

化学体系随机共振现象的理论研究*

辛厚文

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘要: 化学体系中随机共振现象的特性、机理、本质和应用的研究是非常重要的前沿课题,综述中国科学技术大学非线性化学实验室,在化学体系随机共振现象的理论研究中,所取得的主要成果,并阐述化学体系随机共振现象研究中所提出来的若干重要问题:非均相化学体系中随机共振;化学体系中内信号随机共振;化学体系中多重随机共振;化学体系中随机共振的调制;化学体系中色噪声作用下的随机共振;化学体系中时空随机共振;耦合化学体系中随机共振;化学体系中双参量随机共振。

关键词: 随机共振; 噪声; 相干振荡; 螺旋波

中图分类号: O422.8 **文献标识码:** A

1 引言

当噪声和信号同时作用于非线性体系时,固定输入信号强度而增加输入噪声强度,显然降低了输入的信噪比,但人们出乎意料地发现:输出的信噪比大幅度的增加,并且存在某一最佳输入噪声强度,使体系产生最高信噪比输出,即输出信噪比随输入噪声强度的增加可以呈现出极大值。这种现象被称为随机共振,它是非线性体系,噪声和信号三者之间的协作效应。已经证明,在信噪比出现极大值时,输出信号被放大而输出噪声功率最小,这就表明,随机共振时发生了无序噪声能量向有序信号的转变。

随机共振的概念是在1981年, Benzi 等人在研究古气象问题时,首先提出来的^[1]。1983年, Fauve 等人在电路体系中实现了随机共振的第一个实验^[2]。显示随机共振的第二个实验是 McNamara 等人于1988年在光学体系中完成的^[3]。直到1996年, Schneider 等人才首次在实验上发现化学反应体系中随机共振现象^[4-6],他们的实验是在均相反应体系中进行的。近几年来,我们从理论上研究了非均相反应体系中随机共振现象,得到了一些重要的结果^[7-19]。目前,在许多科学领域都相继发现了随机共振现象。随机共振现象的研究正处于蓬勃发展之中,可以预料,无论随机共振理论还是其应用领域,都会得到迅速进展。

在本文中,综述我们在化学体系随机共振现象的理论研究中所取得的主要成果,并阐述化学体系随机共振现象研究中所提出来的若干重要问题。

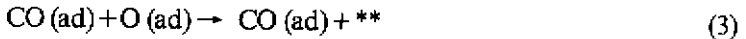
2 非均相化学体系中随机共振

我们首次从理论上得到如下三类非均相化学反应体系中存在着随机共振现象: CO 表面

* 国家自然科学基金资助项目 (No.29892165)。

催化氧化反应体系^[9]; NO+CO 表面催化还原反应体系^[10]; 液膜振荡(人工可兴奋膜)体系^[11]。现以 CO 表面催化氧化体系为例, 具体说明非均相化学反应体系中随机共振现象。

CO 在 Pt (110) 单晶表面上催化氧化反应机理如下:



其中, * 为一个空吸附位, (ad) 为相应的吸附态。从这个反应模型, 已得到了如下三变量动力学方程^[20, 21]:

$$\frac{du}{dt} = K_u P_u S_u [1 - (\frac{u}{u_s})^3] - k_2 u - k_3 u \quad (4)$$

$$\frac{dv}{dt} = K_v P_v S_v [1 - (\frac{u}{u_s} - \frac{v}{v_s})^3] - k_3 u v \quad (5)$$

$$\frac{dw}{dt} = \begin{cases} -K_5 W & u \leq u_1 \\ K_5 (\sum_{i=0}^3 r_i u^i - w) & u_1 < u < u_2 \\ K_5 (1 - w) & u \geq u_2 \end{cases} \quad (6)$$

其中, u 和 v 分别为 CO 和 O 的覆盖度; 实验上发现^[22], 在 Pt (100) 表面上存在一种吸附诱导的结构相变, 即随着 CO 覆盖度的增加, 一种“1×2”的构型向另外一种“1×1”构型的转变, W 表示表面上“1×1”构型所占的比例; u_s 和 v_s 为 CO 和 O 的饱和覆盖度, K_u 和 K_v 为它们的吸附系数; K_2 , K_3 和 K_5 分别为脱附系数、反应速率系数和相变系数, 它们都与温度 T 有关, 可通过 Arrhenius 公式表示; S_u 和 S_v 分别为 CO 和 O 的粘滞系数, 取为 $S_u = 1$ 和 $S_v = 0.6W + 0.4(1 - W)$; r_0, r_1, r_2, r_3 是三次函数拟合系数; u_1 和 u_2 分别为吸附诱导的结构相变的初生阈值和完成阈值, 这些参数均可由实验确定^[21], P_u 和 P_v 分别为气相 CO 和 O 的分压。

在动力学方程 (4) ~ (6) 中, 状态参量为 (u, v, w) , 控制参量为 (P_u, P_v, T) 。当固定 $P_v = 1.3 \times 10^{-2}$ Pa, $T = 539$ K, 以 P_u 作为唯一控制参量时, 我们可得到动力学体系的分岔图, 如图 1 所示, 由此图可以看到: B 为鞍结点, 当 P_u 小于 P_B 时, 体系只有低占据态; 当 P_u 大于 P_E 时, 由低占据态提前失稳, 只存在高占据态; 在两者之间, 视初值的不同, 体系可以演化到低占据态或高占据态, 即在 $P_u = (36 \pm 0.25) \times 10^{-4}$ Pa 的范围内, 存在有双稳态。与一维双稳态相比, 这

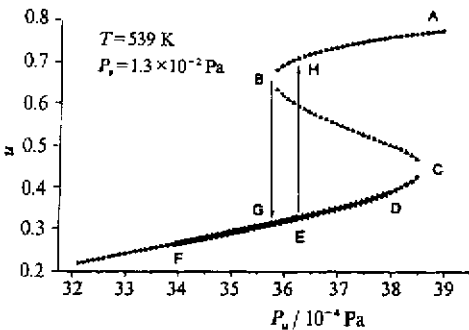


图 1 双稳态分岔图

Fig. 1 Bifurcation diagram of bistable state

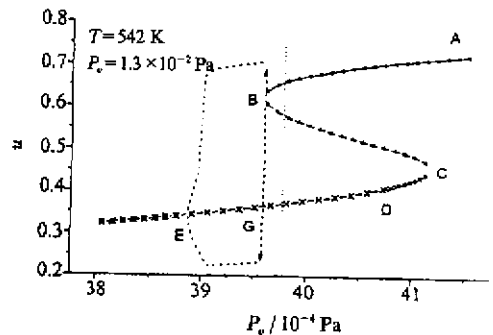


图 2 振荡态分岔图

Fig. 2 Bifurcation diagram of oscillatory state

里的双稳态区是狭窄的。一般地,围绕不稳定的焦点,存在一个稳定的极限环,但在这里我们发现,在 E 点处的极限环大小已超出上鞍结点,所以不可能稳定存在化学振荡,这使得体系在 E 点处提前失稳,双稳态只处于 B 到 E 之间,而一维体系需要发展到 C 处才向上态跃迁。当 $T=542\text{K}$ 时,所得到的分岔图,如图 2 所示。在此图的 EG 段存在唯一的不稳定的焦点,包围它存在一个稳定的极限环,虚线所勾画的范围代表振荡的幅度,即在 EG 范围内存在振荡态。

为了研究此体系的随机共振现象,我们对控制参量 P_u , 同时加载周期信号和噪声进行调制,即:

$$P_u = P_{u0} [1 + A \sin(2\pi f t) + 2D \xi(t)] \quad (7)$$

其中, P_{u0} 为由恒定流速所确定的 CO 气体的压强; A 和 f 分别为周期信号的振幅和频率; D 为噪声强度。对于 Gauss 型自噪声, $\xi(t)$ 满足如下的条件:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2) \quad (8)$$

