

铂族金属氧化过程中的簇发振荡及其诱发机理*

李向红¹⁾²⁾ 毕勤胜^{1)†}

1) (江苏大学理学院, 镇江 212013)

2) (石家庄铁道大学数理系, 石家庄 050043)

(2010年12月7日收到; 2011年5月24日收到修改稿)

铂族金属表面氧化过程是典型的多相催化反应之一, 具有广泛的应用背景及丰富的振荡行为, 因此深入研究铂族金属的氧化中的物理及化学过程具有重要的理论意义及工程应用前景. 通过对铂族金属 CO 的氧化过程中实测数据的回归分析, 建立了不同尺度耦合解析动力学理论模型. 通过对平衡态的稳定性分析, 指出在一定条件下稳态解会由鞍-结同宿轨道分岔导致周期振荡. 当快子系统产生 Hopf 分岔时, 该周期振荡会进一步演化为两尺度耦合的周期簇发振荡, 即 N^k 振荡, 并由加周期分岔使得系统处于激发态的时间显著增加. 在此基础上, 利用分岔理论进一步分析了周期簇发及加周期分岔的产生机理, 揭示了周期簇发中沉寂态和激发态相互转化时的不同分岔模式.

关键词: 铂族金属, 氧化反应, 簇发, 分岔

PACS: 05.45.Ac, 05.45.Pq

1 引言

多相催化反应存在着诸如多种稳态解、张弛振荡等复杂动态行为^[1], 探讨多相催化系统的特征不仅对于确定较为可信的反应机理, 而且对于深入理解反应过程中的物理及化学过程具有重要的理论意义. 作为典型的多相催化反应之一的铂族金属表面氧化过程, 由于其广泛的应用背景及丰富的振荡行为, 一直受到国内外学者的广泛关注, 例如在污染控制、燃料电池制造、汽车尾气的处理及常规的氢气生产过程中, 都需要借助 Pt, Pd, Rh 等金属对 CO 进行催化转炉^[2-4], 因此深入研究铂族金属的氧化过程具有重要的理论意义及工程应用前景.

早在上世纪 70 年代, 基于 Langmuir-Hinshelwood 机理, Chumakov 建立了含有三个基本反应过程的 CO 催化反应能量模型^[5]. 随后 Turner 等首次提出了催化表面的氧化减少机理^[6,7], 该机理合理解释了铂丝表面发生的振荡现象. 根据氧化减少机理, Sales 等人建立了 CO 氧化反应的三变量确定性微分方程组^[8]. 在这些模型的基础上, 人们

发现随着参数的变化, 系统存在着不同的振荡现象, 比如当催化表面诱导吸附发生变化^[9]及金属内层存在氧渗入时^[10], 都存在振荡行为. 近年来, Latkin 等人针对 $\text{CO} + \text{O}_2 / \text{Pt}(100)$ 反应, 建立了 Monte Carlo 模型, 并发现铂族金属表面的反应率存在自激振荡^[11]. Santra 研究了当温度和压力变化时, 单晶体与金属催化剂表面 CO 的吸附与氧化能量的变化情况^[12]. 为了揭示反应介质对金属表面性质的影响, Lashina 等人假设在铂族金属金属表面氧的浓度存在某临界值, 在该临界值处催化反应能力突然加强, 也就是反应活化能发生突变, 并发现了系统的簇发与混沌现象^[13].

铂族金属氧化反应涉及两类反应过程, 也即铂族金属表层的 CO 氧化反应及金属内层的催化反应. 与表层反应不同, 内层反应涉及催化反应的中间物, 其反应速率远远小于表面反应^[13]. 两类反应的耦合构成了快慢两时间尺度系统. 对于不同时间尺度耦合系统, 通常有三种状态, 即沉寂态、激发态和簇发. 沉寂态对应于平衡点和微幅振荡, 激发态则对应于大幅振荡, 而当系统在沉寂态和激发态之间来回变化时, 此时耦合系统处于簇发状

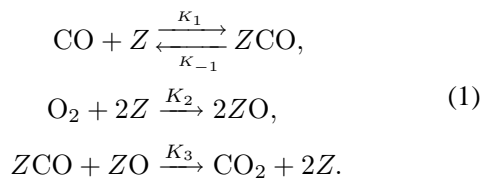
* 国家自然科学基金(批准号:10872080,20976075,10972091)和江苏省高校自然科学基金(批准号:11KJB130001)资助的课题.

† E-mail: qbi@ujs.edu.cn

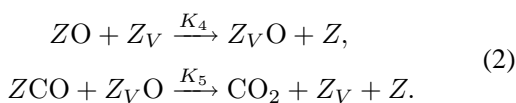
态^[14]. 在簇发振荡时, 存在两种重要的分岔行为, 分别导致系统在沉寂态和激发态之间的变换^[15]. 快慢耦合系统的簇发现象在化学系统^[16]、生化系统^[17]、物理系统^[18]、和神经元系统^[19]已有大量报道.

