

外控弱周期电位约束近似下 电极 BZ 体系中极限环振荡的蜕变*

卫国英, 张文华, 金永东, 罗久里**
(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 在纯粹 BZ 反应体系的三变量 Oregonator 模型及电极过程动力学的基础上, 建立了电极 BZ 反应体系的动力学模型. 并在外控弱周期约束近似下, 对这类电极 BZ 反应体系的慢流型上准定态进行了线性化稳定性分析; 同时进一步对该类体系中有利于出现极限环振荡的范围进行了计算, 绘制出了出现极限环振荡的参数区域. 计算机模拟发现, 由于外控电极电位的周期性变化, Pt 电极反应相中出现极限环振荡的参数区域发生蜕变: 在极限环振荡区域内呈现的动力学行为是 BZ 反应的本征自组织行为, 但其周期振幅已发生变异; 而在振荡区域外体系则可出现对外控约束的纯粹响应性振荡, 周期与外控约束电位振荡相同.

关键词: BZ 电化学反应体系; 极限环振荡; 系统动力学分析; 外控周期电位约束
中图分类号: O646.54; O642.5 文献标识码: A

Degeneration of Limit Cycle Oscillation in BZ Electrode Reaction System Controlled Externally by a Weak Periodical Electrode Potential Constraint*

Wei Guoying, Zhang Wenhua, Jin Yongdong, Luo Jiuli**
(Institute of Chemical Physics, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A dynamical model of electrode BZ reaction system was established on the basis of three variables Oregonator model and kinetics of electrode process. Under weak periodical constraint approximation, dynamical stability of quasi-steady state on the slow-manifold of the system is analyzed by means of linearized stability analysis of three-variable system. Meanwhile, the corresponding regime favorable for the appearance of limit cycle oscillation is calculated. Computer simulation shows that limit cycle oscillatory regime has degenerated because of the external periodical potential constraint in the electrode phase. In this regime the system behaves as a temporary self-organization. Whereas, outside this regime a kind of response oscillation appear, with same period as the constraint.

Key words BZ electrochemical reaction system, Limit cycle oscillation, Systematic-dynamical analysis, Weak periodical electrode potential constraint

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20273044).

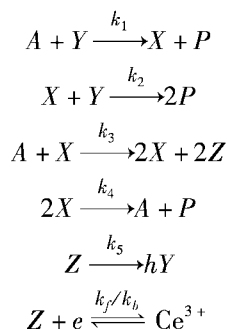
** Corresponding author, Fax: 028-85416596; Email: jiuliluo@scu.edu.cn

Received 16 March 2004; in final form 2 June 2004.

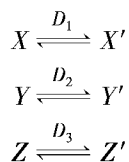
1 引言

BZ 反应体系一直都是化学振荡的理论分析和实验研究的范例^[1-4]. 在使用 Pt 电极对 BZ 反应系的动力学行为进行观测时,常以 Pt 电极上电极电位的变化来表示 $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$,进而描述整个体系的振荡行为^[5]. 在实验过程中由于离子在 Pt 电极表面放电,电极过程与纯 BZ 化学反应通过扩散构成了一类复杂的电化学耦合振荡体系. 在试验中所记录的时序数据反映的是该耦合体系中电极反应相中的动力学行为. 通过对恒定电极电位下电极 BZ 反应体系的系统动力学研究^[6],我们得知在体相处于均一稳定态时,铂电极反应相中可出现极限环振荡. 本工作在此基础上,进一步研究了外控弱周期电

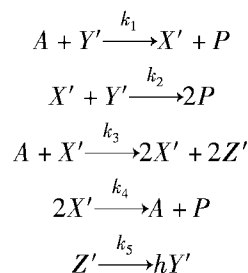
电极反应相中基元步骤



扩散过程



体相中基元步骤



其中, A 、 P 分别为 BrO_3^- 和 $HOBBr$ (其摩尔浓度也用 A 、 P 表示); X 、 Y 、 Z 、 X' 、 Y' 、 Z' 分别为电极反应相和体相中的 $HBrO_2$ 、 Br^- 和 Ce^{4+} 及其摩尔浓度; D_1 、 D_2 、 D_3 分别为组分 X 、 Y 、 Z 的扩散系数 (已经包含扩散层厚度之影响); k_i ($i = 1 \sim 5$) 为各步骤的反应速率常数^[7] (k_f 、 k_b 分别为电极上还原、氧化反应的速率常数); h 为可调的模型参数^[7,8].