首先,我们把 P_{u0} 取为图 1 双稳态范围内,即取 $P_{u0} = 36.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 取 $A = 0.02$, $f = 0.1 \text{Hz}$ 的弱低频信号。把 (7) 和 (8) 式代入到动力学方程 (4) ~ (6) 中,我们取初值使体系处于下态,通过数值计算,所得到的结果如图 3 所示。由此图可以看到:在没有噪声或噪声强度很小时,体

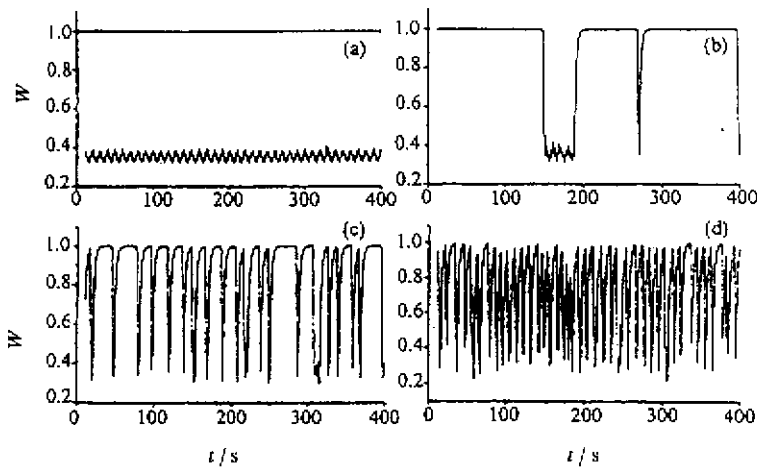


图 3 双稳态时体系对外信号和噪声作用响应的时序图

Fig. 3 Time series of the transitions in bistable region

系只能在下态附近作小范围的振荡,并不会跃迁到上态,如图 3(a) 所示;随着噪声强度增大,会发生由下态到上态的跃迁,但这种跃迁是很偶然的,如图 3(b) 所示;但是随着 D 进一步增大,取适当值时,噪声诱导的跃迁和信号频率发生同步时,这时两态之间的跃迁最有规律,如图 3(c) 所示;当噪声强度过大时,则信号完全淹没在噪声之中,此时上下两态的跃迁完全是一种杂乱无规的,如图 3(d) 所示。通过进一步计算相关函数功率谱,并由功率谱上信号和噪声强度的比值计算信噪比 SNR,我们得到 SNR 随噪声强度 D 的变化呈现出一极大值,即存在着随机共振现象,如图 4 所示。在此图中,黑点是我们计算的结果,实线是函数拟合的结果:

$$R = S/N = \lambda(A/D)^2 \exp(-2\Delta V/D) \quad (9)$$

此 $\Delta V \approx D_{\text{max}}$ 是势垒高度。(9) 式是一维双稳态模型,在绝热近似,以及小噪声 $D \ll 1$, 小信号

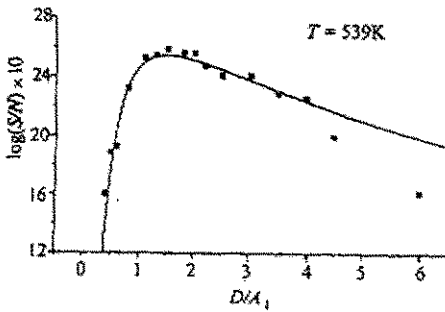


图 4 双稳态时 SNR~D 的关系曲线
Fig. 4 SNR vs D in bistable region

我们得到 SNR 随噪声强度 D 的变化也呈现出一极大值, 即也存在着随机共振现象, 如图 5 所示。在此图中实线也是由 (9) 式拟合的结果。这个结果表明, 在稳定极限环和稳定不动点所形成的“双稳态”之间, 也可产生随机共振, 也就是说随机共振现象并不一定需要多稳态的共存。

3 化学体系中内信号随机共振

通常认为, 产生随机共振现象需要三个要素: 外信号、噪声和非线性体系。我们对一些化学反应体系的研究中发现, 不向体系输入外信号只输入噪声时, 噪声诱导的相干振荡的强度随着输入噪声强度的变化, 也呈现出极大值, 表现出随机共振的特征。若把噪声诱导的相干振荡看作为内信号, 则可称此种现象为内信号随机共振现象。现以 NO+CO 表面催化还原体系为例, 具体说明化学体系中内信号随机共振现象^[3]。

NO 和 CO 在 Pt(100) 单晶表面上催化还原反应机理如下:



从这个反应模型, 已得到三变量的动力学方程^[3, 23]:

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_1 P_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{NO}}) - k_2 \theta_{\text{CO}} - k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (15)$$

$$\frac{d\theta_{\text{NO}}}{dt} = k_1 P_{\text{NO}} (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{NO}}) - k_4 \theta_{\text{NO}} - k_5 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{empty}} \quad (16)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = k_5 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{empty}} - k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (17)$$

$A \ll 1$ 近似下, 通过 Fockker-Planck 方程求得信噪比^[23], 从计算点和拟合曲线对比可知, 峰值处拟合较好, 但在大噪声强度下偏离, 这与 (9) 式的约束条件有关。

其次, 我们把 P_{in} 取为图 2 的振荡区边缘 G 附近, 即取 $P_{\text{in}} = 39.8 \times 10^{-4}$ Pa, 取初值使体系处于上枝对应的单稳态。当噪音 $D=0$ 时, 只施加 $A=0.25$, $f_s=0.1\text{Hz}$ 的弱信号不能激发体系向振荡态的跃迁, 当 $D \neq 0$ 时, 才可能使体系向振荡态跃迁, 类似于上述双稳态时的做法,

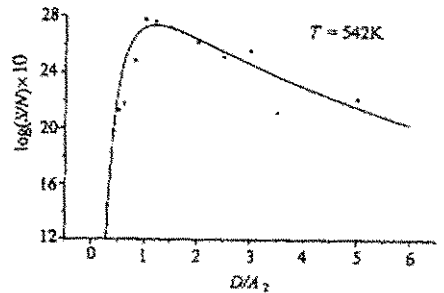


图 5 振荡态时 SNR~D 的关系曲线
Fig. 5 SNR vs D in oscillatory region.

其中, 状态变量 θ_{CO} , θ_{NO} , θ_O 和 θ_{empty} 分别是 CO、NO、O 和空吸附位的覆盖度; 控制参量 P_{CO} , P_{NO} 和 T 分别是 CO 和 NO 的气相压强, 以及催化剂的温度. 在实际过程中, CO、NO 和 O 在表面的吸附有一个饱和覆盖度 Θ_{CO} , Θ_{NO} 和 Θ_O , 当它们的覆盖度超过这些值时, 不再能吸附, 即 $\theta_{empty}=0$, 因此, θ_{empty} 并不是简单的表达为 $\theta_{empty}=1-\theta_O-\theta_{CO}-\theta_{NO}$, 而是:

$$\theta_{empty} = \max\{[1 - (\theta_{CO} + \theta_{NO}) / \Theta_{CO, NO} - \theta_O / \Theta_O], 0\} \quad (18)$$

另外, 由于相互排斥作用, NO 和 CO 脱附的活化能随着它们覆盖度的增加而降低, 从而满足如下关系式:

$$E_{ad}^{NO, CO}(\theta) = E_{ad}^{NO, CO}(\Theta) - K_6(\theta_{NO} + \theta_{CO})^2 \quad (19)$$

所有的吸附、脱附、分解和反应系数 K_i , 都可由实验确定^[20].

当我们以 P_{NO} 为控制参量时, 由动力学方程 (15) ~ (19) 可得到与极限环产生相关的局域分岔图, 如图 6(a) 所示^[27]. 由此图可以看到, 在 $P_{NO}=3.2255 \times 10^{-5}$ 和 4.05×10^{-5} Pa 处有两个超临界 Hopf 分岔点, 其间是振荡区, 其振荡的幅度由虚线表示. 当我们以温度 T 作为控制参量时, 所得到的分岔图, 如图 6(b) 所示^[20]. 由此图可以看到, 振荡在 Hopf 分岔点 $T=420.5$ K 开始, 随着 T 的降低, 到 SL 分岔点结束, S_{n1} 和 S_{n2} 是两个鞍结分岔点.

