

# $\text{IO}_3^- - \text{AsO}_3^{3-}$ 化学反应中的随机共振\*

蒋勇军<sup>a</sup> 钟实<sup>b</sup> 辛厚文<sup>a, b\*\*</sup>

(a. 中国科学技术大学非线性科学中心, b. 化学物理系 合肥 230026)

**摘要:** 通过计算机模拟,在  $\text{IO}_3^- - \text{AsO}_3^{3-}$  化学双稳体系中,对反应控制参量加入周期信号和高斯噪声,体系由于信号和噪声的作用发生上下态之间相互跃迁.计算输出时间序列的功率谱,发现信号在噪声的作用下被放大,在某一最佳噪声强度下,存在一个最大的信噪比输出,表现出随机共振的特征.

**关键词:** 随机共振; 信噪比; 信号; 噪声; 化学双稳态

中图分类号: O422.8

文献标识码: A

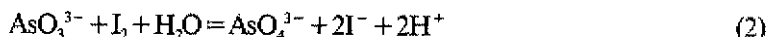
## 1 引言

随机共振是 Benzi 等人在解释古冰川气候的周期变化中提出来的<sup>[1]</sup>,这种现象指的是非线性体系,输入弱信号和噪声三者的协作效应,外加信号和噪声的体系存在一个阈值,当低于阈值的信号振幅和噪声强度的加和超过阈值时,信号在噪声的帮助下被迅速放大.随机共振常用体系输出信号的信噪比(SNR)来表征,在合适的噪声强度下输出信号的信噪比有一个极大值.随机共振体现了噪声的积极作用,在物理<sup>[2-4]</sup>、生物<sup>[5-7]</sup>、技术<sup>[8]</sup>等领域取得了广泛的应用和进展,也引起了越来越多的化学工作者的兴趣<sup>[9,10]</sup>.

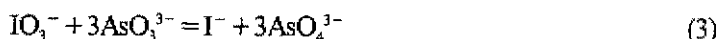
本文在  $\text{IO}_3^- - \text{AsO}_3^{3-}$  连续流动搅拌体系中加入信号和噪声,通过计算机模拟,观察到有随机共振现象存在.

## 2 模拟

$\text{IO}_3^- - \text{AsO}_3^{3-}$  化学反应的反应步骤为<sup>[11]</sup>:



总反应式为(1)+3(2):



反应速率为:

$$Ra = -d[\text{IO}_3^-]/dt = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{I}^-][\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2 \quad (4)$$

反应(1)为总个反应的速率决定步骤.当  $[\text{H}^+]$  一定时,反应速率  $Ra$  只与  $[\text{I}^-]$  和  $[\text{IO}_3^-]$  有关,其

\* 国家自然科学基金资助课题(No. 29673039).

\*\* 通讯联系人

中  $I^-$ 、 $IO_3^-$  的反应速率为:

$$d[I^-]/dt = Ra + k_0([I^-]_0 - [I^-]) \quad (5)$$

$$d[IO_3^-]/dt = Ra + k_0([IO_3^-]_0 - [IO_3^-]) \quad (6)$$

其中,  $k_0$  是反应物在反应器中停滞时间的倒数即反应物的流速,  $[I^-]_0$  和  $[IO_3^-]_0$  是连续注入的浓度, 并且有  $[IO_3^-]_0 + [I^-]_0 = [IO_3^-] + [I^-]$ . 对 (5) 式进行稳定性分析, 可以得到稳态的  $[I^-]$  与流速  $k_0$  的关系, 见图 1, 流速在  $b \sim b'$  区间, 体系存在三重态, 其中  $PP'$  和  $QQ'$  为稳定分支,  $P'Q$  为不稳定分支, 同时存在滞后现象, 在  $b$  和  $b'$  两处,  $PP'$  和  $QQ'$  上下态可以互相跃迁. 本文取  $[IO_3^-]_0 = 6.595 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[I^-]_0 = 1.85 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $[H^+] = 6.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $k_1 = 45 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 4.5 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

