 我们作出了在虚线上的分岔图(图 2), 并画出了对应的零线相交情况(图 3). 在计算零线时使用了近似: $\dot{v} = 0$, 将三维的模型约化到了二维. 关于将模型约化到二维的详细过程及讨论在文献^[15]中, 在我们

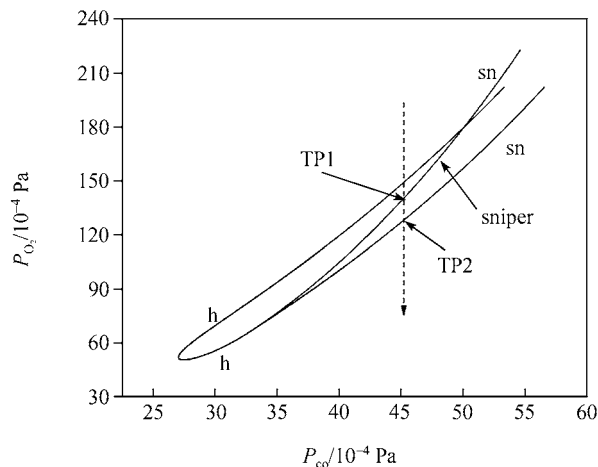


图 1 体系在温度为 540 K 时的分岔图

虚线箭头指示的横坐标为 45.5. TP1 的纵坐标为 142.753, TP2 的纵坐标为 130.006

所考虑的参数范围内, 这是一个很好的近似. 从零线相交的不同情况分析, 可以很容易地了解几种不同的分岔行为. 在图 3 中有两个极值的 s 型曲线是 $\dot{u}=0$ 零线, 另一条与之相交的曲线是 $\dot{w}=0$ 零线. $\dot{w}=0$ 零线的位置和形状不随控制参数而变化; 而 $\dot{u}=0$ 零线随着 p_{O_2} 的减小, 逐渐往上抬. 最低的一条

$\dot{u}=0$ 零线对应着霍普夫分岔, 零线的唯一交点即是不稳定焦点. 随着 $\dot{u}=0$ 零线的逐渐上升, 极大值处与 $\dot{w}=0$ 零线相切, 即对应着鞍环同宿分岔 (TP1). $\dot{u}=0$ 零线继续上升, 出现了 3 个并存交点, 从左至右分别对应着不稳定焦点、鞍点和稳定节点. 最后, $\dot{u}=0$ 零线的不稳定枝与 $\dot{w}=0$ 零线相切, 对应的是鞍结点分岔 (TP2).

在图 2 中值得注意的是, 由超临界霍普夫分岔产生的极限环在经过了一个连续变化的阶段之后, 性质发生了突变: 由小幅振荡突然变为大幅振荡, 周期也存在这种行为. 从零线反映的信息直接看不出这一点, 但零线对分析这种行为是很有用的 (见下文). 这种在极小的参数范围内发生的振幅和周期的急剧上升的行为被称为 canard 突变 (canard explosion)^[16]. 对于存在超临界霍普夫分岔的体系, 若具有 s 型的零线, 例如 Oregonator (俄勒冈振子), FHN 模型, 都存在 canard 突变现象. 为了更清楚的说明这种现象, 我们用 4~5 阶龙格-库塔变步长积分法 (相对误差小于 10^{-3} , 绝对误差小于 10^{-6}) 追踪了体系在相空间的行为.