早期对于快慢耦合系统的研究, 大都是通过引入准静态解来分离快慢系统, 或者通过数值模拟给出其相应的动力学特征^[20]. 随着簇发现象研究的深入, 簇发的产生机理引起了学者的广泛关注. 由于簇发涉及到不同时间尺度的行为, 通过分离快慢子系统, 分别给出快慢系统所对应的各种不同的沉寂态和激发态的形式, 进而分析连接沉寂态和激发态的分岔模式, 从而揭示不同簇发的产生过程^[16,19,21]. 采用这一方法, 陆启韶等人给出了各种神经元模型中的不同簇发及其分岔机理^[22], 韩修静等人给出了受控 Lorenz 系统的 Fold/Fold 及 Fold/Hopf 簇发^[23]. 然而, 目前关于簇发现象的形式大都是基于低维系统, 同时, 簇发中涉及的分岔形式也相对比较简单, 迫切需要在该领域进行更加深入的工作, 以探讨更具有工程背景的高维快慢耦合系统以及由更加复杂的分岔导致的簇发现象.

本文研究的铂族金属 CO 氧化过程存在两类反应, 一类是铂族金属表面的 CO 的氧化反应



另一类是内层的催化行为表示为



整体氧化过程可以用如下无量纲模型描述^[13]:

$$\begin{aligned} x' &= K_1(1-x-y) - K_{-1}x - K_3xy, \\ y' &= 2K_2(1-x-y)^2 - K_3xy, \\ z' &= K_4y(1-z) - K_5xz. \end{aligned} \quad (3)$$

x, y 分别表示吸附于表层的 CO 和 O 的无量纲浓度, z 表示内层 O 的含量. 因为 x, y, z 是浓度, 故有 $x, y, z \geq 0, x + y \leq 1, z \leq 1. K_i, (i = 1, -1, 2, 3, 4, 5)$ 为反应速率常数, 这些常数依赖于

反应温度及气相中相应的分压, 通常可以表示为

$$\begin{aligned} K_1 &= 3.6 \times 10^5 P_{\text{CO}}, \\ K_{-1} &= 10^{13} \times \exp(-E_1/RT), \\ K_2 &= K_{20} P_{\text{O}_2}, \\ K_3 &= 10^{13} \times \exp(-E_3/RT), \end{aligned}$$

其中, R 为气体常数, T 为温度, $P_{\text{O}_2}, P_{\text{CO}}$ 分别表示气相中氧和一氧化碳的分压. E_1, E_3 为反应中的活化能. 活化能 E_3 随 y 变化, E_3 可以表示为光滑函数

$$E_3 = \begin{cases} E_{31}, & y \leq y_c - \delta, \\ \tilde{E}_{32}, & |y - y_c| < \delta, \\ E_{33}, & y \geq y_c + \delta, \end{cases} \quad (4)$$

$y_c = 0.5, \delta = 0.1, E_{31} = 28 \text{ kcal/mol}, E_{33} = 33 \text{ kcal/mol}$ (1 cal=4.41868 J), \tilde{E}_{32} 为实验数据^[24], 且 $\tilde{E}_{32}(y_c - \delta) = E_{31}, \tilde{E}_{32}(y_c + \delta) = E_{33}, \tilde{E}_{32}(y_c) = (E_{31} + E_{33})/2, y_c$ 与 δ 分别表示能量突然增加的中间值与宽度.

此外, 由于内层氧的渗入, 也存在内层氧浓度的临界值, 使得系数 K_{20} 也存在着突然减小的激变行为, 可表示为光滑函数

$$K_{20} = \begin{cases} K_{21}, & z \leq z_c - \delta_1, \\ \tilde{K}_{22}, & |z - z_c| < \delta_1, \\ K_{23}, & z \geq z_c + \delta_1. \end{cases} \quad (5)$$

$z_c = 0.5, \delta_1 = 0.1, K_{21} = 0.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}, K_{23} = 0.11 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ (1 Torr= 1.33322 $\times 10^2$ Pa), \tilde{K}_{22} 也为实验数据^[13], 且 $\tilde{K}_{22}(z_c - \delta_1) = K_{21}, \tilde{K}_{22}(z_c + \delta_1) = K_{23}, \tilde{K}_{22}(z_c) = (K_{21} + K_{23})/2. z_c$ 与 δ_1 分别表示 K_{20} 突然减小的中间值与宽度.

对于铂族金属氧化反应的研究, 虽然已取得了丰富的成果, 然而, 这些工作大都基于实验和数值模拟. 因此迫切需要从理论上解释其不同行为诸如反应的多样性、张弛振荡等的产生机理. 为了进一步解释实验中观察到的复杂行为, 本文通过对实测数据的回归分析, 建立了相应的解析动力学理论模型, 分析了不同稳态解及其存在条件, 考察了其相应的失稳模式, 给出了由不同尺度耦合引起的各种周期簇发现象. 利用分岔理论揭示了周期簇发及加周期现象的产生机理.

2 动力学模型及其简化

Ivanova 等人对 Ir 金属表面 CO 氧化过程进行了相关的实验分析, 发现活化能 E_3 存在随 O 浓度变化突然变化的跳跃现象, 并给出相应的实测数据 [24]. 为了便于开展相关的理论分析, 我们利用线性回归的方法, 发现将活化能 E_3 的变化可以近似用下述分段线性函数来描述:

$$E_3 = \begin{cases} E_{31}, & y \leq y_c - \delta, \\ E_{32}, & |y - y_c| < \delta, \\ E_{33}, & y \geq y_c + \delta, \end{cases} \quad (6)$$

其中 $E_{32} = 25y + 18$ kcal/mol, 如图 1(a) 所示.