为了研究随机共振我们在方程 (5) 的控制参量  $k_0$  中加入周期信号和高斯白噪声, 即:

$$k_0 = k_0^0 [1 + \alpha \cos(2\pi\omega t) + \beta \Gamma(\delta)]$$

其中,  $k_0^0$  是反应物恒定的流速 ( $k_0^0$  处于双稳区之内),  $\alpha$  和  $\omega$  分别是外加信号的振幅和频率,  $\beta$

为噪声强度,  $\delta$  为噪声脉冲的长度. 本文取  $k_0^0 = 2.4625 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.69$ ,  $\omega = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\delta = 4$ . 即信号的周期  $T = 2 \times 10^4 \text{ s}$ , 在一个周期内引入  $5 \times 10^3$  个噪声, 采样频率为  $0.001 \text{ s}^{-1}$ .

当  $[I^-]_0$  取不同的初值时, 体系可能处在上态或下态, 今选取初值使体系处于下态, 只有信号的作用下, 体系在下态附近振荡, 如图 2a 所示 ( $\beta = 0$ ); 加入较小强度的噪声, 体系振荡振幅

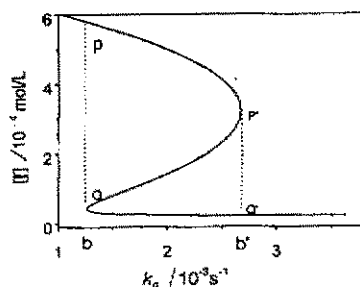


图 1 从模型 (5) ~ (6) 所得的  $[I^-]$  对流速的双稳态图

Fig. 1  $[I^-]$  as a function of  $k_0$  calculated from model (5) ~ (6)

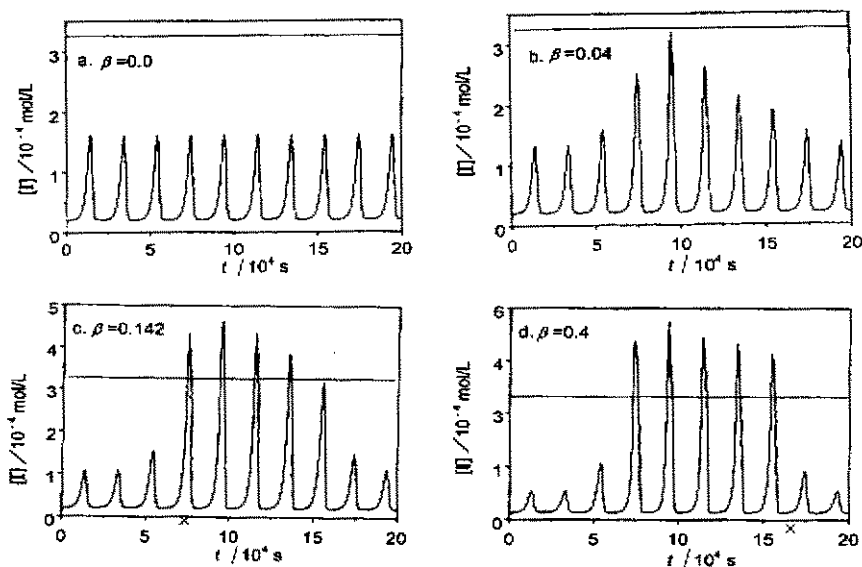


图 2  $[I^-]$  在流速处于双稳态内受到周期信号和高斯噪声扰动的时间序列

保持信号不变, 振幅  $\alpha = 0.69$ , 频率  $\omega = 5 \times 10^{-5}$ , 逐步增大噪声强度

Fig. 2 Calculated  $[I^-]$  versus time.  $\alpha = 0.69$ ,  $\omega = 5 \times 10^{-5}$

