

表面催化反应模型中关联噪声诱导非平衡相变

刘瑞芬 惠治鑫 熊科诏 曾春华

Correlated noise induced non-equilibrium phase transition in surface catalytic reaction model

Liu Rui-Fen Hui Zhi-Xin Xiong Ke-Zhao Zeng Chun-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 160501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180250

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180250>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I16>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于自适应随机共振理论的太赫兹雷达信号检测方法](#)

Adaptive stochastic resonance system in terahertz radar signal detection

物理学报.2018, 67(16): 160502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172367>

[过阻尼布朗棘轮的斯托克斯效率研究](#)

Stokes efficiency in the overdamped Brownian ratchet

物理学报.2017, 66(22): 220501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.220501>

[反馈控制棘轮的定向输运效率研究](#)

Investigation on the directed transport efficiency of feedback-control ratchet

物理学报.2017, 66(1): 010501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.010501>

[带有分数阶阻尼的压电能量采集系统相干共振](#)

Coherence resonance of piezoelectric energy harvester with fractional damping

物理学报.2014, 63(22): 220504 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.220504>

[2+1 维刻蚀模型生长表面等高线的共形不变性研究](#)

Conformal invariance of isoheight lines of the (2+1)-dimensional etching surfaces

物理学报.2014, 63(15): 150502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.150502>

## 表面催化反应模型中关联噪声诱导非平衡相变\*

刘瑞芬<sup>1)</sup> 惠治鑫<sup>2)</sup> 熊科诏<sup>3)</sup> 曾春华<sup>1)†</sup>

1) (昆明理工大学理学院/物理与工程科学研究院, 昆明 650500)

2) (宁夏师范学院物理与电子信息工程学院, 固原 756000)

3) (华东师范大学物理系, 上海 200062)

(2018年2月1日收到; 2018年5月17日收到修改稿)

建立含有关联噪声的双分子-单分子(DM)表面催化反应延迟反馈模型, 该模型能同时显示一级和二级非平衡动力学相变, 即在一级和二级非平衡动力学相变之间的反应窗口展现. 讨论双分子在DM延迟反馈模型中两种吸附机制, 即局域和随机吸附模型. 研究表明: 1) 外部噪声及两噪声关联性致使反应窗口的宽度收缩; 2) 内部噪声对非平衡动力学相变行为的影响依赖两噪声关联性, 即当两噪声负关联, 内部噪声致使反应窗口的宽度变宽; 而当两噪声正关联时, 内部噪声致使反应窗口的宽度收缩; 3) 关联噪声致使反应窗口变化对DM模型中一级和二级非平衡动力学相变研究具有重要的科学意义.

关键词: 表面催化反应模型, 关联噪声, 非平衡相变

PACS: 05.40.-a, 05.45.-a

DOI: 10.7498/aps.67.20180250

## 1 引言

随着表面科学实验技术的进步, 许多研究者对非均相化学反应系统中的各类非线性动力学行为进行了理论研究<sup>[1,2]</sup>. 理论和实验研究表明, 这些反应界面的几何结构非常复杂, 具有分形结构的特征, 并且利用分形几何模型代替欧氏几何模型描述界面的几何结构, 成功地解释了在均相化学反应系统中所发现的某些新规律. 同时也发现, 反应界面的复杂结构和状态, 对反应物分子的吸附、脱附、扩散和反应等动力学过程有着重要的影响, 从而对非线性化学动力学行为的形成和演化起着关键作用<sup>[1,2]</sup>. 这些体系都有着高度的复杂性, 不可避免地受到内外涨落(噪声)的影响. 通常, 人们都认为噪声总是消极的东西, 它产生杂乱的运动, 破坏序, 破坏功能, 抹去相和相之间的差别, 导致均匀, 起到破坏性作用. 但是, 在非线性系统中, 噪声往

往起着与人们直觉相反的作用<sup>[3,4]</sup>. Glansdorff和Prigogine<sup>[5]</sup>曾指出, 在系统发生非平衡相变的分岔点, 噪声起着非常重要的作用: 系统经过分岔点演化到特定非平衡定态的过程是一种涨落放大的过程, 噪声的存在, 使得系统非平衡定态的相对稳定性发生改变, 因此可以使系统从一个非平衡定态跃迁到另一个非平衡定态. 噪声诱导的这些非线性动力学行为表明: 噪声在形成时空有序过程中扮演着非常积极的角色<sup>[6-9]</sup>.

近年来, 表面催化反应体系中涨落效应的研究已开始受到越来越多的关注, 并且已经取得了一些重要的成果. 例如, 对双分子-单分子(DM)模型非平衡动力学相变研究时表明<sup>[10]</sup>: 在合适的噪声强度下, DM模型的一级相变模拟值和理论值可以符合得很好. 在表面催化体系中, 如在铂电极的场发射针尖区域, 人们发现涨落可以诱导CO的氧化过程在活性和非活性两种状态间的转变<sup>[11]</sup>. 对Pt(111)表面H<sub>2</sub>催化氧化体系中时空自组织现象

\* 国家自然科学基金(批准号: 11665014)、云南省自然科学基金(批准号: 2017FB003)、云南省中青年科学技术后备人才项目(批准号: 2015HB025)、宁夏自然科学基金项目(批准号: NZ17255)和宁夏高等学校科学研究项目(批准号: NGY2016194)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zchh2009@126.com

的研究, 文献 [12] 指出必须考虑到涨落的影响, 才可能定量地解释实验上观测到的结果. 而在纳米粒子表面催化过程的研究中, Peskov 等 [13] 指出 4 nm 和 10 nm 粒子表面反应速率振荡表现出的明显差别, 正是涨落对体系作用的结果. Xin 等 [14] 研究发现涨落可以选择性地诱导不同特征的化学振荡, 从而体系便显出“内信号双随机共振现象”. 在反应体系中, Luo 等研究了噪声影响下熵和熵的产生 [15] 以及临界涨落对随机热动力学的影响 [16]. Hayase 等 [17] 研究了 Ir(111) 表面 CO 催化氧化体系中噪声诱导活性和非活性两种状态间的跃迁. Pineda 等 [18] 研究表明: 由于尺度效应而产生的“内涨落”, 这种随机效应存在于 CO 催化氧化体系中, 改变外部控制参量而产生“外涨落”. 在 CO 催化氧化体系中内涨落或者外涨落效应分别被研究, 结果表明: 涨落能诱导两稳态的跃迁 [19,20]. Cisternas 等 [21] 分析了外部色噪声对 Ir(111) 表面 CO 催化氧化体系的影响, 指出色噪声关联时间和强度改变了系统随机动力学行为.