同样, 将 K_{20} 突然减小的过程也用线性函数来逼近, 则其解析式如下:

$$K_{20} = \begin{cases} K_{21}, & z \leq z_c - \delta_1, \\ K_{22}, & |z - z_c| < \delta_1, \\ K_{23}, & z \geq z_c + \delta_1, \end{cases} \quad (7)$$

其中 $K_{22} = (-39.5 \times z + 24.8) \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, 如图 1(b) 所示.

值得注意的是, 与表层反应不同的内层反应涉及到催化反应的中间物, 其反应速率 K_4, K_5 远远小于 $K_i, i = -1, 1, 2, 3$, 所以令 $\varepsilon = K_5 \ll 1, \alpha = K_4/K_5$.

则解析动力学模型可表示为

$$x' = K_1(1 - x - y) - K_{-1}x - K_3xy, \quad (8a)$$

$$y' = 2K_2(1 - x - y)^2 - K_3xy, \quad (8b)$$

$$z' = \varepsilon(\alpha y(1 - z) - xz). \quad (8c)$$

从铂族金属氧化过程的数学模型 (8) 可以清楚地发现, 内外层反应中存在着明显的快慢两尺度行为的耦合, 这种两时间尺度耦合反应系统的周期行为通常会呈现出大幅振荡和小幅振荡的组合特征, 通常用 N^k 表示, 其中 N 和 k 分别表示对应于每一周期内大幅振荡和小幅振荡的次数 [15]. 从两尺度系统的动力学性质方面来看. 其中的大幅振荡和小幅振荡被分别称为激发态 (spiking) 和沉寂态 (quiescent state), N^k 振荡被称作周期簇发 (periodic bursting). 在每一簇发行为中存在两类重要的分岔行为, 一类是从沉寂态到激发态的分岔, 而另一类则是由激发态到沉寂态的分岔, 两类分岔

交替出现形成系统在沉寂态和激发态之间来回变换的簇发 [16].

为深入分析铂族金属氧化过程的动力学特征, 本文将应用分岔理论探讨耦合系统 (8) 的复杂动力学行为及其产生机理. 给定参数 $T = 500 \text{ K}, \varepsilon = 0.00003, \alpha = 4.645, P_{\text{O}_2} = 9 \times 10^{-7} \text{ Torr}, E_1 = 35 \text{ kcal/mol}$ [13].

3 分岔分析

铂族金属氧化过程分别由 (8a) 和 (8b) 式组成的快子系统及慢子系统 (8c) 耦合而成. 整个系统的平衡态可以通过令 (8) 式右端分别等于零得到, 而其稳定性则可以通过相应的 Jacobian 矩阵的特征值来决定. 由于系统中的 E_3 与 K_{20} 分别涉及分段线性函数, 导致整个系统分为九个非线性方程组, 故我们对系统进行局部分岔理论分析.

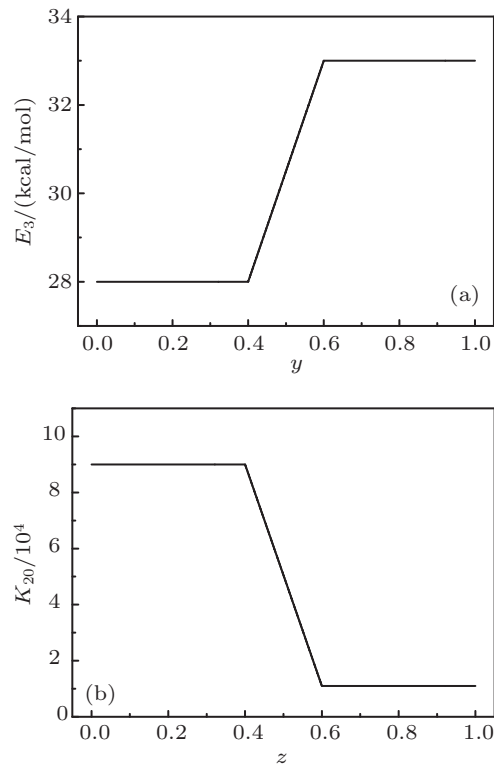


图 1 (a) E_3 与 y 的函数关系; (b) K_{20} 与 z 的函数关系

3.1 Fold 分岔分析

当 $0 < y < 0.4, 0 < x < 1$ 时系统可分为:
 $0 < z < 0.4$ 时, 系统为

$$x' = f_1(x, y, z)$$

$$=K_1(1-x-y) - 0.00504x - 5.78xy, \quad (9a)$$

$$y' = f_2(x, y, z)$$

$$=0.162(1-x-y)^2 - 5.78xy, \quad (9b)$$

$$z' = f_3(x, y, z)$$

$$=0.00003(4.645y(1-z) - xz). \quad (9c)$$

0.4 < z < 0.6 时, 系统为

$$x' = f_1(x, y, z)$$

$$=K_1(1-x-y) - 0.00504x - 5.78xy, \quad (10a)$$

$$y' = f_2(x, y, z)$$

$$=(-0.711z + 0.4464)(1-x-y)^2 - 5.78xy, \quad (10b)$$

$$z' = f_3(x, y, z)$$

$$=0.00003(4.645y(1-z) - xz). \quad (10c)$$

0.6 < z < 1 时, 系统为

$$x' = f_1(x, y, z)$$

$$=K_1(1-x-y) - 0.00504x - 5.78xy, \quad (11a)$$

$$y' = f_2(x, y, z)$$

$$=0.0198(1-x-y)^2 - 5.78xy, \quad (11b)$$

$$z' = f_3(x, y, z)$$

$$=0.00003(4.645y(1-z) - xz). \quad (11c)$$

由系统 (9) 与 (11) 可看出快子系统中不含变量 z, 这说明若 (x₀, y₀, K₁₀) 是其快子系统的静态分岔点, 则 (x₀, y₀, z₀, K₁₀) 必是整个系统的静态分岔点. 故对快子系统进行静态分岔分析是非常必要的. 下面我们将对以上三种情况快子系统的静态分岔情况进行理论分析.