由以上机制可得耦合动力学系统之演化方程为^[7]:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 + D_1(X' - X) \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1AY - k_2XY + hk_5Z + D_2(Y' - Y) \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_3AX - k_5Z + k_b(C - Z) - k_fZ + D_3(Z' - Z) \\ \frac{dX'}{dt} &= k_1AY' - k_2X'Y' + k_3AX' - 2k_4X'^2 - D_1(X' - X) \\ \frac{dY'}{dt} &= -k_1AY' - k_2X'Y' + hk_5Z' - D_2(Y' - Y) \\ \frac{dZ'}{dt} &= 2k_3AX' - k_5Z' - D_3(Z' - Z) \end{aligned} \quad (1)$$

极电位对该类体系动力学行为的影响.

2 Pt 电极 BZ 反应系动力学模型的建立

将测量电极体系伸入 BZ 化学反应体系时, Ce^{4+} 在电极表面放电,在电极周围形成双电层结构,原来纯粹的 BZ 化学反应系变成了通过扩散耦合在一起的两个子系:体相及电极反应相. 在体相中进行的是纯粹的 BZ 化学反应过程以及与电极反应相之间的扩散传质;在电极反应相中,则有三类过程:纯粹的 BZ 化学反应过程、铈离子放电过程以及与体相之间的扩散传质过程 (在本工作中只考虑了中间产物的扩散耦合作用). 根据上述分析并基于经典 BZ 反应的三变量 Oregonator 模型及 FKN 机理,我们提出如下的耦合动力学演化机制^[7]:

式中 C 为电极反应相中两种价态的铈离子的浓度之和,我们可以假设它在试验过程中一直保持为常数. D_i ($i = 1 \sim 3$) 为中间物种之扩散系数; k_f 、 k_b 分别为阴、阳极反应速度常数,与电极电位 φ 之关系为^[9]:

$$\begin{aligned} k_f &= k_f^0 \exp\left(\frac{-\alpha n F \varphi}{RT}\right) \\ k_b &= k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \varphi}{RT}\right] \end{aligned} \quad (2)$$

式中, k_f^0 、 k_b^0 分别为 $\varphi = 0$ 时阴、阳极反应的速度常数; α 为阴极转移系数; n 为单位电极反应之电子转移数.

对于这类复杂的高维动力学体系,目前对其进行直接的系统动力学分析非常困难,而且当体相振荡时,对电极反应相而言,作为外控约束之一的体相离子浓度不恒定,这更增加了研究的难度. 我们在体相处于非振荡状态时,对该体系进行了低维约化,使其变为现阶段可以用稳定性分析方法研究的三变量系^[6]. 在这种前提下, Pt 电极反应相的动力学机制如下:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 + D_1(X_0' - X) \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1AY - k_2XY + hk_5Z + D_2(Y_0' - Y) \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_3AX - k_fZ + k_b(C - Z) + D_3(Z_0' - Z) \end{aligned} \quad (3)$$

其中, (X_0', Y_0', Z_0') 为在特定参数范围内体相的定态解。

3 外控弱周期电位约束近似下 Pt 电极反应相的准定态稳定性分析

现对 BZ 电化学反应系施加一周期电极电位约束 $\varphi = \varphi_0 + \varepsilon \sin(\omega t)$, 其中 ε 为周期电极电位的幅度; ω 为其角频率; φ_0 为原恒定电位, 则方程(3)变为周期非线性微分方程:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 + D_1(X_0' - X) \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1AY - k_2XY + hk_5Z + D_2(Y_0' - Y) \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_3AX - k_fZ - k_f^0Z \times \exp\left[-\frac{\alpha F(\varphi_0 + \varepsilon \sin(\omega t))}{RT}\right] + k_b^0(C - Z) \times \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F[\varphi_0 + \varepsilon \sin(\omega t)]}{RT}\right] + D_3(Z_0' - Z) \end{aligned} \quad (4)$$