以上这些工作仅仅考虑单噪声情况, 但是实际系统应该同时受到内部(加性)噪声和外部(乘性)噪声的驱动, 然而两噪声之间有可能存在彼此关联. 在物理上, 两噪声之间的关联意味着它们有共同的起源 [22–25], 并且交叉关联噪声过程的微观机制已被研究 [26]. 实际上, 在许多物理和生物系统中, 两个噪声之间的相关性在动力学中起着重要的作用, 例如随机共振 [27,28], 噪声增强稳定 [29,30], 多次流反转 [31–33], 涨落诱导开关 [34–36] 以及噪声和延迟诱发的稳态转换 [37–39]. 近年来, 我们研究了局域吸附表面催化反应体系中噪声和时间延迟反馈效应 [40], 结果表明: 噪声仅仅能诱导 DM 模型中一级非平衡动力学相变, 而噪声和时间延迟的结合能同时诱导 DM 模型中一级和二级非平衡动力学相变. 随后, 建立含有噪声和时间延迟反馈的 DM 表面反应模型, 关于一级和二级非平衡动力学相变

点的定量预测值, 随机吸附表面催化反应模型优于局域吸附表面催化反应模型 [41].

本文建立了含有内部和外部噪声的表面催化反应体系, 获得了延迟 Langevin 方程. 基于延迟 Fokker-Planck 方法, 计算表征非平衡动力学相变行为的特征参量, 分析噪声及其关联性对非平衡动力学相变窗口的影响.

## 2 模型

DM 表面催化反应模型:  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ . 考虑双分子吸附, 利用点近似平均场理论, 得到 DM 表面催化反应模型的速率方程 [42,43]. 如果表面浓度 CO 和 O 分别用  $a$  和  $b$  来表示, 两态变量耦合常微分方程为 [44]:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= Y_{\text{CO}}(NR) - Y_{\text{O}}R \\ &= Y_{\text{CO}}(NR) + Y_{\text{O}}(NR) - Y_{\text{O}}(TO), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{db}{dt} &= Y_{\text{O}}(NR) - Y_{\text{CO}}(R) \\ &= Y_{\text{CO}}(NR) + Y_{\text{O}}(NR) - Y_{\text{CO}}(TO), \end{aligned} \quad (2)$$

这里  $Y_j(NR)$  和  $Y_j(R)$  分别表示吸附物种没有发生反应和发生反应速率 ( $j = \text{CO}, \text{O}$ ).  $Y_j(TO)$  是总的吸附速率,  $Y_j(TO) = Y_j(NR) + Y_j(R)$ . 在方程 (1) 和方程 (2) 中,  $Y_{\text{CO}}(TO)$ ,  $Y_{\text{CO}}(NR)$  和  $Y_{\text{O}}(TO)$  表示如下:

$$\begin{aligned} Y_{\text{CO}}(TO) &= ye, \\ Y_{\text{CO}}(NR) &= ye(1-b)^4, \\ Y_{\text{O}}(TO) &= 2(1-y)e^2, \end{aligned} \quad (3)$$

这里  $y$  是 CO 在气相中摩尔分数,  $e$  表示空位平均覆盖度和  $e = 1 - a - b$ . 通过双分子不同吸附机制获得, 即表面局域(local)和随机(random)吸附催化反应模型分别为 [38]

$$Y_{\text{O}}(NR) = \begin{cases} 2(1-y)e^2(1-a)^3, & \text{双分子局域吸附模型,} \\ 2(1-y)e^2(1-a)^4, & \text{双分子随机吸附模型.} \end{cases} \quad (4)$$

对于双分子局域吸附模型, 文献 [10, 40, 43] 已开展了研究. 在本文中, 我们关注的是双分子随机吸附催化反应模型, 然后和双分子局域吸附催化反应模型的结果进行比较.

为了得到延迟 Langevin 方程和相应延迟 Fokker-Planck 方程, 首先使两态变量耦合常微分方程简化为单变量  $a$  的态演化方程, 然后考虑控制参量  $y$  为随机变量. 方程 (1) 和 (2) 分别代表慢和快变量, 使用绝热近似, 即快变量快速达到平衡态, 慢变量主导整个系统动力学性质 [45–47]. 从  $db/dt = 0$  得到快变量  $b$  代入方

程(1), 方程(1)简化为

$$\frac{da}{dt} = Y_{Co}(TO) - Y_O(TO). \quad (5)$$

在稳定状态, 即  $da/dt = 0$ . 这就意味着  $e = 0$ (中毒态) 或者

$$e = \frac{y}{2(1-y)}. \quad (6)$$

将方程(6)代入方程(2), 并且结合方程(3)和方程(4), 得到

$$\frac{db}{dt} = \begin{cases} ye[(a+e)^4 + (1-a)^3 - 1], & \text{双分子局域吸附模型,} \\ ye[(a+e)^4 + (1-a)^4 - 1], & \text{双分子随机吸附模型.} \end{cases} \quad (7)$$

在  $y = y_1$  和  $y = y_2$  稳态附近, 即  $da/dt$  和  $db/dt$  有相反符号<sup>[8,37]</sup>, 于是我们得到

$$\frac{da}{dt} + \frac{db}{dt} \simeq 0. \quad (8)$$

将方程(7)代入方程(8), 态变量  $a$  的确定性方程为

$$\frac{da}{dt} = f(a) = \begin{cases} -ye[(a+e)^4 + (1-a)^3 - 1], & \text{双分子局域吸附模型,} \\ -ye[(a+e)^4 + (1-a)^4 - 1], & \text{双分子随机吸附模型.} \end{cases} \quad (9)$$

从方程(9)可以看出, 双分子局域吸附模型和随机吸附模型相差  $(1-a)$  的幂.