快子系统 (9a),(9b) 中, 令 x' = f₁(x, y, z) = 0, y' = f₂(x, y, z) = 0 整理后得到一元三次方程

$$y^3 + (6.172839503K_1 - 0.9982560553)y^2 + (1.067965312K_1^2 + 0.005382545172K_1 - 0.001743184301)y - 0.76 \cdot 10^{-6} = 0.$$

当该方程存在二重根时, 系统存在 Fold 分岔点. 由一元三次方程求根公式, 当判别式 Δ = B² - 4AC = 0 时, 方程存在二重根, 其中 A = b² - 3ac, B = bc - 9ad, C = c² - 3bd. a, b, c, d 依次为一元三

次方程中变量 y 由高到低次幂项的系数. 代入整理后得到

$$\Delta = B^2 - 4AC$$

$$= -115.7615487K_1^6 + 41.07571272K_1^5 - 2.632816161K_1^4 - 0.1714081939K_1^3 + 0.01111658419K_1^2 + 0.7463786K_1 \cdot 10^{-7} - 0.4039 \cdot 10^{-8}.$$

Δ = 0 时, 满足 0 < y < 0.4, 0 < z < 0.4 的参数 K₁ = 0.05207535778. 故系统 (9) 的快子系统存在 Fold 分岔, 其分岔参数为 K₁ = 0.05207535778.

对于系统 (11) 的快子系统, 令 x' = f₁(x, y, z) = 0, y' = f₂(x, y, z) = 0 整理后得到一元三次方程为

$$y^3 + (50.505K_1 - 0.9982560553)y^2 + (8.737898K_1^2 + 0.044039K_1 - 0.001743184301)y - 0.76 \cdot 10^{-6} = 0,$$

当 Δ = B² - 4AC = 0 时, 满足条件 0 < y < 0.4, 0.6 < z < 0.1 的 Fold 分岔参数为 K₁ = 0.01804828787.

对于系统 (10) 的快子系统, 我们将 (10b) 中出现的慢变量 z 视为分岔参数, 按照相同的方法, 我们得出其快子系统产生 Fold 分岔的充要条件是

$$77414.16576pK_1^6 - 111863.4696K_1^6 + 224507.2738pK_1^5 - 113813.6262p^2K_1^4 - 1127.583773K_1^5 + 4511.31875pK_1^4 - 5638.898783p^2K_1^3 + 2261.072086p^3K_1^2 - 2.84151K_1^4 + 5.678pK_1^3 - 2.84647p^2K_1^2 + 0.156 \cdot 10^{-5}p^3K_1 = 0,$$

其中 K₁, p 为分岔参数, 且 p = -0.711z + 0.4464. 特别地, 当 K₁ = 0.0396 时, 满足 0 < y < 0.4, 0.4 < z < 0.6 的分岔参数为 z = 0.5629784094, 0.4886676035.

3.2 Hopf 分岔分析

当 0.4 < y < 0.6, 0.4 < z < 0.6 时快子系统为

$$x' = f_1(x, y, z) = K_1(1-x-y) - 0.00504x$$

$$-10^{13}xy e^{-25y-18}, \quad (12a)$$

$$y' = f_2(x, y, z) = (-0.711z + 0.4464)(1 - x - y)^2 - 10^{13}xy e^{-25y-18}, \quad (12b)$$

令 $p = -0.711z + 0.4464$, $s = 10^{13} e^{-25y-18}$, $u = 63 + 12500ys$, p 与 K_1 为参数. 若 (x_0, y_0) 为平衡点则必满足

$$(1 - y_0)u^2 p - 12500suy_0K_1 - 12500^2sy_0K_1^2 = 0. \quad (13)$$

系统 (12) 在 (x_0, y_0) 的特征多项方程为 $\lambda^2 + a\lambda + b = 0$. 若在 (x_0, y_0) 出现 Hopf 分岔, 必有

$$12500K_1^2 + m_1K_1 + 25000y_0(1 - y_0)pK_1 + 2(1 - y_0)p + (0.00504 + sy_0)u = 0, \quad (14)$$

其中

$$m_1 = 12500(0.00504 + sy_0) + 12500u(1 - y_0)(1 - 25y_0) + u. (K_1 + 0.00504 + sy_0)(1 - y_0) \times [2p(u + 12500K_1y_0) + 12500K_1s(1 - 25y_0)] - [K_1(12500K_1 + u) + 12500K_1s(1 - y_0) \times (1 - 25y_0)][2p(1 - y_0)(u + 12500K_1y_0) + y_0s(12500K_1 + u)] > 0. \quad (15)$$

此外, 若视慢变量 z 为分岔参数, 由 Hopf 分岔还必须满足的横截性条件 $\text{Re}(d\lambda/dz)_{z=z_0} \neq 0$ 可知, 当 $0.4 < y < 0.6$ 时, 恒有 $\text{Re}(d\lambda/dz) = 1.422(1 - y)(u + 12500K_1y)/(u + 12500K_1) > 0$, 故系统 (12) 在 (x_0, y_0) 出现 Hopf 分岔的充要条件是 (13),(14) 与 (15) 式同时成立.