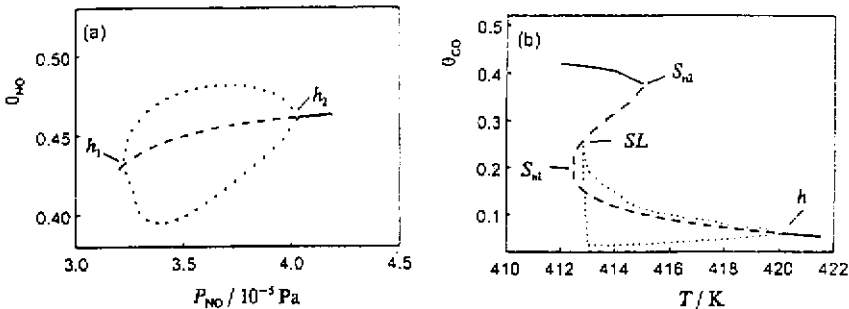


图 6 NO+CO 体系的两类分岔图

Fig. 6 Two kinds of bifurcation in NO+CO system

为了研究噪声诱导振荡行为, 我们取 P_{NO} 为

$$P_{NO} = P_{NO}^0 [1 + 2D\xi(t)] \quad (20)$$

其中, 取 $P_{NO}^0=3.22 \times 10^{-5}$ Pa, 非常接近图 6(a) 中 Hopf 分岔点 h_1 , 使其处于确定性稳定结点状态. 对于不同噪声强度下, 噪声诱导的功率谱如图 7 所示, 若 h 是功率谱峰的高度, $\Delta\omega$ 是 $h/2$ 高度时的峰宽, 则可用 h 或 $\beta = h / \Delta\omega$ 两种方法测度噪声诱导相干振荡的强度. 我们所得到的 h 或随着噪声强度 D 变化的曲线如图 8 所示, 表明此体系存在着内信号随机共振现象. 我们也研究了在图 6(a) 中 Hopf 分岔点 h_2 和图 6(b) 中 Hopf 分岔点 h 附近, 噪声诱导的振荡行为, 得到了类似的结果, 但是我们在图 6(b) 中 SL 分岔点附近用噪声调制控制参量 T , 没有

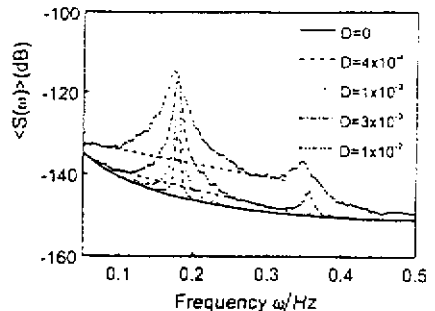


图 7 NO+CO 体系的噪声诱导的功率谱

Fig. 7 Noise-induced power spectra in NO+CO system

发现噪声诱导的相干振荡。这是因为分岔点 SL 的右侧两类稳定的状态共存，上枝是稳定结点，下枝是稳定的极限环，体系最终达到那个状态取决于起始条件，当控制参量 T 扰动到 T_{SL} 的右侧时，振荡不易发生，从而不易观测到噪声诱导的相干振荡。在上述两类分岔点 h 和 SL 处的不同情况表明，分岔图的结构在噪声诱导的动力学行为中起着非常重要的作用。

4 化学体系中多重随机共振

我们在 CO 表面催化氧化体系^[13]发现噪声诱导的相干振荡的幅度随着输入噪声幅度的变化，呈现出两个以上的极大值的现象，可称为多重随机共振。

CO 表面催化氧化体系中双随机共振。从图 2 可以看到，当控制参量 P_{CO} 在 EG 局域时，此体系处于振荡态， E 是超临界 Hopf 分岔点，此处 $P_{CO} \approx 38.845 \times 10^{-4}$ Pa， G 是不连续 Hopf 分岔点，此处 $P_{CO} \approx 39.56 \times 10^{-4}$ Pa。在图 9 中，

给出了这个振荡区中详细特性：虚线是振荡的振幅变化的范围，实线是振荡频率的变化规律。从此图可以看到：随着 P_{CO} 的增加，振荡的振幅开始时增大的非常快，然后突然饱和到一个常数值，振荡频率开始时非常迅速下降，然后几乎在相同的 P_{CO} 处也突然终止于一个常数值。

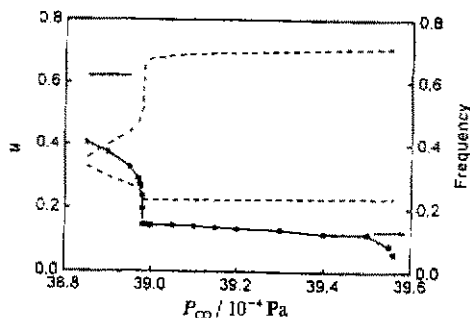


图 9 CO+O₂ 体系中确定性振荡的特性

Fig. 9 Characteristics of the deterministic oscillation in CO+O₂ system

我们取 $P_{CO} = 38.83 \times 10^{-4}$ Pa，它非常接近超临界 Hopf 分岔点，同时在此处不存在确定性的振荡。对动力学方程 (4)、(5)、(6) 和 (21) 进行数值计算，我们可得状态变量 u 的输出时间序列的功率谱：当 $D=0$ 时，此功率谱决没有任何峰值出现；而当 $D=4 \times 10^{-4}$ 很小时，在此功率谱中就呈现出尖锐的峰，表明发生了噪声诱导的相干振荡，它的频率 $\omega = 0.4065$ ，几乎等于在 $P_{CO} = 38.85 \times 10^{-4}$ Pa 处确定性振荡的频率 $\omega = 0.4041$ ；当增加 D 时，这个峰变得比较高和比较宽，而且它的频率向低频方向移动；当 $D=0.0051$ ，这个峰淹没在噪音背景之中；然而，当进一步增加噪声时，在比较低频 $\omega = 0.15$ 处，又呈现出另外一个尖锐的峰，随着 D 的增加，尽管此峰也变高和变宽，但其频率几乎保持不变，近似等于大振幅的稳定性振荡的频率 $\omega = 0.145$ 。当然，非常大的噪声时，此峰也消失了。在图 10a 中，我们给出了 $D=4 \times 10^{-4}$ 、 1.3×10^{-3} 和 0.03 时三种典型情况下的功率谱。我们近似用功率谱上峰值的高度 h 度量噪声诱导相干振荡的强度，所得到的噪声诱导相干振荡的强度随噪声强度的变化曲线，如图 10b 所示。由此图可以看到，此体系不但呈现出内信号的随机共振行为，而且发生了双随机共振现象。双随机共振现象的发生是与图 24 所示的稳定性振荡的特征密切相关。这种双随机共振现象表明，不同噪声强度有利于不同

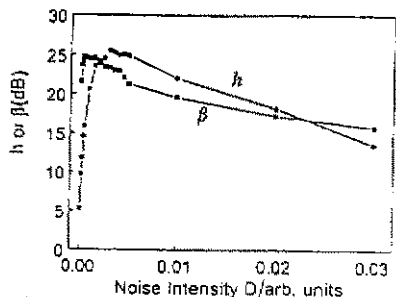


图 8 NO+CO 体系的内信号随机共振

Fig. 8 Internal signal SR in NO+CO system

为了研究噪声诱导的振荡行为，我们只用噪声调制控制参量 P_w ，即

$$P_w = P_{w0} [1 + 2D\zeta(t)] \quad (21)$$

率的信号的增强,这是一种噪声选择的效应。

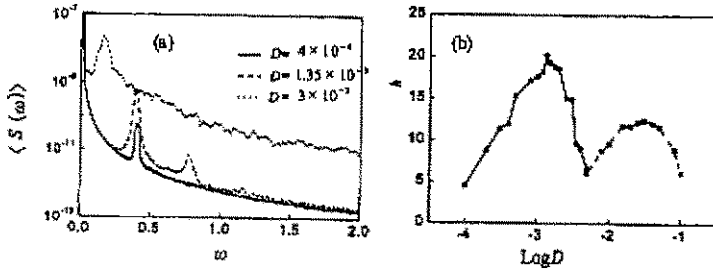


图 10 CO+O₂ 体系中噪声诱导的功率谱 (a) 和双随机共振 (b)