在实际情况下, 系统的状态具有长时间相关性并且受过去某一时刻影响, 产生了时间延迟反馈效应<sup>[40,41,48,49]</sup>. 另一方面, 考虑参量  $y$  为随机变量, 即  $y \rightarrow y + \xi(t)$ , 产生外部噪声. 同时考虑内部噪声和外部噪声作用于系统

$$\frac{da}{dt} = F(a, a_T) + h(a)\xi(t) + \eta(t), \quad (10)$$

其中,  $\xi(t)$  和  $\eta(t)$  分别代表内部和外部噪声, 和函数  $Fa, a_T$  为

$$F(a, a_T) = \begin{cases} -ye[(a+e)^4 + (1-a)^3 - 1] - ka_T, & \text{局域模型,} \\ -ye[(a+e)^4 + (1-a)^4 - 1] - ka_T, & \text{随机模型,} \end{cases} \quad (11)$$

这里  $a_T$  代表时间延迟变量  $a(t-T)$ ,  $T$  是时间延迟,  $k$  是延迟反馈强度. 函数  $h(a)$  为

$$h(a) = \begin{cases} -\frac{y(2-y)}{2(1-y)^2} [(a+e)^4 + (1-a)^3 - 1] + \frac{4ye}{(1-y)^2} (e+a)^3, & \text{局域模型,} \\ -\frac{y(2-y)}{2(1-y)^2} [(a+e)^4 + (1-a)^4 - 1] + \frac{4ye}{(1-y)^2} (e+a)^3, & \text{随机模型.} \end{cases} \quad (12)$$

在方程(10)中,  $\xi(t)$  和  $\eta(t)$  是零平均高斯白噪声, 它们具有下列统计性质:

$$\begin{aligned} \langle \xi(t)\xi(t') \rangle &= 2D\delta(t-t'), \\ \langle \eta(t)\eta(t') \rangle &= 2\alpha\delta(t-t'), \\ \langle \xi(t)\eta(t') \rangle &= \langle \eta(t)\xi(t') \rangle = 2q\sqrt{D\alpha}\delta(t-t'), \end{aligned} \quad (13)$$

其中  $D$  和  $\alpha$  分别表示噪声  $\xi(t)$  和  $\eta(t)$  的强度. Gitterman 和 Berdichevsky 指出<sup>[50,51]</sup>, 在一些物理或者化学系统中, 两个噪声之间的关联性除了产生于同源外<sup>[22]</sup>, 来自不同源的内噪声和外噪声之间的关联还可能这样产生, 即较强的外噪声引起了系统

内部发生某种变化和调整, 进而影响到内噪声, 这样导致两噪声间产生关联. 在方程(13)中,  $q$  是两噪声  $\xi(t)$  和  $\eta(t)$  的关联强度.

对一个非马尔可夫时间延迟系统(10), 为了得到解析结果, 需要使用近似方法让非马尔可夫过程转化为马尔可夫过程. 运用小延迟近似理论<sup>[48,49]</sup>, 得到马尔可夫近似随机延迟系统, 即方程(10)重新写为

$$\frac{da}{dt} = F_{\text{eff}}(a) + h(a)\xi(t) + \eta(t). \quad (14)$$

在方程(14)中, 下标 eff 代表“effective”. 然后,

$F_{\text{eff}}(a)$  为

$$F_{\text{eff}}(a) = \int_{-\infty}^{\infty} F(a, a_T) P(a_T, t-T|a, t) da_T, \quad (15)$$

其中,  $P(a_T, t-T|a, t)$  是随机过程的条件概率密度, 表达为

$$P(a_T, t-T|a, t) = \sqrt{\frac{1}{2\pi G_q(a)T}} \exp\left\{-\frac{[a_T - a - F(a)T]^2}{2B_q(a)T}\right\}, \quad (16)$$

这里  $F(a) = F(a, a_T)|_{a_T = a}$  和  $B_q(a) = Dh^2(a) + 2q\sqrt{D\alpha}h(a) + \alpha$ . 将方程 (16) 代入方程 (15) 得

$$F_{\text{eff}}(a) = (1 - kT)F(a). \quad (17)$$

让  $Q(a, t)$  代表在  $a$  和时间  $t$  的概率密度分布,

对应于方程 (10) 的延迟 Fokker-Planck 为 [7]

$$\frac{\partial Q(a, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial a} M_q(a) Q(a, t) + \frac{\partial^2}{\partial a^2} N_q(a) Q(a, t), \quad (18)$$

这里  $M_q(a)$  和  $N_q(a)$  分别为

$$\begin{aligned} M_q(a) &= (1 - kT)F(a) + Dh(a)h'(a) \\ &\quad + q\sqrt{D\alpha}h'(a), \\ N_q(a) &= Dh^2(a) + 2q\sqrt{D\alpha}h(a) + \alpha. \end{aligned} \quad (19)$$

在稳态区域, 对应方程 (18) 和 (19) 的稳态概率密度是

$$Q_{\text{st}}(a) = \frac{C_q}{N_q(a)} \exp\left[\int^z \frac{M_q(a)}{N_q(a)} da\right], \quad (20)$$

这里  $C_q$  是稳态概率密度的归一化常数.