4 周期振荡到周期簇发

在以上给定的参数下, 我们首先考察整个系统平衡态随 K_1 变化的动力学行为演化过程. 图 2(a) 呈现了整个系统随 K_1 从 0.01185 变化到 0.06 时平衡点分岔图, 图中实线部分为稳定结点, 虚线部分为不稳定平衡点, LP_1, LP_2, LP_3 都为 Fold 分岔点, 分岔参数分别为 $K_1 = 0.0180482915, 0.017944762, 0.052077926$. LP_1 与 LP_3 的分岔参数值与理论计算

值基本符合. LR_1 与 LR_2 为鞍结同宿轨道分岔点, 参数值分别为 $K_1 = 0.0180482915, 0.052077926$. 图 2(b) 为图 1 中 LP_2 与 LR_1 处的放大图.

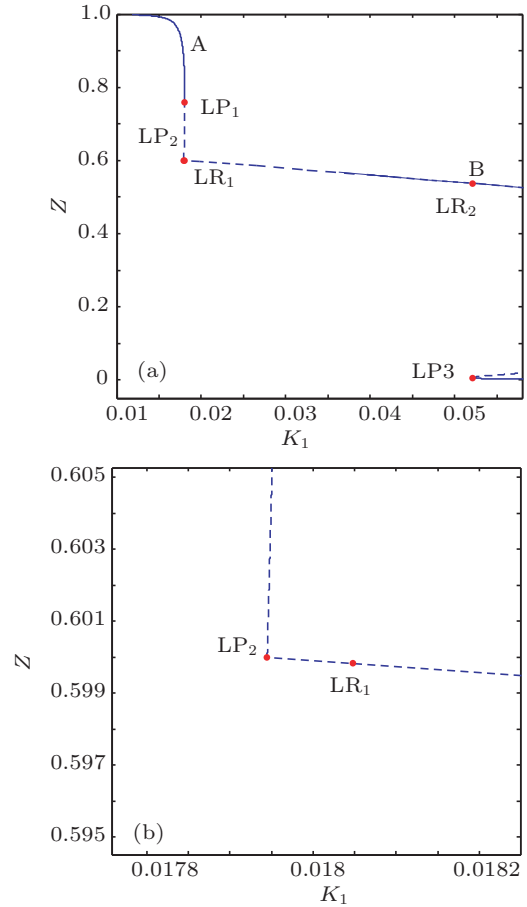


图 2 (a) 整个系统的对 K_1 单参数分岔分析; (b) LP_2 处的放大图

从图 2 中可以发现从 $K_1 = 0.01185$ 开始整个系统处于稳定的平衡态, 直到 $K_1 = 0.0180482915$ 系统产生鞍 - 同宿轨道分岔, 平衡态失稳导致周期振荡, 并且随着 K_1 的增加, 周期振荡的周期迅速减小, 这也可以从当 $K_1 = 0.018048292$ 时, 周期 $T = 309398$, 而当 $K_1 = 0.01805$ 时, 周期 $T = 13551$ 这一现象中得以证实. 系统在 $0.0180482915 < K_1 < 0.052077926$ 范围内一直存在稳定的周期解. 图 3(a) 显示了当 $K_1 = 0.0278$ 时系统的产生的周期轨线在 yoz 平面上的投影.

从理论上可以发现当 $K_1 = 0.0298$ 时, 快子系统将产生 Hopf 分岔, 其分岔频率 $\Omega_2 = 0.121482943$ Hz, 从而导致向量场出现簇发现象. 此时, 系统的运动包含两个频率, 一是由鞍结同宿轨道分岔导致的周期运动的频率 Ω_1 , 该频率随 K_1

变化; 另一即是快子系统的 Hopf 分岔的频率 Ω_2 . 从图 3(b) 可以发现当 $K_1 = 0.033$ 时整个系统表现周期簇发振荡, 即 N^k 振荡, 整个系统在做大幅周期振荡的同时, 快变量 x 与 y 围绕快子系统的平衡点做微幅振荡, 而其中的微幅振荡相对产生的频率约为 0.12117797 Hz 与 Ω_2 符合良好.