图 4 是 $(p_{CO}, p_{O_2}) = (45.5, 150.75818725) \times 10^{-4}$ Pa

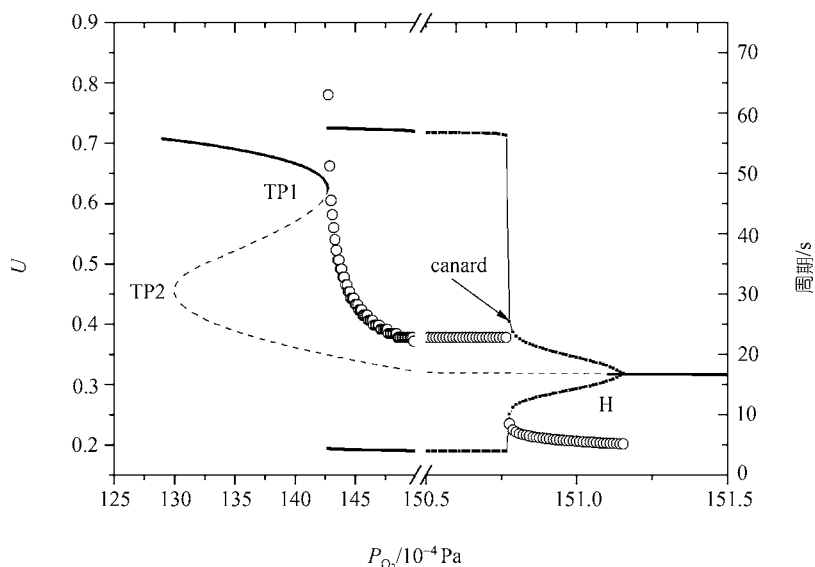


图 2 体系沿着图 1 中的虚线箭头的动力学行为

实线是稳定点, 虚线是不稳定点. 圆圈是极限环的周期, 点线是振荡中的极大值和极小值. 极限环的振幅和周期在极小的参数范围内急剧上升 (canard)

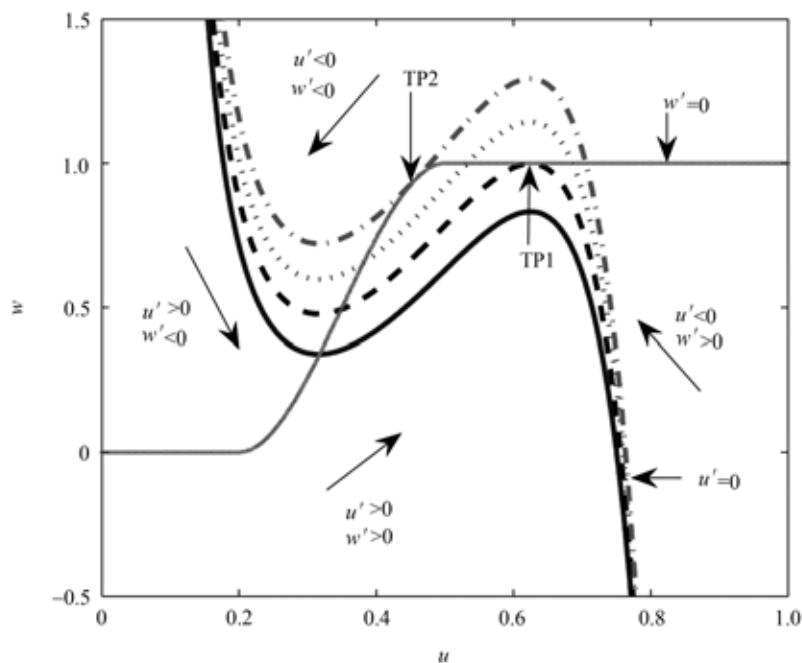


图3 体系沿着图1中的虚线箭头 $\dot{u} = 0$ nullcline 与 $\dot{w} = 0$ nullcline 相交的情况
箭头标识轨迹的方向

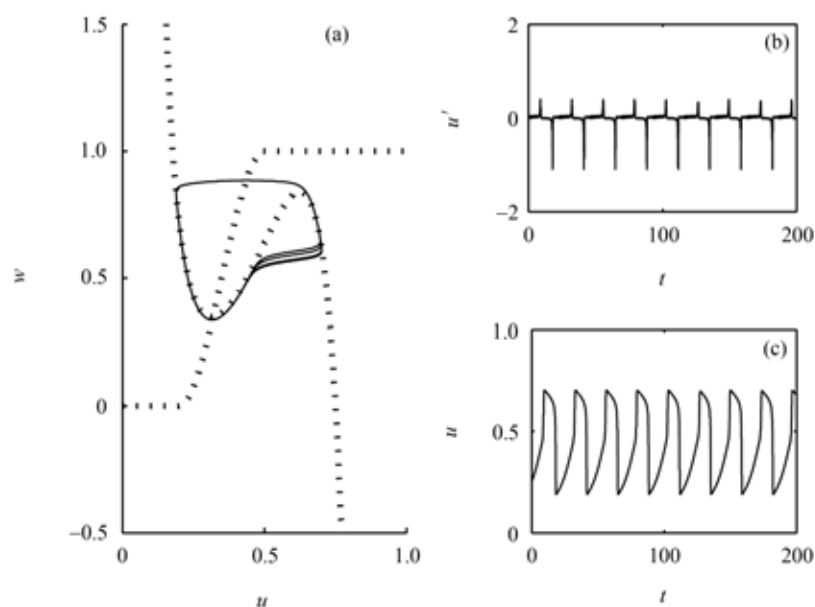


图4 在 canard 突变之后的轨迹(a)、速率(b)和时间序列(c)