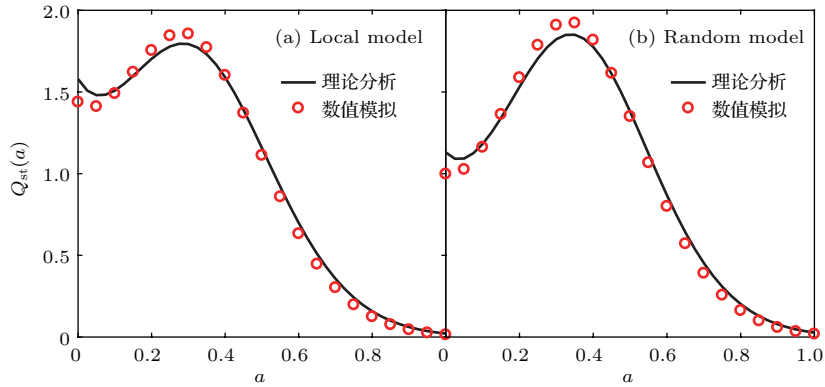


图1 局域 (a) 和随机 (b) 吸附 DM 模型的概率密度的理论分析 (实线) 和数值模拟 (圆圈) 其他参量为  $k = 0.005$ ,  $T = 0$ ,  $D = 0.001$ ,  $\alpha = 0.01$  和  $q = 0.1$

Fig. 1. Probability distribution as function of  $a$  from theoretical analysis (solid line) and numerical simulation (circles) in local (a) and random (b) adsorption model. The other parameter values are  $k = 0.005$ ,  $T = 0$ ,  $D = 0.001$ ,  $\alpha = 0.01$  and  $q = 0.1$ .

对于表面局域 (或随机) 吸附催化反应模型, 我们直接从 Langevin 方程 (10)—(13) 来进行数值模拟和理论分析 (20) 式做比较, 概率密度作为  $a$  的函数描绘在图 1 (a) 和图 1 (b) 中, 发现数值模拟和理论分析比较一致, 数值模拟支持我们理论分析. 关联噪声对分岔相图的影响是通过稳态概率密度的极值讨论, 然而稳态概率密度的极值满足方程  $M_q(a) - N'_q(a) = 0$ , 即

$$\begin{aligned} F &= M_q(a) - Dh(a)h'(a) - q\sqrt{D\alpha}h'(a) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (21)$$

从方程 (21) 可以看出,  $F = 0$  的解分别代表系统的反应稳态和不稳态. 当  $y$  和  $k$  较小时, 方程 (21) 在

区间  $[0, 1]$  内有两支解:  $a_1$  和  $a_2$  ( $a_1 < a_2$ , 下分岔  $a_1$  是稳态和上分岔  $a_2$  是不稳态), 这两支解在  $y = y_{s1}$  和  $y = y_{s2}$  时相交, 而  $y < y_{s1}$  和  $y > y_{s2}$  时, 方程 (21) 不再有解. 正如文献 [37] 研究表明, DM 模型存在着三个稳定的相: 当  $y_{CO} < y_1 = 0.389 \pm 0.005$  时, 表面全部被吸附态的 O 占据, 处于“O 中毒”态; 当  $y_{CO} > y_2 = 0.525 \pm 0.001$  时, 表面全部被吸附态的 CO 占据, 处于“CO 中毒态”, 在这两种中毒态中, 都没有表面反应发生; 只有当  $y_1 < y_{CO} < y_2$  时, 吸附态 CO 和 O 之间才能发生持续的反应, 即反应窗口展现, 有  $CO_2$  持续生成, 这时体系处于稳定的反应态. 因此,  $y_1$  和  $y_2$  是表面反应态与表面中毒态之间的两个相变点, 即  $y_1$  属于二级相变和  $y_2$



属于一级相变. 因此, 对应于数学分析, 这里实际上发生两次鞍结点分岔,  $y_{s1}$  对应的就是DM表面催化反应模型二级动力学相变点, 而  $y_{s2}$  是一级动力学相变点. 当内噪声强度  $\alpha = 0$  及两噪声关联强度  $q = 0$  时, DM模型中时间延迟反馈效应已被研究<sup>[40,41]</sup>. 在本文中, 我们比较关注的是噪声及其关联性 ( $q \neq 0$ ) 对非平衡动力学相变窗口的影响.

图2(a)和图2(b)分别描述表面局域吸附催化反应模型(local model)和随机吸附催化反应模型(random model)中噪声关联性  $q$  对分岔相图的影响. 随着关联噪声强度  $q$  从负到正的增加, 鞍结点分岔  $y_{s1}$  向右移动和  $y_{s2}$  向左移动, 并且反应窗口的

宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  收缩. 从图2还可以看到, 相比于在  $y_{s2}$  一级动力学相变点, 二级动力学相变点  $y_{s1}$  向右移动是比较敏感于关联噪声强度  $q$ .

图3和图4描述表面局域吸附催化反应模型, 在关联噪声 ( $q \neq 0$ ) 存在情况下, 我们讨论外部噪声  $D$  和内部噪声  $\alpha$  对分岔相图的影响. 在图3中, 研究了外部噪声  $D$  对分岔相图的影响. 无论两噪声是负关联  $q < 0$  [图3(a)], 还是正关联  $q > 0$  [图3(b)], 随着外部噪声强度  $D$  的增加, 鞍结点分岔  $y_{s1}$  向右移动和  $y_{s2}$  向左移动, 反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  收缩. 相比于在  $y_{s2}$  一级动力学相变点,