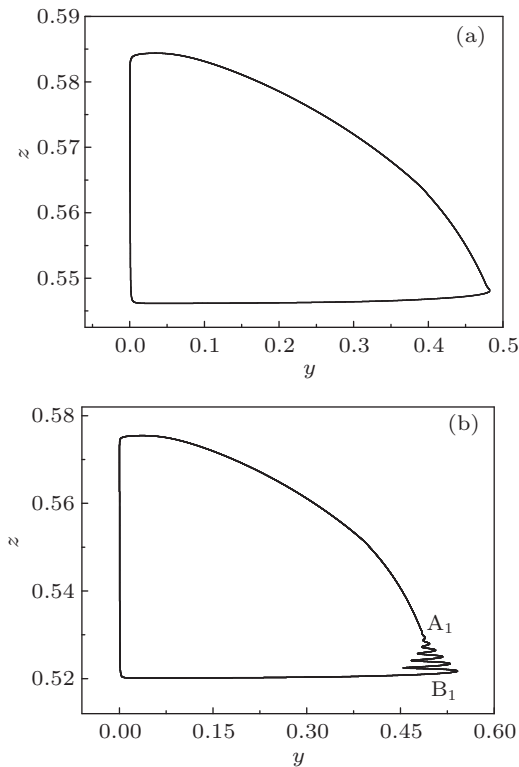


图3 $yo z$ 平面相图 (a) $K_1 = 0.0278$; (b) $K_1 = 0.033$

5 加周期分岔及其产生机理

随着 K_1 的继续增加, 系统依然表现周期簇发振荡, 图 4(a) 与 (b) 分别给出了 $K_1 = 0.038, 0.052077$ 时 $yo z$ 平面相图. 仔细分析可以发现, 此时整个簇发的周期随 K_1 的连续变化并不连续增加, 呈现出加周期分岔特征. 比较图 3(b)、图 4(a) 与 (b) 可以发现, 随着 K_1 的增加, 快子系统的 Hopf 分岔点和 Fold 分岔点之间的距离越来越长, 如图 5 所示, 即随着 K_1 的增加, Fold 分岔点提前, 而 Hopf 分岔点滞后, 使得整个系统的处于激发态的时间越来越长, 从而导致了加周期分岔现象.

我们还可以发现, 簇发振荡的振幅变化不太明显, 当 $K_1 = 0.052077$ 时, 系统的变量 y 花费很长时间一直做等幅振荡, 然后振幅慢慢减小, 最后进入

沉寂态. 此外, 整个系统的振荡周期随着 K_1 的增加迅速增加, 直到当 $K_1 = 0.052077926$ 时系统又产生鞍结同宿轨道分岔, $K_1 > 0.052077926$ 时, 整个系统又进入另一类稳定的平衡态.

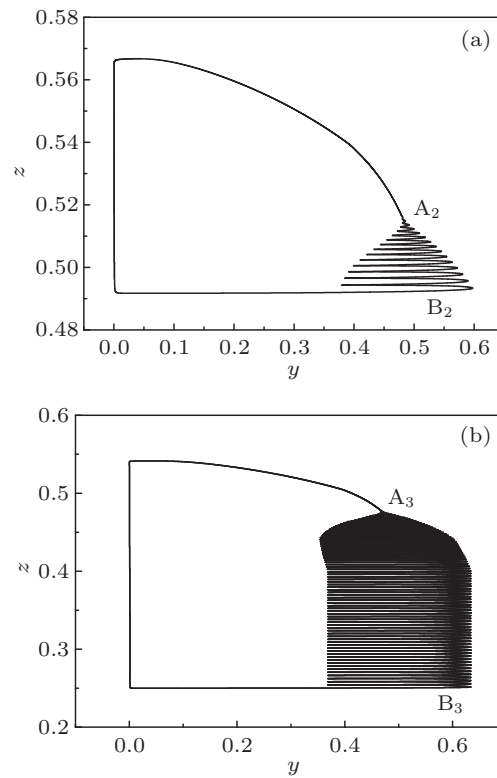


图4 $yo z$ 平面相图 (a) $K_1 = 0.038$; (b) $K_1 = 0.052077$

6 Fold/Fold/Hopf 簇发现象及其诱发机理

为了进一步解释周期簇发的振动机理, 固定参数 $K_1 = 0.0396$, 系统的周期解如图 6(a) 所示, 图 6(b) 为其在 $yo z$ 平面上的投影, 图 6(c) 与 (d) 为相应的时间历程图. 我们将慢变量 z 视为快子系统 (x, y) 的分岔参数, 利用快慢分析法进行分析 [25]. 图 6(e) 给出的是该情形下快变量 y 关于 z 的平衡点分岔分析. 曲线 A— L_1 段为稳定结点, L_1 — L_2 段为鞍点, 在 L_2 — H_1 段上, 平衡点由稳定结点变为稳定焦点, H_1 —B 段为不稳定焦点. H_1 为平衡点的超临界 Hopf 分岔, 分岔值为 $z_{H_1} = 0.505$. L_1, L_2 表示 Fold 分岔点, 分岔值 $z_{L_1} = 0.488668, z_{L_2} = 0.562987$, 该仿真参数值理论与计算结果基本符合.