加大, 但不会跃迁到上态, 如图 2b 所示 ( $\beta=0.04$ ), 作相应的功率谱分析计算其信噪比为 71.5; 增大噪声的强度, 体系在上下态之间跃迁, 如图 2c 所示 ( $\beta=0.142$ ), 计算相应的信噪比为 1028.4, 此时为体系、信号和噪声三者的最佳匹配, 信号在噪声的作用下被迅速放大, 即出现随机共振现象; 更大的噪声强度, 体系在上下态之间跃迁, 能到达的上态的浓度更大, 如图 2d 所示 ( $\beta=0.4$ ), 计算相应的信噪比为 401.4, 此时过大的噪声将信号淹没; 图 3 给出了体系双稳态时信噪比随噪声强度变化的曲线, 由图可知, 输出信号的信噪比随噪声强度的增加而增大有一个极大值, 然后降低, 表现出随机共振的特征。

### 3 讨论

我们在液相连续流动搅拌  $\text{IO}_3^- - \text{AsO}_3^{3-}$  化学双稳体系中加入周期信号和高斯噪声, 通过计算机模拟, 观察到有随机共振现象存在, 最佳噪声强度与周期信号的振幅和频率, 噪声脉冲的长度, 反应物恒定流速的取值等有关, 其中信号的频率越大, 导致体系跃迁的信号的振幅也越大, 为体现噪声的积极作用及与信号和体系之间的协作, 我们选择信号的频率和振幅使得跃迁恰好不能发生, 这样在很小的噪声强度作用下体系就能发生跃迁; 反应物的恒定流速取为  $2.4625 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 是因为体系的势函数在这一流速下大致具有对称双势阱的特征。实验验证在进一步准备之中。

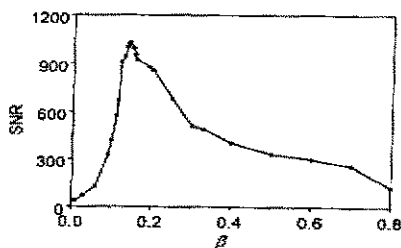


图 3 信噪比随噪声强度的变化

Fig. 3 SNR as evaluated from the Fourier power spectra versus the noise amplitude

### 参 考 文 献

- [1] Benzi R, Parisi G, et al. *J. Phys.*, 1981, **A14**: 453
- [2] Wiesenfeld K, Moss F. *Nature*, 1995, **373**: 33
- [3] Gammaitoni L, Hanggi P, Jung P, Marchesoni F, *Rev. Mod. Phys.*, 1998, **70**: 233
- [4] Pikovsky A S, Kurths J. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 775
- [5] Jung P, Wiesenfeld K. *Nature*, 1997, **385**: 291
- [6] Cordo P, Inglis J T, et al. *Nature*, 1996, **383**: 769
- [7] Mato G. *Phys. Rev. E.*, 1998, **58**: 876
- [8] Hibbs A D, Singsaas A L, et al. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**: 2582
- [9] Guderian A, Schneider F W, et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 4437; Forster A, Merget M, Schneider F W. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 4442
- [10] Yang Lingfa, Hou Zhonghuai, Zhou Baojing, Xin Houwen. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 6456; Yang Lingfa, Hou Zhonghuai, Xin Houwen. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 2002
- [11] Ganapathisubramanian N, Showalter K J. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**: 1098

## Stochastic Resonance in the Iodate—Arsenic(III) Reaction\*

Jiang Yongjun<sup>a</sup> Zhong Shi<sup>b</sup> Xin Houwen<sup>a,b\*\*</sup>

(*a. Center of Nonlinear Science, b. Department of Chemical Physics,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

**Abstract** We demonstrate the phenomenon of stochastic resonance in the bistable Iodate—Arsenic(III) reaction with a sinusoidal signal and a gauss white noise imposed on the flow rate by computer simulation. With the help of the signal and noise, the system hops between the two steady state. From the analysis of the time series output, the signal is amplified by noise. When stochastic resonance is achieved, the signal-to-noise ratio pass through a maximum at an optimal noise level.

**Key words** Stochastic resonance, Signal-to-noise ratio, Signal, Noise

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29673039).

\*\* To whom correspondence should be addressed.