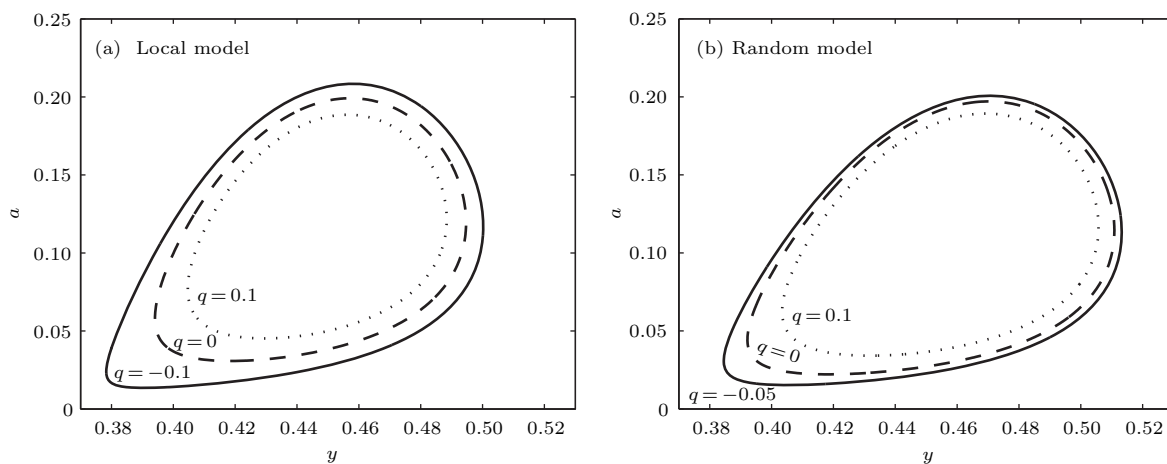


图2 不同关联噪声强度  $q$  作用下局域 (a) 和随机 (b) 吸附DM模型的的分岔图 (a)  $k = 0.3055$ ; (b)  $k = 0.407$ ; 其他参数为  $T = 0$ ,  $D = 0.001$  和  $\alpha = 0.01$

Fig. 2. Bifurcation diagrams as a function of  $y$  for different values of  $q$  in local (a) and random (b) adsorption model: (a)  $k = 0.3055$ ; (b)  $k = 0.407$ ; the other parameter values are  $T = 0$ ,  $D = 0.001$  and  $\alpha = 0.01$ .

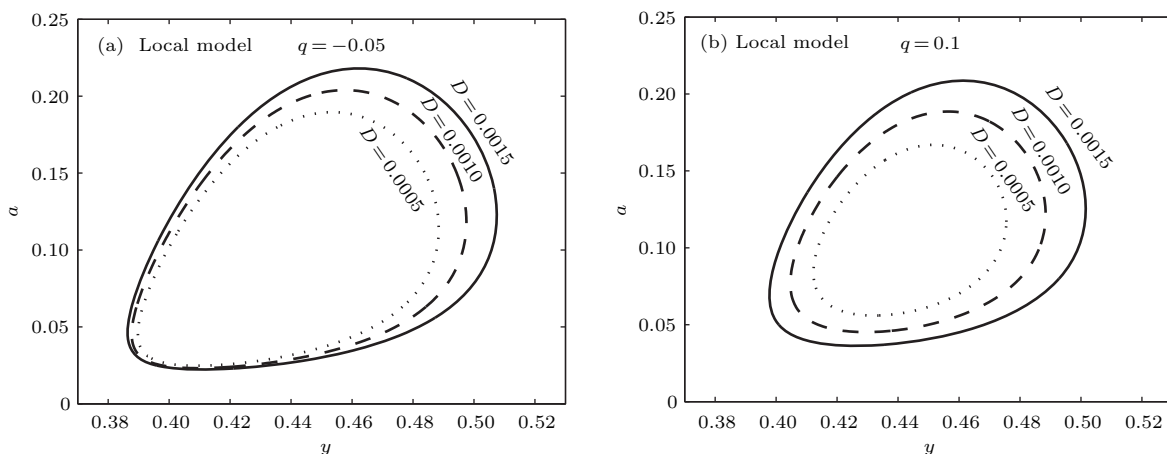


图3 不同噪声强度  $D$  作用下局域吸附DM模型的分岔图 (a)  $q = -0.05$ ; (b)  $q = 0.1$ ; 其他参数为  $T = 0$ ,  $k = 0.3055$  和  $\alpha = 0.01$

Fig. 3. Bifurcation diagrams as a function of  $y$  for different values of  $D$  in local (a) and random (b) adsorption model: (a)  $q = -0.05$ ; (b)  $q = 0.1$ ; the other parameter values are  $T = 0$ ,  $k = 0.3055$  and  $\alpha = 0.01$ .

二级动力学相变点  $y_{s1}$  向右移动是不敏感于乘性噪声强度  $D$ . 在图 4 中, 随着内部噪声强度  $\alpha$  的增加, 当两噪声负关联时  $q < 0$  [图 4(a)], 鞍结点分岔  $y_{s1}$  向左移动和  $y_{s2}$  向右移动, 并且反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  变宽. 但是当两噪声正关联时  $q > 0$  [图 4(b)], 随着内部噪声强度  $\alpha$  的增加, 鞍结点分岔  $y_{s1}$  向右移动和  $y_{s2}$  向左移动, 反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  收缩. 从图 4 可以看到, 相比于在  $y_{s2}$  一级动力学相变点, 无论反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  加宽 ( $q < 0$ ) 还是收缩 ( $q > 0$ ), 二级动力学相变点  $y_{s1}$  向左还是向右移动是比较敏感于内部噪声强度  $\alpha$ .

图 5 和图 6 描述表面随机吸附催化反应模型, 在关联噪声 ( $q \neq 0$ ) 存在情况下, 我们讨论外部噪声  $D$  和内部噪声  $\alpha$  对分岔相图的影响. 无论两噪声是负关联  $q < 0$  [图 5(a)] 还是正关联  $q > 0$  [图 5(b)], 随着外部噪声强度  $D$  的增加, 反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  收缩. 而随着内部噪声强度  $\alpha$  的增加, 两噪声负关联  $q < 0$  [图 6(a)], 反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  变宽. 但是两噪声正关联  $q > 0$  [图 6(b)], 反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  收缩. 从图 5 和图 6 可以看到, 鞍结点分岔  $y_{s2}$  向左移动是比较敏感于外部噪声强度  $D$ , 而  $y_{s1}$  向左 ( $q < 0$ ) 或右 ( $q > 0$ ) 移动是比较敏感于内部噪声强度  $\alpha$ .