时, 在相空间的轨迹(a), u 速率(b)及 u 时间序列(c). 图5是 $(p_{\text{co}}, p_{\text{O}_2}) = (45.5, 150.75819475) \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时, 在相空间的轨迹(a), u 速率(b)及 u 时间序列(c).

在图4和5中, 我们可以看到小振幅小周期振荡对应的相空间的轨迹总是沿着 $\dot{u} = 0$ 零线不稳定枝被吸引到左侧的稳定枝, 再回到不稳定枝, 一个完整的

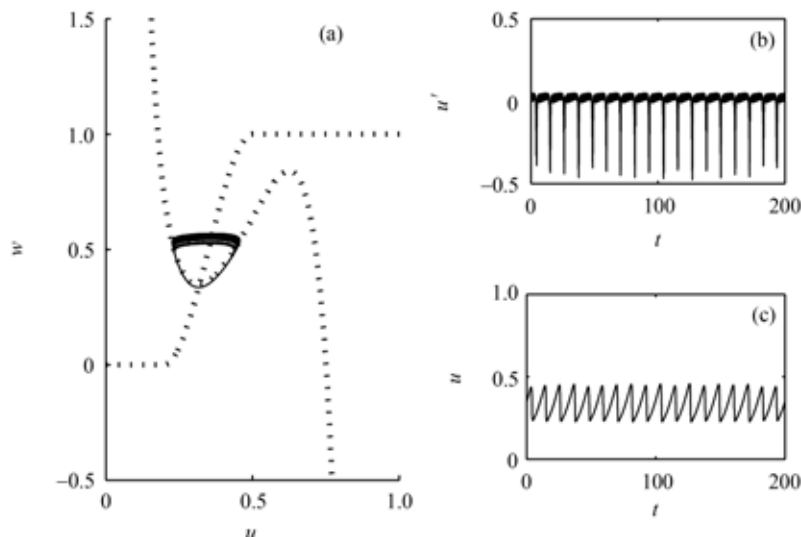


图 5 在 canard 突变之前的轨迹(a)、速率(b)和时间序列(c)

周期可以分解为慢-快-慢的过程. 而大振幅大周期振荡对应的轨迹是沿着 $\dot{u}=0$ 零线不稳定枝被吸引到右侧的稳定枝, 再返回到左侧的稳定枝, 从而完成了一个慢-快-慢-快周期. 沿着 $\dot{u}=0$ 零线的轨迹是慢的, 周期的增长由此引起. 我们使用的误差控制精度不足以在这两个参数的范围之间准确的追踪相空间的轨迹, 轨迹会出现混合模式的振荡, 即在小振幅和大振幅这两种模式之间无规则地不断跃迁. 我们无法判断这种跃迁是由数值模拟中的误差造成的, 还是由于体系本身动力学所致. 这种效应十分类似混沌中的蝴蝶效应. 所以, 在 canard 突变附近存在着轨道不稳定性, 其动力学行为是很复杂的. 这种在一个极小的参数范围内出现的突变, 引入了一种参数敏感性, 很可能会有混沌轨道. 已经有文献报道了 canard 突变在反应扩散方程中引起的混沌轨道^[17].

2 结果和讨论

对体系的动力学有了比较明确的了解之后, 我们接着对动力学如何响应噪声作考察. 因为我们在参数上引入了噪声, 所以我们可以使用固定步长的欧拉显式积分法. 我们取的步长 $dt=0.002$ s, 每隔 50 步作一次记录, 共记录 16384 个点. 从时间序列估算出功率谱密度, 使用我们定义的有效信噪比(effective

signal-to-noise ratio)^[18,19], 可以画出信噪比曲线. 图 6 是我们在虚线上扫描的结果. 整个信噪比曲面随着控制参数的变化表现的行为非常丰富, 先后在稳定焦点区出现双峰、小振幅区出现单峰、大振幅区单调降、鞍环同宿分岔之后出现单峰.