Fig. 10 (a) Noise-induced power spectra and (b) stochastic bi-resonance in CO+O₂ system

最近,我们在布鲁塞尔子体系中,发现噪声诱导相干振荡强度随输入噪声强度的变化,呈现出三个极大值的多重随机共振现象。

5 化学体系中随机共振的调制

我们在流动反应体系^[14]和 NO+CO 表面催化还原体系^[16]中都发现内信号随机共振峰的高度,随着噪声作用时间 τ 的增大,也呈现出一个或多个极大值,这就表明,我们可以利用噪声作用时间 τ 来调制随机共振的强度。

在流动反应体系中 $A \rightarrow B$ 的不可逆反应,可用如下的动力学方程描述^[20]:

$$x' = 1 - x - xDE(y) \tag{22}$$

$$y' = -\beta y + xBDE(y) \tag{23}$$

$$E(y) = \exp[y/(1 + \eta y)] \tag{24}$$

其中, x 和 y 分别为成分 A 的无量纲的浓度和温度,参量 D, B, β 和 η 与控制参量 j (流速) 和 T_c (温度) 的关系为:

$$\begin{aligned} \eta &= T^*/8827, \quad D = 8.2365 \times 10^{10} e^{1/\eta T^*}, \\ \beta &= 1 + 4.08/j, \quad T^* = (885.8j + 11.02T_c)/(2.7j + 11.02) \end{aligned} \tag{25}$$

对于 $T_c = 292$ K 时,此动力学体系的分岔图如图 11 所示,在此图中包括鞍结分岔点 j_{mp} , 超临界 Hopf 分岔点 j_h 和次临界 Hopf 分岔点 j'_h 。在双稳区域 j_{mp} 和 j'_h 中,稳定结点被一个小的不稳定极限环(点线)和一个大的稳定极限环(点划线)所包围,为了研究此体系中噪声诱导的相干振荡的特性,我们把控制参量 j 取在超临界 Hopf 分岔点附近,即取:

为了研究此体系中噪声诱导的相干振荡的特性,我们把控制参量 j 取在超临界 Hopf 分岔点附近,即取:

$$j = j_h [1 + 2D\xi(t)] \quad j_h = 0.998 \tag{26}$$

$$\xi(t) = \sum_{i=0}^{\infty} \xi_i \Gamma(t - it) \tag{27}$$

$$\Gamma(x) = \begin{cases} 1 & 0 \leq x < \tau \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \tag{28}$$

$$\langle \xi_i \rangle = 0 \quad \langle \xi_i \xi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{29}$$

其中, τ 是每个噪声脉冲的作用时间,我们得到的结果是:噪声诱导相干振荡的强度不仅随着噪声强度的变化呈现出极大值,如图 12(a) 所

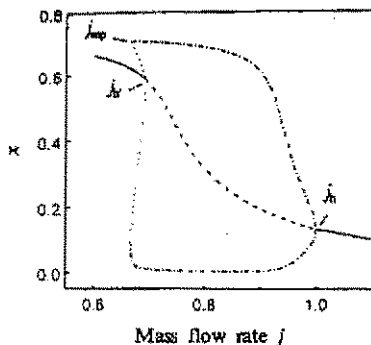


图 11 流动反应体系 A → B 的分岔图

Fig. 11 Bifurcation diagram of flow reaction system A → B

示,而且也随着噪声的作用时间 τ 的变化呈现出极大值,如图 12(b) 所示。此结果表明,此体系不仅存在着内信号随机共振,而且可以利用噪声作用时间 τ 来增强随机共振的强度。

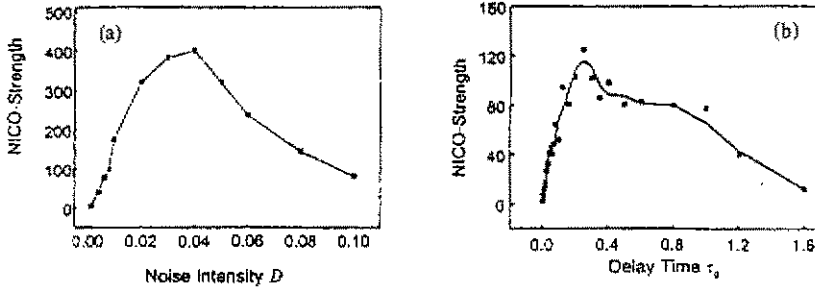


图 12 流动反应体系 $A \rightarrow B$ 中随机共振的调制

(a). $\tau_0 = 0.01$ 时随机共振行为, (b). 改变 τ_0 时诱导出的随机共振行为。

Fig. 12 Modulation of SR in flow reaction system $A \rightarrow B$

(a). SR with $\tau_0 = 0.01$, (b). Dependence of NICO strength on τ_0 .

在 $NO + CO$ 表面催化还原体系中,我们也发现,对于给定的噪声强度,噪声诱导相干振荡的强度随着噪声作用时间 τ 的增加,呈现出多个极大值,如图 13 所示,其中极大值的位置 τ_n 为:

$$\tau_n = (n + 1) T_0 / 2 \quad (30)$$

n 是一个正整数, T_0 是噪声诱导相干振荡的周期,而且在 τ_n 取的极大值的高度 h 随着 τ_n 按如下的指数衰减规律:

$$h \propto \exp[-(\tau_n - T_0/2)/r] \quad (31)$$

$$r = 3.65$$

此结果表明,通过改变噪声作用时间 τ ,可以对随机共振的强度进行调制。

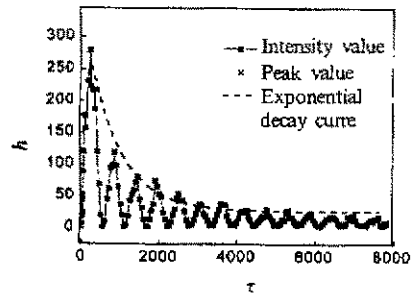


图 13 NICO 的强度与噪声持续时间的关系

Fig. 13 The strength of NICO as a function of noise duration time

6 化学体系中色噪声作用下的随机共振

在上述的各类随机共振现象中,所使用的噪声都是 Gauss 型的白噪声,它的统计性质由 (8) 式表述,也就是说,不同时刻的噪声之间的作用是无关联的,显然这是一种理想的情况。在实际体系中,不同时刻的噪声作用之间是相互关联的,考虑到这种相互关联的噪声称为色噪声,它的统计性质可表述为:

$$\langle \zeta(t) \rangle = \langle \zeta(0) \rangle \exp(-t/\tau_0) \quad (32)$$

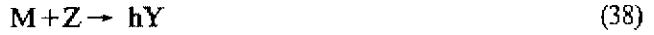
$$\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = D \tau_0 \exp[-(t-t')/\tau_0] \quad (33)$$

$$(t/\tau_0, t'/\tau_0 \gg 1)$$

其中, $\langle \zeta(0) \rangle$ 为起始时刻噪声的统计平均值; τ_0 为色噪声的相关时间。

我们考虑的具体化学体系是光敏的流动 Oregonator 反应体系,它包括如下的反应机理^[20]:





其中, $A = \text{BrO}_3^-$, $P = \text{HOBr}$, $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $Z = \text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, $M = \text{MA}(\text{malonic acid})$, $G = \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $E = \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的激发态), $V = \text{BrMA}$, h 为计量因子, (34) ~ (38) 式为 Oregonator, (39) ~ (41) 式为光化学反应, 若用 φ 表示光通量, K_f 为流速, 此反应过程可用如下无量纲的动力学方程描述:

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} x(1-x) + y(q-x) - \varepsilon K_f x + P_2 \varphi \quad (42)$$

$$\varepsilon' \frac{dy}{d\tau} 2hz - y(q+x) - \varepsilon' K_f y + P_1 \varphi \quad (43)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z - K_f z + \left(\frac{P_1}{2} + P_2\right) \varphi \quad (44)$$

为了研究此体系的内信号随机共振现象, 我们取控制参量 φ 为:

$$\varphi = \varphi_0 [1 + \beta \xi(t)] \quad (45)$$

其中, $\xi(t)$ 为满足 (32) 和 (33) 式的色噪声. 在 $\beta = 0$ 时, 利用线性稳定性分析, 可得到 (42) ~ (44) 动力学方程的分岔图, 如图 14 所示, 此图表明在 h 处为次临界 Hopf 分岔点, $\Phi_0 = 1.623 \mu\text{mol/Ls}$, 点线表示振荡的振幅. 我们选取 $\Phi_0 = 1.63 \mu\text{mol/Ls}$, 它接近 Hopf 分岔点. 若固定色噪声的相关时间 τ_0 , 改变噪声强度 β , 可以得到色噪声诱导的相干振荡的内信号随机共振现象, 如图 15 所示, 在此图中的曲线 (a)、(b)、(c) 分别相应于色噪声相关时间 $\tau_0 = 1\text{s}$ 、 2s 和 10s . 若固定噪声的强度, 改变色噪声的相关时间 τ_0 , 我们所得到的结果如图 16 所示, 此图中的曲线 (a)、(b)、(c) 分别关于于噪声的强度 $\beta = 0.1$ 、 0.2 和 0.7 . 由图 16 可以看到, 输出信噪比随着 τ_0 的变化, 也呈现出极大值的现象.

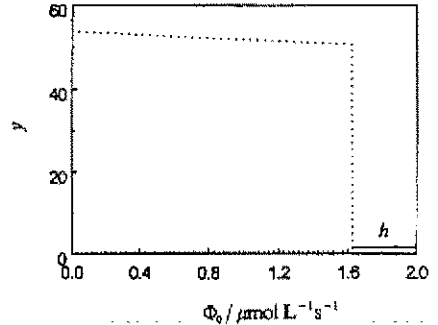


图 14 光敏流动 Oregonator 体系的分岔图

Fig. 14 The bifurcation diagram of photosensitive flow Oregonator

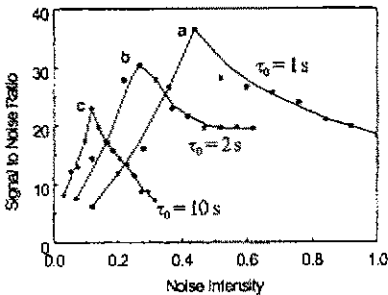


图 15 光敏流动 Oregonator 体系的内信号随机共振

Fig. 15 Internal signal SR in the photosensitive flow Oregonator

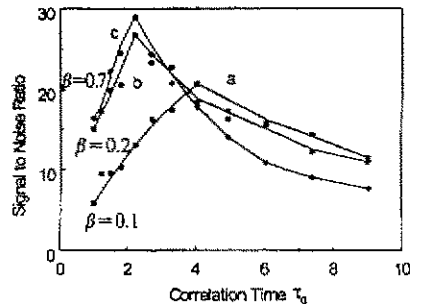


图 16 光敏流动 Oregonator 体系的输出信噪比与色噪声相关时间 τ_0 之间的关系

Fig. 16 The SNR vs correlation time of colored noise

7 化学体系中时空随机共振^[7]

为了研究化学体系中的时空随机共振现象,我们采用如下的二变量反应扩散模型^[30]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} f(u,v) + D_u \nabla^2 u \quad (46)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u,v) + D_v \nabla^2 v \quad (47)$$

其中, $\varepsilon \ll 1$, $f(u,v)$ 和 $g(u,v)$ 描述给定体系的非线性动力学, 对于 CO 表面催化氧化体系, 我们可把它们分别取为如下形式:

$$f(u,v) = u(1-u)(u - \frac{v+b}{a}) \quad (48)$$

$$g(u,v) = u - v \quad (49)$$

并且取 $D_v = 0$, 当 $a < 1$ 时, 此模型是可激发的, 随着控制参量的增加, 此动力学体系可呈现出化学湍流(时空混沌)、螺旋波、波前等时空有序结构^[31].

为了研究噪声诱导的螺旋波及其相互转变的行为, 可把控制参量 b 取为:

$$b = b_0 + \zeta(t) \quad (50)$$

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0$$

$$\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = 2D\delta(t-t') \quad (51)$$

在 CO 表面催化氧化实际体系中, 噪声可来自于热涨落和 CO 偏压的涨落, 我们取 $a=0.3$, $b=0.016$, 起始条件如图 17(a) 所示, 在不同噪声强度下, U_{tot} 随着时间变化的图像, 如图 18 所示, 此处 U_{tot} 是把全部晶格点的 u 相加而得到的状态参量. 由图 18 可以看到, 在适当噪声强度下, 发生单螺旋波与双螺旋波的转变, 其转变过程如图 17(b)~(f) 所示.

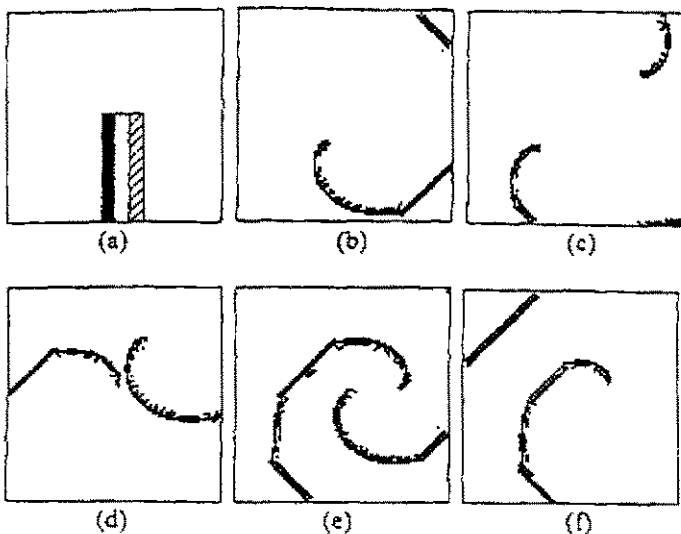


图 17 噪声诱导的单螺旋波与双螺旋波之间的转变(a)~(f)

Fig. 17 Noise-induced transition from SSW to DSW (a)~(f)

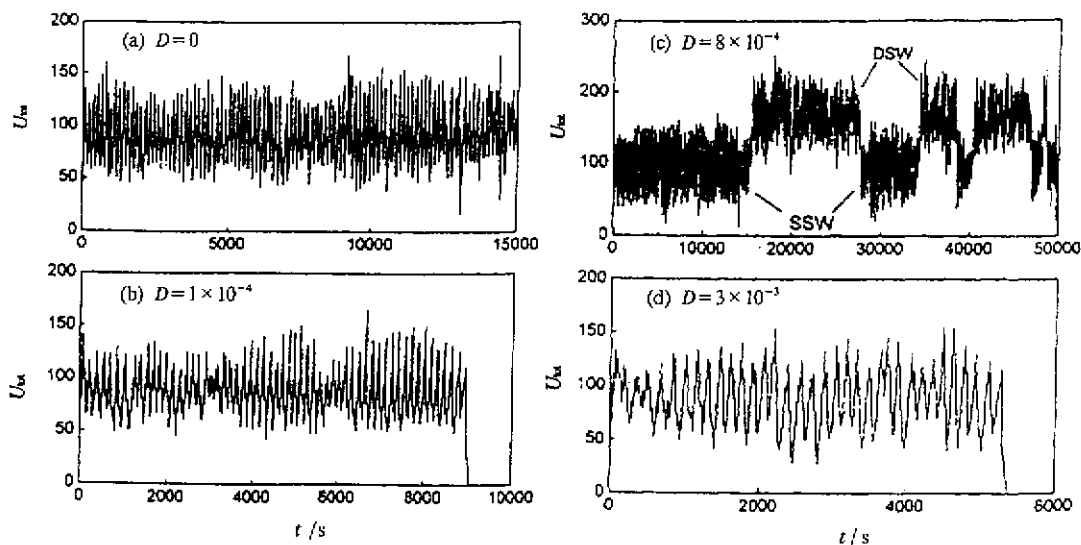


图 18 不同噪声强度下 U_m 随时间的变化

Fig. 18 U_m as a function of noise intensity

当我们取 $b_0=0.015$, 起始条件如图 19(a) 所示时, 我们所得到的不同噪声强度下 U_m 随时间变化的图像如图 20 所示。在适当的噪声强度下, 我们不但得到单螺旋波与双螺旋波之间的噪声诱导的转变, 而且也得到, 左双螺旋波与右双螺旋波之间的手性转变, 如图 19(b)~(d) 所示。