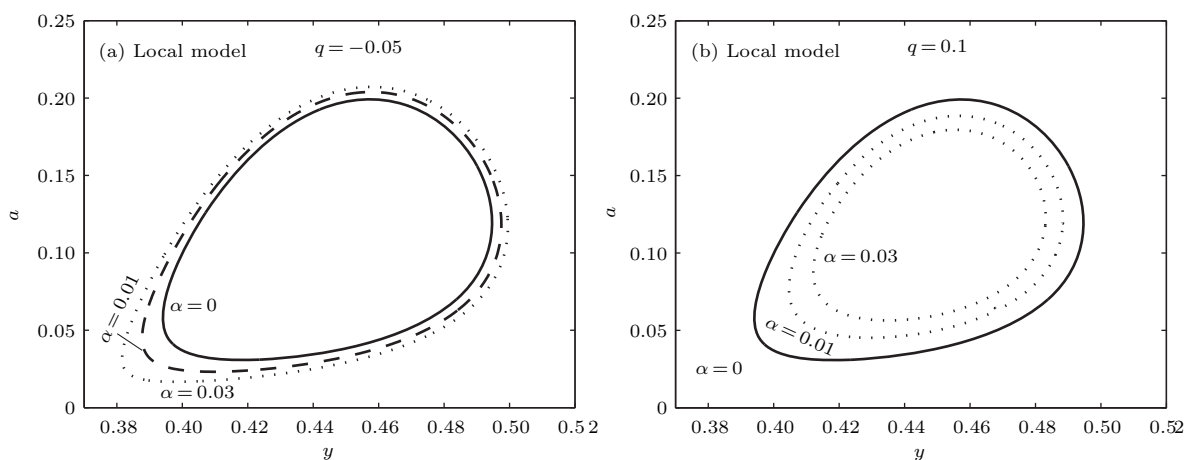


图 4 不同噪声强度  $\alpha$  作用下局域吸附 DM 模型的分岔图 (a)  $q = -0.05$ ; (b)  $q = 0.1$ ; 其他参量为  $T = 0$ ,  $D = 0.001$  和  $k = 0.3055$

Fig. 4. Bifurcation diagrams as a function of  $y$  for different values of  $\alpha$  in local (a) and random (b) adsorption model: (a)  $q = -0.05$ ; (b)  $q = 0.1$ ; the other parameter values are  $T = 0$ ,  $D = 0.001$  and  $k = 0.3055$ .

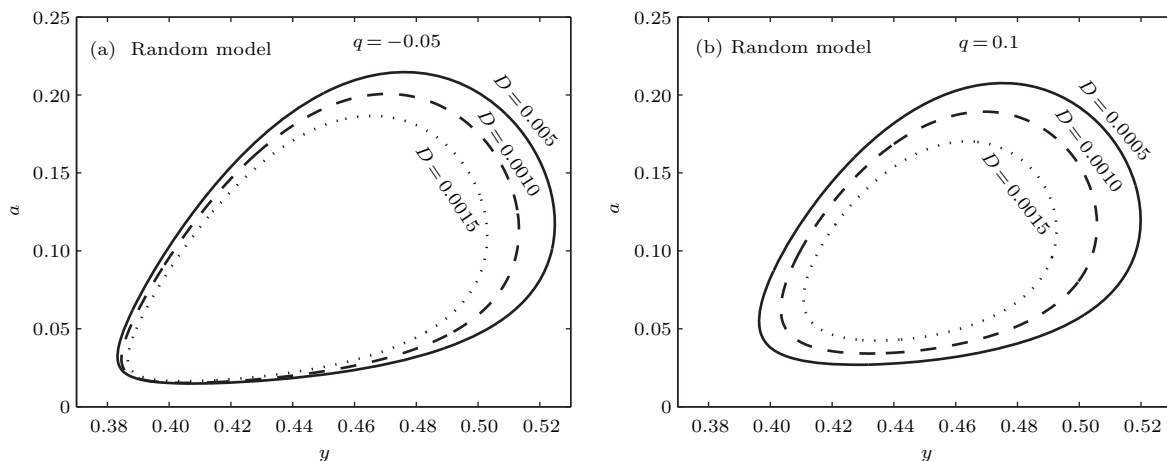


图 5 不同噪声强度  $D$  作用下随机吸附 DM 模型的分岔图 (a)  $q = -0.05$ ; (b)  $q = 0.1$ ; 其他参量为  $T = 0$ ,  $k = 0.407$  和  $\alpha = 0.01$

Fig. 5. Bifurcation diagrams as a function of  $y$  for different values of  $D$  in local (a) and random (b) adsorption model: (a)  $q = -0.05$ ; (b)  $q = 0.1$ ; the other parameter values are  $T = 0$ ,  $k = 0.407$  and  $\alpha = 0.01$ .

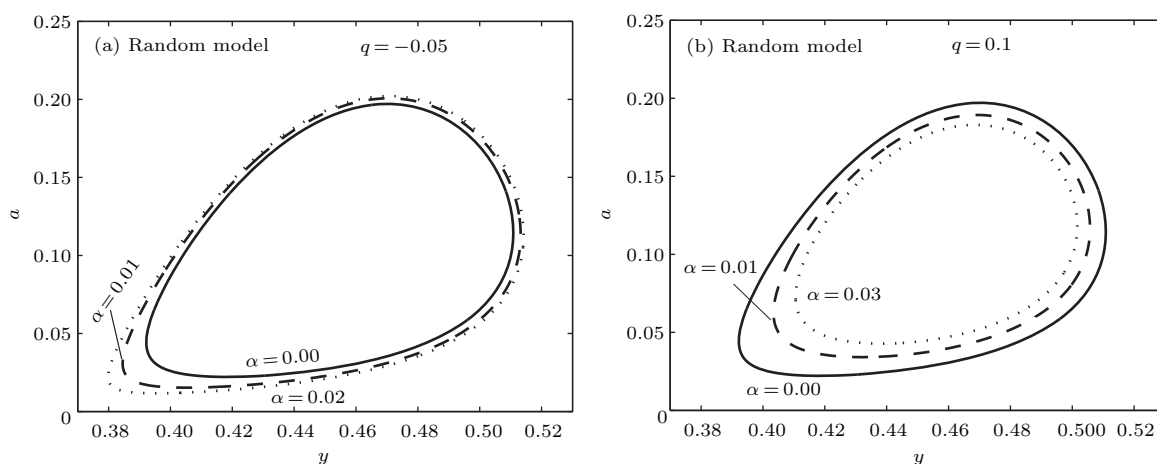


图6 不同噪声强度  $\alpha$  作用下随机吸附 DM 模型的分岔图 (a)  $q = -0.05$ ; (b)  $q = 0.1$ ; 其他参量是  $T = 0$ ,  $D = 0.001$  和  $k = 0.407$