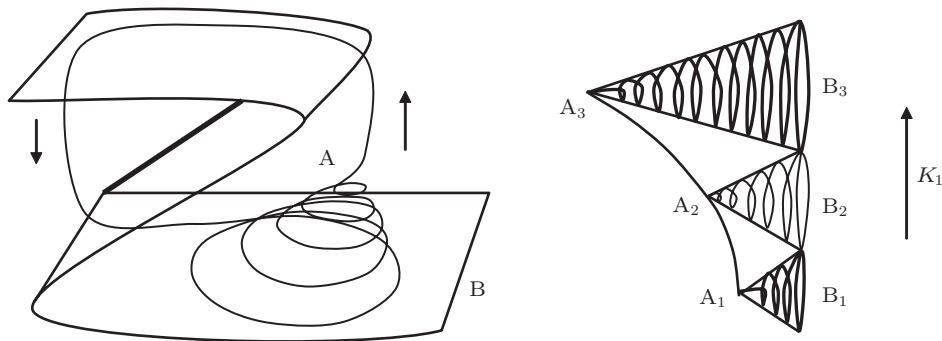


图5 加周期机理 $A_i (i = 1, 2, 3)$ 为 Hopf 分岔点, $B_i (i = 1, 2, 3)$ 为 Fold 分岔点

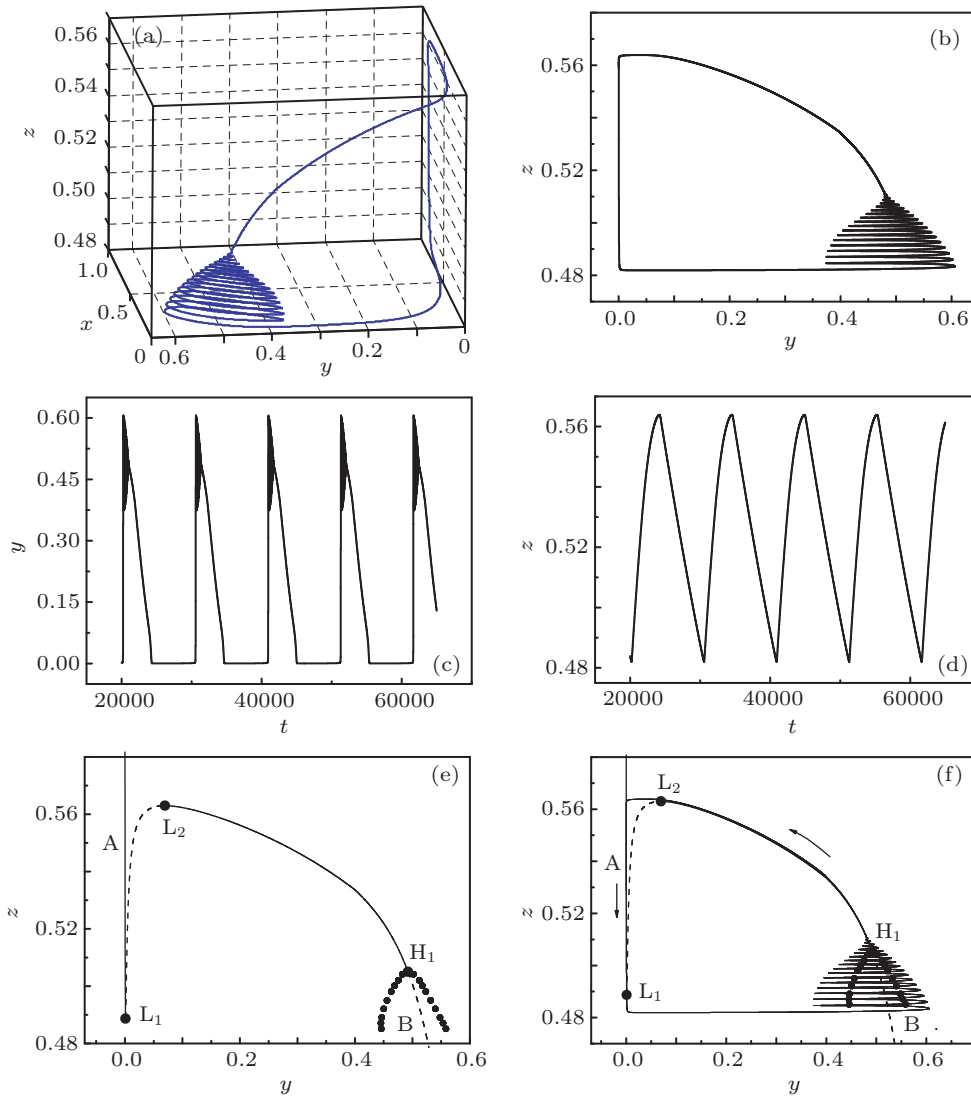


图6 $K_1 = 0.0396$ (a) 系统空间相图; (b) yoz 平面相图; (c) y 的时间历程; (d) z 的时间历程图; (e) y 关于慢变参数 z 的平衡点分岔图; (f) yoz 平面平衡点分岔图与相图的叠加

将系统轨线的 yoz 平面相图与平衡点分岔图在 yoz 平面叠加后得到图 6(f). 由时间历程图可知全系统的轨线沿逆时针方向运动. 不妨从 $z = 0.53(L_2$ 与 H_1 之间) 处出发, 该点为快子

系统的稳定结点, 轨线沿参数 z 增加方向做平稳运动, 当参数增加到 $z_{L_2} = 0.562987$ 时, 快子系统发生 Fold 分岔, 系统轨线跳到 $A-L_1$ 分支上, 系统仍然处于沉寂态, 直到 $z_{L_1} = 0.488668$ 时, 快子系统

再次发生 Fold 分岔, 同时受到右半支稳定极限环的吸引, 轨线跳到 H_1 —B 分支上, 周期轨道中快变量出现大幅振荡, 此时, 系统进入激发态. 但随着参数 z 值的增加, 快变量的大幅振动幅值随着快子系统周期运动振幅不断减小而减小, 直到 $z_{H_1} = 0.505$ 时, 快子系统产生 Hopf 分岔, 系统运动缓慢进入沉寂态, 继续做平稳运动, 一直到 $z = 0.53$ 时, 系统完成一个周期运动, 如此往复形成了 Fold/Fold/Hopf 簇发现象.