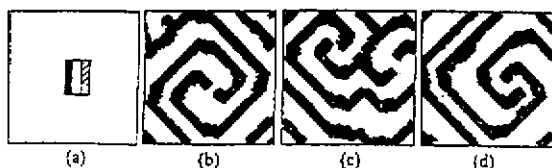


图 19 噪声诱导的螺旋波的手性转变 (a)~(d)

Fig. 19 Noise-induced chirality transition (a)~(d)

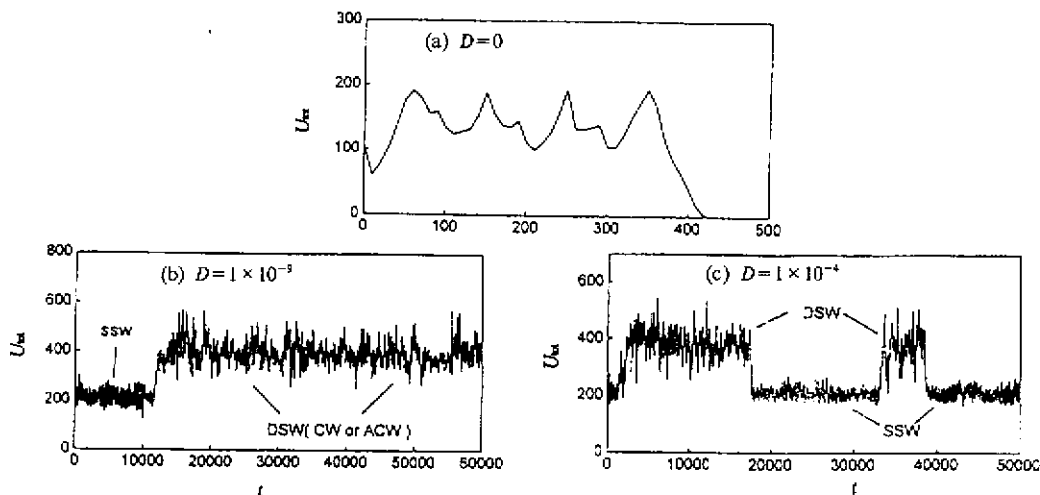


图 20 不同噪声强度下 U_m 随时间的变化

Fig. 20 U_m as a function of noise intensity

如上所述,只有在某一最佳的噪声强度下,上述螺旋波之间的转变才最频繁,即转变的几率最大,显然这是噪声和体系之间的一种协同效应,具有随机共振的特性,为了进一步证实这种认识,我们使控制参量 b 在分岔点处做周期变化,同时作用噪声,即取:

$$b = b_0 + A \sin \omega t + \xi(t) \quad (52)$$

其中,取 $b_0 = 0.017$, $A = 0.002$, $\omega = \pi/50$, 当噪声强度 $D = 0$ 时, b_0 和 $A \sin \omega t$ 的共同作用,不能触发持续波的传播,即波前胜过螺旋波,最后波前运动到晶格点阵之外而消失,但是非常小的噪声如 $D = 1 \times 10^{-15}$, 就可以诱导出持续的波列的传播,使 U_{tot} 呈现出包含有 ω 频率成分的持续的振荡,通过 U_{tot} 时间序列的功率谱,可以计算出信噪比 SNR, 从而得到 SNR 随着噪声强度 D 而变化的关系,如图 21 所示,此图表明产生了时空随机共振现象。

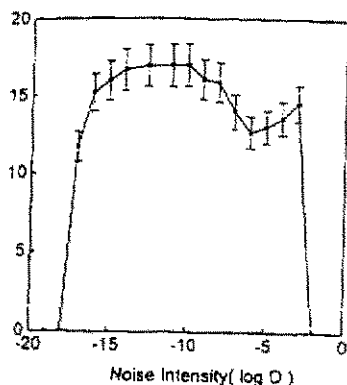


图 21 时空随机共振现象

Fig. 21 Spatiotemporal SR

8 耦合化学体系中随机共振

近来,我们研究了耦合化学体系中随机共振的性质^[20],我们采用的具体模型是一维单向耦合的布鲁塞尔子(Bruscelators)。众所周知,布鲁塞尔子可用如下动力学方程描述^[33]:

$$\frac{dx}{dt} = x^2 y - Bx - x + A = f_1(x, y) \quad (53)$$

$$\frac{dy}{dt} = Bx - x^2 y = f_2(x, y) \quad (54)$$

其中, A , B , x 和 y 是无量纲浓度,对于 $B < A^2 + 1$, 体系处于稳态, $B > A^2 + 1$ 可呈现极限环振荡态, A 是控制参量,对于一维单向耦合体系,只考虑 x 为耦合时动力学演化方程可表述为:

$$\frac{dx_n}{dt} = f_1(x_n, y_n) + D_n(x_{n-1} - x_n) \quad (55)$$

$$\frac{dy_n}{dt} = f_2(x_n, y_n) \quad (56)$$

D_n 是连接第 n 个元胞与第 $(n-1)$ 个元胞的耦合常数, $n = 1, 2, \dots, N$.

我们把 Gauss 白噪声作用到此耦合体系的第一个元胞 C_1 上,即把第一个元胞上的控制参量 A , 取为:

$$A_1 = A [1 + \xi(t)] \quad (57)$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (58)$$

$$\langle \xi(t) \xi(s) \rangle = \sigma^2 \delta(t-s) \quad (59)$$

其中, σ 是噪声的强度。我们发现在第一个元胞 C_1 上的噪声诱导的振荡和内信号随机共振行为,可以传输到 C_2 , C_3 等其它元胞上去,而且在传输过程中,可呈现出随机共振行为的增强和抑制的不同效应。

我们首先取 $A = 0.46$, $N = 5$, $D_n = 0.2$, 我们定义 $Q = S/S_n$ 为放大因子,其中 S 为噪声诱导

的主峰的总面积, S_n 为噪声背景相应的面积。

我们得到在耦合体系中 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 和 C_5 元胞处 Q 随着噪声强度变化的关系, 如图 22 所示, 由此图可以看到, 在元胞 C_1 上的内信号随机共振行为被传输到 C_2 、 C_3 、 C_4 和 C_5 元胞上, 而且随着耦合数 N 的增加, 随机共振行为被不断增强。

其次, 我们改变耦合常数 $D_n=0.05$, 所得到的结果如图 23 所示, 由此图可以看到, 在低噪声强度时, 曲线 2 最高, 而在高噪声强度时, 曲线 3 最高, 这表明, 在元胞 C_1 上的随机共振行为在传输过程中, 首先被增强, 然后又受到抑制, 另外, 从此图也可以看到, 曲线 3、4 和 5, 在较高噪声强度时, 出现了平台。在外信号存在时, 已发现了这种现象, 被叫做没有转折的随机共振^[24], 故可把我所发现的这种现象叫做内信号的没有转折的随机共振。