套用相干共振的常规解释^[6], 结合体系特殊的动力学特性, 我们也可以解释图 6. 在噪声的扰动下, 确定性动力学的稳定焦点会变成相空间里的一个随机极限环, 值得注意的是, 在这种情况下任意小的持续噪声都可以诱导出一个随机极限环. 当这个由噪声诱导的随机极限环的特征频率与确定性极限环的频率最接近时, 会出现所谓的相干共振. 然而, 确定性体系随着控制参数的变化出现了振荡的行为的突变, 在相空间里的轨迹不再是跨越不稳定枝而是被吸引到右侧的稳定枝, 从而出现周期和振幅的急剧上升. 对于确定性描述中处在稳定焦点的体系来说, 相空间轨迹的这种变化相当于给噪声的扰动加上了一个阈值: 噪声必须大到使体系能够跨越不稳定流形与稳定流形的分界线, 才能诱导出这种大幅振荡. 于是, 对于随机极限环而言已经是破坏谐性的噪声, 对于可激发性而言, 却激发了大振幅大周期的弛豫振荡, 从而在信噪比曲线上出现两个极大值.

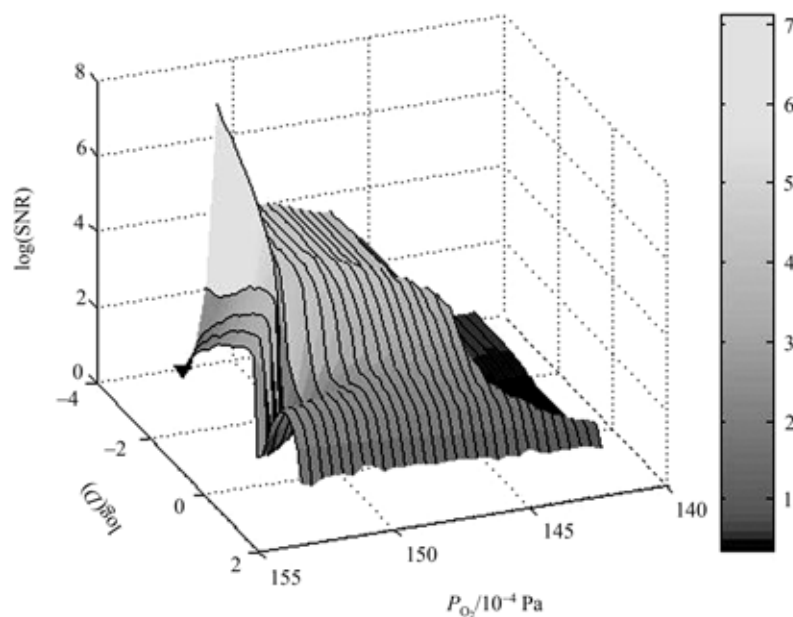


图6 控制参量在虚线箭头上变化时的信噪比曲面

这里暗含了一个假设:小振幅振荡所对应的共振噪声强度远小于大振幅振荡所对应的共振噪声强度.在图6中,鞍环同宿分岔之后出现的共振峰也出现在大噪声区,其对应的噪声强度远大于小振幅振荡的共振噪声强度.因为鞍环同宿分岔之后,确定性体系处于稳定点,噪声激发的振荡是大振幅的弛豫振荡(图2).所以这个假设恰好可以从我们的数值结果中得到验证,但其机理直到现在还不能完整的从数学上理解.

当体系处于小振幅的振荡区,小噪声会破坏确定性的振荡,但大的噪声却可以使体系激发到大振幅的振荡区,所以在小噪声时信噪比单调降低,而在大噪声的位置出现共振峰.体系处于大振幅区时,噪声会破坏确定性的振荡,信噪比曲线会单调下降.当体系处于鞍环同宿分岔之后的区域,噪声可以激发出大振幅的弛豫振荡,所以在大噪声区出现了一个共振峰.至此,我们就完全解释了在图6中不同的噪声响应情况.