由此可知, 金属表层一氧化碳与氧的浓度随着内层氧浓度的变化可以产生簇发现象, 该周期簇发振荡在激发态与沉寂态之间来回转换是由快子系统的两种分岔模式引起. 需要指出的是, 簇发振荡现象说明内层氧浓度的不同, 导致其表层反应出现不同的稳态解, 在具体污染控制、燃料电池制造、汽车尾气处理及常规的氢气生产等方面的实际操作中可以合理利用或有效避开这些

特殊振荡情形.

7 结论

铂族金属表面 CO 氧化反应与内层催化反应的耦合, 导致其氧化过程中涉及不同时间尺度的耦合, 因而会产生不同的张弛现象. 其相应的稳定解会通过鞍 - 结同宿轨道分岔产生周期很长的振荡行为, 其周期随参数的变化迅速减小. 而当快子系统产生 Hopf 分岔时, 该周期振荡进一步会演化为周期簇发振荡, Fold 分岔和 Hopf 分岔使得系统轨道在沉寂态和激发态之间来回转换, 并由加周期分岔使得系统处在激发态的时间越来越长, 直到另一鞍 - 结同宿轨道分岔产生后, 系统稳定到另一平衡态. 此外对快子系统进行了局部静态分岔和 Hopf 理论分析, 并通过数值仿真得以验证, 为相关实验研究提供了一定的理论依据.

-
- [1] Slinko M M, Jeager N I, 1994 *Stud. Surf. Sci. catal.* **86** 415
- [2] Kummer J T 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 4747
- [3] Armor J N 1999 *Appl. Catal. A* **176** 159
- [4] Rostrup-Neilsen J R 1984 *Sci. Technol.* **5** 1
- [5] Chumakov G A, Slinko M M, Belyaev V D, Slinko M G 1977 *Dokl. Akad. Nauk. USSR* **234** 399
- [6] Turner J E, Sales B C, Maple M B 1981 *Surf. Sci.* **103** 54
- [7] Turner J E, Sales B C, Maple M B 1981 *Surf. Sci.* **109** 591
- [8] Sales B C, Turner J E, Maple M B 1982 *Surf. Sci.* **114** 381
- [9] Ertl G, Norton P R, Rustig J 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 171
- [10] Jaeger N I, Moller K, Plath P 1986 *J. Chem. Soc. Faraday Trans Pt II* **82** 3315
- [11] Latkin E I, Elokhin V I, Gorodetskii V V 2001 *J. Mol. Catal. Chem. A* **166** 23
- [12] Santra A K, Googman D W 2002 *Electrochimica Acta.* **47** 3595
- [13] Lashina E A, Chumakova N A, Chumakov G A, Boronin A I 2009 *Chem. Eng. J.* **154** 82
- [14] Surana A, Haller G 2008 *Phys. D* **237** 1507
- [15] Conforto F, Groppi M, Jannelli A 2008 *Appl Math Comput* **206** 892
- [16] Bi Q S 2010 *Sci. China Tech. Sci.* **53** 748
- [17] Geest T, Sterinmetz C G, Larter R, Olsen L F 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 5678
- [18] Neugebauer J, Zywiets T, Scheffler M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 056101
- [19] Duan L X, Lu Q S 2006 *Chaos, Solitons & Fractal* **30** 1172
- [20] Gyorgyi L, Field R J 1992 *Nature* **355** 808
- [21] Chen Z Y, Zhang X F, Bi Q S 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 2326 (in Chinese) [陈章耀, 张晓芳, 毕勤胜 2010 物理学报 **59** 2326]
- [22] Lu Q S, Yang Z Q, Duan L X, Gu H G, Ren W 2009 *Chaos, Solitons & Fractal* **40** 577
- [23] Han X J, Jiang B, Bi Q S 2009 *Physics Letters A* **373** 3643
- [24] Ivanova E A, Chumakova N A, Chumakov G A, Boronin A I 2005 *Chem. Eng. J.* **107** 191
- [25] Zhang X F, Chen Z Y, Bi Q S 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 3802 (in Chinese) [张晓芳, 陈章耀, 毕勤胜 2010 物理学报 **59** 3802]

Bursting oscillations and the bifurcation mechanism in oxidation on platinum group metals*

Li Xiang-Hong¹⁾²⁾ Bi Qin-Sheng^{1)†}

1) (*Faculty of Science, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

2) (*Department of Mathematics and Physics, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China*)

(Received 7 December 2010; revised manuscript received 24 May 2011)

Abstract

Applying the regression analysis to the measured data in CO oxidation on platinum group metals, an analytical theory model with different time scales is established in this paper. The stabilities of equilibria are discussed in detail, and different types of the solutions may bifurcate from the equilibria with the change of the parameters. With a certain parameter, the system can exhibit periodic oscillations via the saddle-node homoclinic orbit bifurcation, which can evolve into periodic bursting, owing to Hopf bifurcation of the fast subsystem. The bifurcation connecting the quiescent state and the repetitive spikes is presented to account for the occurrence of the N^k oscillations. Furthermore, the mechanism of sequence of the period-adding bifurcations is explored to reveal why the length of the sequences become longer with the variation of the parameters.

Keywords: platinum group metals, oxidation, bursting, bifurcation

PACS: 05.45.Ac, 05.45.Pq

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10872080, 20976075, 10972091), and Natural Science Foundation for Colleges and Universities of JiangSu Province (Grant No. 11KJB130001).

† E-mail: qbi@ujs.edu.cn