Fig. 6. Bifurcation diagrams as a function of  $y$  for different values of  $\alpha$  in local (a) and random (b) adsorption model: (a)  $q = -0.05$ ; (b)  $q = 0.1$ ; the other parameter values are  $T = 0$ ,  $D = 0.001$  and  $k = 0.407$ .

### 3 结 论

在表面催化反应中, Ziff 等<sup>[42]</sup>以一氧化碳表面催化反应为原型, 提出了一个简单的 DM 反应模型. Hou 等<sup>[10]</sup>认为 DM 模型中一级相变可以看作是噪声诱导的相变. 我们研究表明 DM 模型中一级和二级动力学态变可以看作是噪声和延迟诱导的非平衡动力学相变<sup>[40]</sup>. 关于 DM 模型中一级和二级非平衡动力学相变点的定量预测, 随机吸附表面催化反应模型优于局域吸附表面催化反应模型<sup>[41]</sup>. 而在本文中, 我们比较感兴趣是噪声及其关联性 ( $q \neq 0$ ) 如何影响 DM 模型中一级和二级非平衡动力学相变点. 结果表明: 表面催化反应体系中二级非平衡动力学相变分岔点  $y_{s1}$  向右移动比较敏感于关联噪声强度  $q$ , 而一级非平衡动力学相变分岔点  $y_{s2}$  向左移动比较敏感于外部噪声强度  $D$ . 当两噪声负关联时 ( $q < 0$ ), 二级动力学相变分岔点  $y_{s1}$  向左移动比较敏感于内部噪声强度  $\alpha$ , 但是当两噪声正关联时 ( $q > 0$ ),  $y_{s1}$  向右移动比较敏感于内部噪声强度  $\alpha$ . 换句话说, 关联噪声和外部噪声致使反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  收缩. 当  $q < 0$  时, 内部噪声致使反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  变宽, 而当  $q > 0$  时, 内部噪声致使反应窗口的宽度  $\Omega = y_{s2} - y_{s1}$  收缩.

总之, 外部噪声会对系统的相变行为产生极大影响, 因此引起了广泛关注<sup>[10]</sup>. 但是内部噪声对系统的相变行为的影响依赖两噪声关联强度. 当

$q = 0$ , 方程 (21) 变为

$$F = M_q(a) - Dh(a)h'(a) = 0. \quad (22)$$

因此, 从方程 (22) 可以看出, 当两噪声无关联 ( $q = 0$ ) 时, 内部噪声对系统的相变行为没有影响. 只有当内部和外部噪声关联 ( $q \neq 0$ ) 时, 内部噪声才会对系统的动力学相变行为产生影响. 从这种意义上说, 关联噪声致使反应窗口变化对 DM 模型中一级和二级非平衡动力学相变研究具有重要的科学意义及潜在应用价值.

### 参考文献

- [1] Xin H W, Hou Z H 2009 *Nonlinear Chemistry* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) pp1-10 (in Chinese) [辛厚文, 侯中怀 2009 非线性化学 (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第 1—10 页]
- [2] Zeng C H 2014 *Ph. D. Dissertation* (Kunming: Kunming University of Science and Technology) (in Chinese) [曾春华 2014 博士学位论文 (昆明: 昆明理工大学)]
- [3] Hu G, Ditzinger T, Ning C Z, Haken H 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 807
- [4] Bao J D, Zhuo Y Z 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 138107
- [5] Glansdorff P, Prigogine I 1971 *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (New York: Wiley-Interscience) pp21-50
- [6] Yu W, Zhang J, Tang J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 200201 (in Chinese) [于文婷, 张娟, 唐军 2017 物理学报 **66** 200201]
- [7] Jia Y, Li J R 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 994
- [8] Ai B Q, Wang X J, Liu G T, et al. 2003 *Phys. Rev. E* **67** 022903
- [9] Hou Z, Xin H 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11508