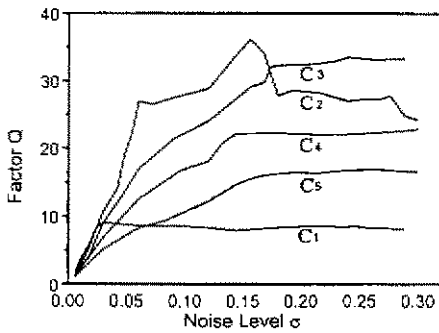


图 23 耦合体系随机共振行为的传输和抑制及平台反应

Fig. 23 Propagation and amplification of SR and SR without tuning in coupled system

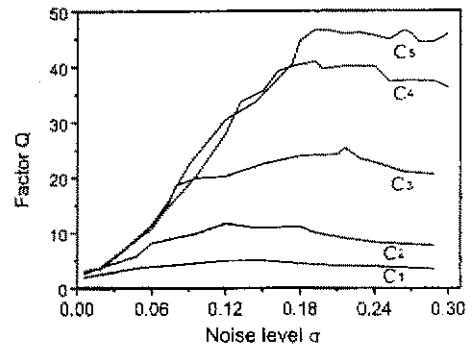


图 22 耦合体系随机共振行为的传输和增强效应
Fig. 22 Propagation and amplification of SR in coupled system

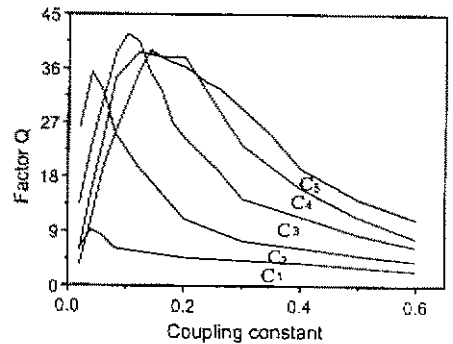


图 24 耦合体系中 Q 随着耦合常数 D 的变化关系

Fig. 24 Factor Q vs coupling constant D in coupled system

最后, 我们取 $\sigma=0.16$, $N=5$, 所得到的 Q 随着耦合常数的变化, 如图 24 所示, 从此图可以看到, Q 随着耦合常数的变化, 也呈现出极大值的现象, 具有随机共振的特征, 这表明, 耦合常数和噪声强度都可用来控制随机共振行为沿着一维链的传输过程中的增强或抑制效应。

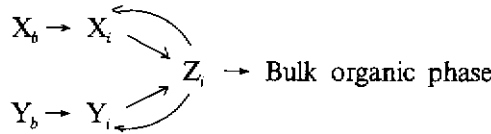
9 化学体系中双参量随机共振

在实际化学体系中, 都存在各种噪声源, 我们考虑了两种不同来源的噪声, 分别作用在不同控制参量时, 所产生的随机共振行为, 简称为双参量随机共振。我们所考虑的具体化学体系, 光敏 BZ 反应体系^[19]、液膜振荡体系, 现以液膜振荡体系为例, 说明双参量随机共振的特性。同时也可以初步了解到, 化学体系中随机共振现象在生命体系中的作用。

生命中的振荡现象与生命活动中许多重要过程紧密相关, 其中一类是生物膜振荡, 如生物感觉器的跨膜电势振荡, 一直是生命科学中研究的热点之一。近年来, 人们开始用人工可兴奋

膜来模拟这类生物膜，液膜振荡器就是最有希望的可兴奋生物膜的简单有效模型。Yashikawa 等人对液膜振荡器进行了详细的研究^[39]。

液膜振荡器是由互不相溶的水相和有机相(或称油相)形成的具有清晰界面的体系。若用 X、Y 和 Z 分别表示活性剂，醇和醇 D 活性剂加合物，用 i 和 b 分别表示界面和体相，则液膜振荡器可用如下模型表示：



此图表明：水相中的醇与活性剂共同向界面扩散，并在界面上形成加合物，当加合物单层膜积累到一定程度时，突然转移油相，由于加合物的周期形成与破坏，导致跨膜电势的振荡。这个模型可用如下的三变量动力学方程描述：

$$\frac{dx_i}{dt} = Dx(x_b - x_i) - K_1 z_i \tag{60}$$

$$\frac{dy_i}{dt} = Dy(y_b - y_i) - K_2 z_i \tag{61}$$

$$\frac{dz_i}{dt} = k_3 f(x_i, y_i) - K_4 G(z_i) \tag{62}$$

在(60)式和(61)式中的第一项是扩散项，第二项表示加合物的分解反馈。在(62)式中，第一项是加合物的生成速率，由于 x_i 和 y_i 是在界面上进行的反应，可取函数 $f(x_i, y_i)$ 为：

$$f(x_i, y_i) = x_i + y_i \tag{63}$$

第二项为转移项，由于加合物的相转移速率与界面张力成正比，则 $G(z)$ 为表面张力对活性剂浓度的函数，可取为：

$$G(z) = z^3 + K_5 z^2 + K_6 z + K_7 \tag{64}$$

我们取 X_b 为控制参量，可得到动力学方程(60) ~ (64)的分岔图，如图 25 所示。在图 25(a)中，区域(ABCD)的上下枝是稳定的定态解，中间枝是不稳定的定态解，这是双稳态区。在图 25(b)中，没有双稳区：区域(A' B' C' D')中的三个定态解都是不稳定的，围绕这三个定态解是一个极限环，对应于体系的振荡态。

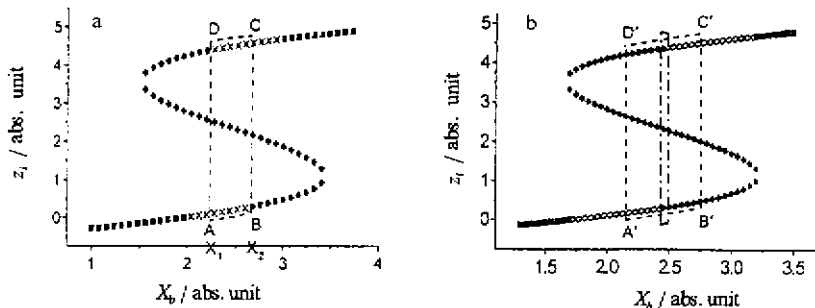


图 25 液膜振荡体系的分岔图

Fig. 25 Bifurcation diagram of liquid membrane oscillator

为了研究该体系的随机共振现象,我们在控制参量 X_b 上同时作用以周期信号和噪声,即取:

$$X_b' = X_b + \alpha \cos(2\pi ft) + \beta \Gamma(t) \tag{65}$$

其中, $\Gamma(t)$ 满足如下关系式:

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0, \quad \langle \Gamma(t) \Gamma(t') \rangle = 2\gamma(t-t') \tag{66}$$

β 为噪声强度. 对于图 25(a) 中双稳态区, 对于动力学方程 (60) ~ (66) 进行数值求解, 所得到的信噪比 SNR 随噪声强度 β 变化的关系, 如图 26 所示, 此图表明该体系具有随机共振现象, 对于图 25(b) 的情形, 虽然没有双稳态区存在, 但在一定条件下, 也呈现出随机共振现象, 如图 27 所示. 这是因为有输入调制时, 体系的“势函数”也被实时的调制, 即“势函数”局部拓扑结构可能会发生变化, 某一范围内解的稳定性发生改变. 尤其是在“静态”分岔图上稳定解和不稳定解的交界处, 因为此处解的稳定性受外界条件影响较大. 因此, 在输入的调制下, 体系“静态”分岔图上区域 (A' B' C' D') 中部分不稳定解变成稳定的, 从而体系可以出现短暂的双稳态区, 导致随机共振现象的发生.