从以上讨论得知:噪声表现出的对不同频率的信号的选择性放大作用,是与体系确定性的动力学行为有直接因果关系的.在分岔点或临界点附近,噪

声能诱导出非线性态态跃迁,从而实现丰富的功能.在本文研究的例子中,噪声的大小决定了反应速率振荡的周期和振幅的水平.噪声在现实体系中是不可避免的,当体系处于分岔点或临界点附近,噪声的作用是不可忽略的.非线性化学体系丰富的动力学行为是噪声表现出积极作用的基础,也是可能的化学器件的功能基础.研究噪声与各种动力学行为的作用,将对揭示噪声可能的功能起到推动作用.另外,已有文献报道了对非均相表面催化反应进行周期扰动可以提高反应的选择性和反应速率^[20],这是一个具有重要的现实意义的课题.结合本文的结论,我们认为,噪声也可能在其中有发挥作用的途径.

参 考 文 献

- 1 Benoit E, Callot J L, Diener F, et al. Chasse au canard. Collect Math, 1981, 32: 37~119
- 2 Brøns M, Bar-Eli K. Canard explosion and excitation in a model of the Belousov-Zhabotinsky reaction. J Phys Chem, 1991, 95: 8706~8713 [DOI]
- 3 Kakiuchi N, Tchizawa K. On an explicit duck solution and delay in the Fitzhugh-Nagumo equation. J Diff Eq, 1997, 141: 327~339 [DOI]
- 4 Eckhaus W. Relaxation oscillations including a standard chase on

- French ducks. *Lecture Notes in Math*, 1983, 985: 449~494
- 5 Gammaitoni L, Hanggi P, Jung P, et al. Stochastic resonance. *Rev Mod Phys*, 1998, 70: 223~287 [\[DOI\]](#)
- 6 Linder B, Garcia-Ojalvo J, Neiman A, et al. Effects of noise in excitable systems. *Phys Rep*, 2004, 392: 321~424 [\[DOI\]](#)
- 7 Manjarrez E, Rojas-Piloni J G, Mendez I, et al. Internal stochastic resonance in the coherence between spinal and cortical neuronal ensembles in the cat. *Neurosci Lett*, 2002, 326: 93~96 [\[DOI\]](#)
- 8 辛厚文. 化学体系随机共振现象的理论研究. *化学物理学报*, 2000, 13: 338~405
- 9 Jiang Y J, Zhong S, Xin H W. Experimental observation of internal signal stochastic resonance in the Belsov-Zhabotinsky reaction. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 8521~8523 [\[DOI\]](#)
- 10 Kadar S, Wang J, Showalter K. Noise-supported traveling waves in sub-excitable media. *Nature*, 1998, 391: 770~772 [\[DOI\]](#)
- 11 Suchorski Y, Beben J, James E W, et al. Fluctuation-induced transitions in a bistable surface reaction: catalytic co oxidation on a Pt field emitter tip. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 1907~1910 [\[DOI\]](#)
- 12 Hou Z H, Yang L F, Xin H W. Stochastic bi-resonance without external signal in the CO+O₂ catalytic oxidation reaction system. *J Chem Phys*, 1999, 111: 1592~1594 [\[DOI\]](#)
- 13 Imbihl R, Ertl G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chem Rev*, 1995, 95: 697~733 [\[DOI\]](#)
- 14 Krischer K, Eiswirth M, Ertl G. Oscillatory CO oxidation on Pt(110): Modeling of temporal self-organization. *J Chem Phys*, 1992, 96: 9161~9172 [\[DOI\]](#)
- 15 Moehlis J. Canards in a surface oxidation reaction. *J Nonlinear Sci*, 2002, 12: 319~345 [\[DOI\]](#)
- 16 Bar-Eli K, Brons M. Period lengthening near the end of oscillations in chemical systems. *J Phys Chem*, 1990, 94: 7170~7177 [\[DOI\]](#)
- 17 Brons M, Sturis J. Explosion of limit cycles and chaotic waves in a simple nonlinear chemical system. *Phys Rev E*, 2001, 64: 026209 [\[DOI\]](#)
- 18 Hou Z H, Xin H W. Internal noise stochastic resonance in a circadian clock system. *J Chem Phys*, 2003, 119: 11508~11512 [\[DOI\]](#)
- 19 Hou Z H, Xin H W. Optimal system size for mesoscopic chemical oscillation. *Chem Phys Chem*, 2004, 3: 407~410
- 20 Zhdanov V P. Periodic perturbation of the kinetics of heterogeneous catalytic reactions. *Surf Sci Rep*, 2004, 55: 1~48 [\[DOI\]](#)