- [10] Hou Z, Yang L, Xin H 1998 *Surface Sci.* **399** L332
- [11] Suchorski Y, Beben J, James E W, et al. 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1907
- [12] Sachs C, Hildebrand M, Volkening S, et al. 2001 *Science* **293** 1635
- [13] Peskov N V, Slinko M M, Jaeger N I 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2098
- [14] Zhao G, Hou Z H, Xin H W 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 8515
- [15] Zhao N, Luo J 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 7761
- [16] Luo J, Zhao N, Hu B 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4149
- [17] Hayase Y, Wehner S, Kuppers J, Brand H R 2004 *Phys. Rev. E* **69** 021609
- [18] Pineda M, Imbihl R, Schimansky-Geier L 2007 *Phys. Rev. E* **75** 061107
- [19] Pineda M, Toral R 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 124707
- [20] Pineda M, Imbihl R, Schimansky-Geier L 2010 *Physica A* **389** 1178
- [21] Cisternas J, Lecaros R, Wehner S 2011 *Eur. Phys. J. D* **62** 91
- [22] Fulinski A, Telejko T 1991 *Phys. Lett. A* **152** 11
- [23] Zhou R W, Li J C, Dong Z W, et al. 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 040501 (in Chinese) [周若微, 李江城, 董志伟, 等 2017 物理学报 **66** 040501]
- [24] Madureira A J R, Hänggi P, Wio H S 1996 *Phys. Lett. A* **217** 248
- [25] Zeng C, Zeng J, Liu F, Wang H 2016 *Sci. Reports* **6** 19591
- [26] Shit A, Chattopadhyay S, Banik S K, Chaudhuri J R 2010 *Chaos* **20** 023130
- [27] Tessone C J, Wio H S, Hänggi P 2000 *Phys. Rev. E* **62** 4623
- [28] Jia Y, Yu S N, Li J R 2000 *Phys. Rev. E* **62** 1869
- [29] Zeng C, Zhou X, Tao S 2009 *J. Phys. A: Math. Theor.* **42** 495002
- [30] Zeng C, Wang H 2010 *J. Stat. Phys.* **141** 889
- [31] Zeng C, Gong A, Tian Y 2010 *Physica A* **389** 1971
- [32] Zeng C H, Wang H, Nie L R 2012 *Chaos* **22** 033125
- [33] Zeng C H, Wang H, Nie L R 2012 *Chaos* **22** 039901
- [34] Liu Q, Jia Y 2004 *Phys. Rev. E* **70** 041907
- [35] Zhang X D, Yang X Q, Tao Y 2011 *Plos One* **6** 17104
- [36] Ghosh S, Banerjee S, Bose I 2012 *Eur. Phys. J. E* **35** 11
- [37] Zeng C, Han Q L, Yang T, Wang H, Jia Z L 2013 *J. Stat. Mech.* **2013** P10017
- [38] Duan W, Zeng C 2017 *Appl. Math. Comput.* **292** 400
- [39] Duan W, Zeng C 2017 *Appl. Math. Comput.* **293** 611
- [40] Zeng C, Wang H 2012 *Chem. Phys.* **402** 1
- [41] Zeng C, Wang H, Yang T, et al. 2014 *Eur. Phys. J. B* **87** 137
- [42] Ziff R M, Gulari E, Barshad Y 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2553
- [43] Dickman R 1986 *Phys. Rev. A* **34** 4246
- [44] Tammaro M, Evans J W 1995 *Phys. Rev. E* **52** 2310
- [45] Turanyi T, Tomlin A, Pilling M 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 1674
- [46] Bennett M R, Volfson D, Tsimring L, Hasty J 2007 *Biophys. J.* **92** 3501
- [47] Pineda M, Toral R 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 124707
- [48] Frank T D 2005 *Phys. Rev. E* **71** 031106
- [49] Frank T D 2005 *Phys. Rev. E* **72** 011112
- [50] Gitterman M 1999 *J. Phys. A* **32** L293
- [51] Berdichevsky V, Gitterman M 1999 *Phys. Rev. E* **60** 1494

# Correlated noise induced non-equilibrium phase transition in surface catalytic reaction model\*

Liu Rui-Fen<sup>1)</sup> Hui Zhi-Xin<sup>2)</sup> Xiong Ke-Zhao<sup>3)</sup> Zeng Chun-Hua<sup>1)†</sup>

1) (*Institute of Physical and Engineering Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China*)

2) (*School of Physics and Electronic Information Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan 756000, China*)

3) (*Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China*)

( Received 1 February 2018; revised manuscript received 17 May 2018 )

## Abstract

In recent years, with the development of chemical study of complex systems, such as surface catalytic system, etc. the research of nonlinear dynamics problem of complex system has received much attention. These systems have high-degree complexity, and they are inevitably affected by intrinsic and extrinsic fluctuations (noise) and time delay. The combination of noise and time delay is ubiquitous in nature, and often changes fundamentally dynamical behavior of the system, and thus making the system produce more richer and complex dynamical behaviors. At present, in the theoretical studies of the nonlinear dynamic properties, the macroeconomic deterministic or stochastic dynamic equation is adopted most, and the time delay factor, especially the influences of combination of noise and time delay on complex system are rarely taken into account. Thus, the study of the character, mechanism and application has important realistic significance and scientific value. In this paper, we first introduce the Dimer-Monomer reaction model (DM model), where various dimer adsorption mechanisms in catalyst surface, namely, the local and random adsorption surface catalytic reaction models are considered. Then we use the stochastic delayed theory involved in this paper and its extension, including the analytical approximation and numerical simulation of complex systems under the action of noise and time delay. In this paper, we consider the effects of noise and time-delayed feedback in the surface catalytic reaction model, and construct a delayed monomer-dimer surface reaction model including correlated noise. According to the Langevin equation, applying small delay approximation, we obtain the delayed Fokker-Planck equation for calculating characteristic parameters of the non-equilibrium phase transition behavior (the extreme of the steady state probability distribution), analyzing the effect mechanism of noise and its correlation with the non-equilibrium phase transition. The MD model exhibits the first- and second-order phase transition, namely, the reactive window between first- and second-order phase transition. The MD models for various dimer adsorption mechanisms (namely, local and random adsorption models) are discussed. The results are indicated as follows. (1) The external noise and correlation between two noise signals cause the reactive window width to contract. (2) The influence of the internal noise on the behavior of non-equilibrium dynamical phase transition depends on the noise correlation, i.e., when the two noise signals are negatively correlated, the internal noise causes the reactive window width to expand. However when the two noise signals are positively correlated, the internal noise causes the reactive window width to contract. (3) The noise-caused changes of reaction window have important scientific significance in the first- and second-order phase transition of the MD surface reaction model.

**Keywords:** surface catalytic reaction model, correlated noises, non-equilibrium phase transition

**PACS:** 05.40.-a, 05.45.-a

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180250

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11665014), the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (Grant No. 2017FB003), the Candidate Talents Training Fund of Yunnan Province, China (Grant No. 2015HB025), the Natural Science Foundation of Ningxia, China (Grant No. NZ17255), and the Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of Ningxia, China (Grant No. NGY2016194).

† Corresponding author. E-mail: [zchh2009@126.com](mailto:zchh2009@126.com)