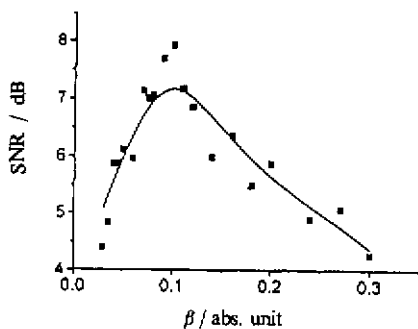


图 26 双稳态区的信噪比 SNR ~ β 的关系曲线

Fig. 26 SNR vs noise intensity in bistable region

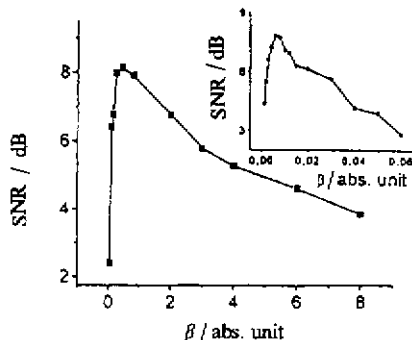


图 27 非双稳区信噪比 SNR ~ β 的关系曲线

Fig. 27 SNR vs noise intensity in unbistable region

除了发现上述外信号和噪声同时作用于液膜振荡体系的随机共振现象外, 我们也得到了在液膜振荡体系中噪声诱导的相干振荡及内信号随机共振现象^[19], 此时我们取控制参量 X_b 为:

$$X_b = X_b^0 + \beta \Gamma(t) \tag{67}$$

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma(t) \Gamma(t+\tau) \rangle = \delta(\tau) \tag{68}$$

所得到的结果如图 28 所示, 其中曲线 (i) 和曲线 (ii), 分别相应噪声的作用时间 $\tau = 0.1$ s 和 0.5 s.

为了进一步研究液膜振荡体系中的双参量随机共振现象, 我们取控制参量 X_b 和 K_3 为:

$$X_b' = X_b^0 + \beta \Gamma(t) \tag{69}$$

$$K_3 = K_3^0 + \beta \Gamma(t) \tag{70}$$

我们所得到的结果如图 29 所示, 在图 29(a) 中

给出了输出信噪比 SNR 同时随着噪声强度 β_1 和 β_2 变化的关系, 在图 29(b) 中给出了 SNR 随

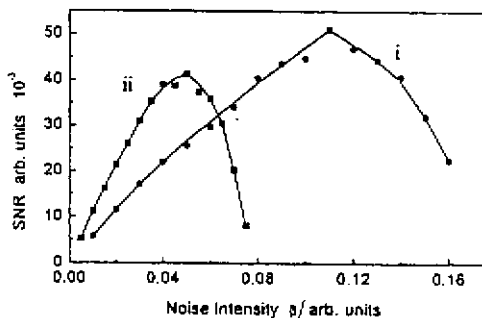


图 28 液膜振荡体系中内信号随机共振

Fig. 28 Internal SR in liquid membrane oscillator

着 β_1 和 β_2 变化的等高线。控制参量 K_3 中的噪声主要来源于体系内的振荡, 而控制参量 X_6 中的噪声主要来源于环境的涨落, 由图 29 可以看到, 当化学体系的内外噪声 β_1 和 β_2 取适当的数值时, 输出信噪比 SNR 可以呈现出极大值, 即产生放大效应, 当然, 在 β_1 和 β_2 取某些值时, 也可呈现出极小值, 而产生抑制效应。

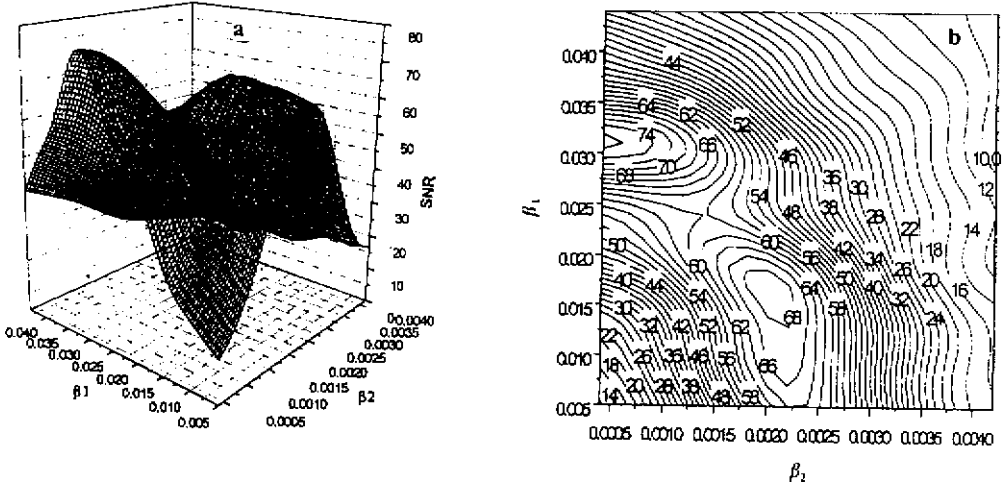


图 29 液膜振荡器双参量随机共振

Fig. 29 Two parameter SR in liquid membrane oscillator

一般地, 许多生命体系中动力学过程是非线性的, 体系内外的涨落普遍存在的, 上述液膜振荡体系中双参量随机共振现象的存在, 意味着随机共振很可能是生物敏感器的一种功能机制。

10 结 语

综上所述, 化学体系中随机共振特性、机理、本质和应用的研究是非常重要的前沿研究课题, 无论从理论上, 还是实验上的研究, 还都处于初始阶段, 有许多问题有待深入进行研究, 化学体系中随机共振现象具有丰富的内容, 对其进行研究不但有着重大的学术价值, 而且也有着广阔的应用前景:

1. 化学体系中随机共振现象的特性已表明, 当体系处于远离平衡的非线性状态时, 由体系内外涨落所形成的噪声的作用, 可增强体系对外界微弱信号的检测能力, 使输出信号放大, 噪声水平降低。显然这可以成为噪声控制的微弱信号检测的新的技术原理, 噪声对内信号随机共振的频率选择反应, 噪声的作用时间及色噪声相关时间, 对随机共振的调制效应, 耦合体系中随机共振行为在传输过程中的增强和抑制效应, 都是噪声对非线性反应体系中化学过程的控制作用的不同体现。因此, 化学体系中随机共振的研究, 有可能发展成为化学过程的随机控制原理和技术。

2. 化学体系处于远离平衡的条件下, 体系内各种非线性过程的作用, 可呈现出丰富的非线性状态, 这些非线性状态在噪声作用下的跃迁, 是化学体系中随机共振现象产生的物理本质。我们可以从郎之万方程, 福克-普朗克方程等随机过程理论出发, 建立各种随机共振的理论模型, 深入分析噪声诱导的非线性状态之间跃迁规律与随机共振特性之间的定量关系, 反

- [28] Vance W, Ross J. *J. Chem. Phys.*, 1989, **11**: 7654
- [29] Kadar S, Amemiya T, Showalter M, Yamaguchi T. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 8200
- [30] Barkley D. *Physica (Amsterdam)*, 1991, **49D**: 61
- [31] Bar Y, Gottschalk N, Eiswirth M, Ertl G. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**: 1202
- [32] Jiang Y J, Xin H W. *Phys. Rev. E*, 2000 (accepted)
- [33] Prigogine I, Lefever K. *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**: 1695
- [34] Collins J, Chow C, Imhoff T. *Nature*, 1995, **376**: 236
- [35] Yoshikawa K, Matsubara Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**: 4423

Theoretical Study on Stochastic Resonance in Chemical Systems*

Xin Houwen

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The investigation of the characteristics, mechanism, intrinsic properties and applications of stochastic resonance (SR) in chemical systems is of considerable interest in nonlinear science. The main results of nonlinear chemistry lab of USTC in the theoretical study on SR in chemical systems are reviewed. Many important SR type phenomena in chemical systems are illustrated: SR in inhomogeneous chemical systems; internal signal SR in chemical systems; stochastic multi-resonance in chemical system; controlling SR in chemical systems; effects of colored noise on SR; spatiotemporal SR in chemical system; SR in coupled chemical systems; two-parameter SR in chemical systems.

Key words Stochastic resonance, Noise, Coherent oscillations, Spiral wave

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29892165).