可见在外控周期电极电位约束下, BZ 电化学反应系为一非自治动力学系, 因而不能用自治动力学系统的线性化稳定性分析来判定该体系“定态”的稳定性问题。为此, 我们在弱周期电位约束的近似下, 即当 $\{k_i\} (i=1 \sim 5) \gg \omega$ 及 $\varepsilon \ll \varphi_0$ 时, 对该体系进行稳定性分析。这里所说的弱周期约束近似, 指的是外控周期约束幅值小、变化慢, 这意味着比起化学反应的其它变量来说是慢变量。这样一来, 体系状态的演化可视为在约束电位周期变化的慢流型上的演化, 体系可趋于一准定态。该准定态为变化着的外演周期电位之函数, 因而可将弱周期电位作为含时参数对上述演化方程进行线性化稳定性分析: 将线性化矩阵 J 以 $\varphi = \varphi_0$ 为参考态展开, 取一级近似得一级近似矩阵 J' 。对应的矩阵元为:

$$\begin{aligned} a_{11}' &= a_{11} + \left. \frac{\partial a_{11}}{\partial \varphi} \right|_{\varphi = \varphi_0} \delta\varphi \\ a_{12}' &= a_{12} + \left. \frac{\partial a_{12}}{\partial \varphi} \right|_{\varphi = \varphi_0} \delta\varphi \\ a_{13}' &= 0 \\ a_{21}' &= a_{21} + \left. \frac{\partial a_{21}}{\partial \varphi} \right|_{\varphi = \varphi_0} \delta\varphi \\ a_{22}' &= a_{22} + \left. \frac{\partial a_{22}}{\partial \varphi} \right|_{\varphi = \varphi_0} \delta\varphi \\ a_{23}' &= a_{23}, \quad a_{31}' = a_{31}, \quad a_{32}' = 0, \\ a_{33}' &= a_{33} + \left. \frac{\partial a_{33}}{\partial \varphi} \right|_{\varphi = \varphi_0} \delta\varphi \end{aligned}$$

其中 a_{ij} 为演化方程(3)线性化矩阵的矩阵元, 同时 $|\delta\varphi|_{\max} = \varepsilon$

方程(4)的线性化矩阵对应的特征方程为:

$$w^3 - Tw^2 + \delta w - \Delta = 0 \quad (5)$$

其中, $T = a_{11}' + a_{22}' + a_{33}'$

$$\delta = a_{11}'(a_{22}' + a_{33}') + a_{22}'a_{33}' - a_{12}'a_{21}'$$

$$\Delta = \det(a_{ij}')$$

根据 Hanusse 提出的三变量系中出现极限环振荡的判据^[10]:

$$\begin{aligned} D = -4T^3\Delta + \delta^2T^2 - 27\Delta^2 + 18T\delta\Delta - 4\delta^3 < 0 \\ \Delta < 0, \quad T\delta - \Delta > 0 \end{aligned} \quad (6)$$

当满足上述条件时, 定态失稳, 奇点为“稳定结点—不稳焦点”类型, 体系中有利于出现极限环振荡, 同时考虑到约束信号的极值问题, 经计算分析我们得出, 弱周期约束下电极反应相中有利出现极限环振荡的参数区域应为 $\sin(\omega t)$ 取极小值时, $\Delta < 0$, $T\delta - \Delta > 0$ 且 $D = -4T^3\Delta + \delta^2T^2 - 27\Delta^2 + 18T\delta\Delta - 4\delta^3 < 0$ 的区域。同时经过大量的数值计算我们得到了 $h - \varphi_0$ 、 $A - \varphi_0$ 参数平面上的极限环振荡区域图如图 1 所示。

4 弱周期电极电位约束对出现极限环振荡的区域内、外体系动力学行为的影响

取图 1 中振荡区域内的相应参数对电极反应相中的动力学行为作数值分析, 结果发现在该区域内 BZ 电化学反应系的动力学行为在弱周期扰动的影响下出现极限环振荡。选取不同的初始值, 体系中状态的演化会落入同一极限环中, 见图 2。图 3 所示体系在不同周期的电极电位扰动下的响应。由图 3 可看出, 外加周期电位扰动不会影响到中间物种 X 、

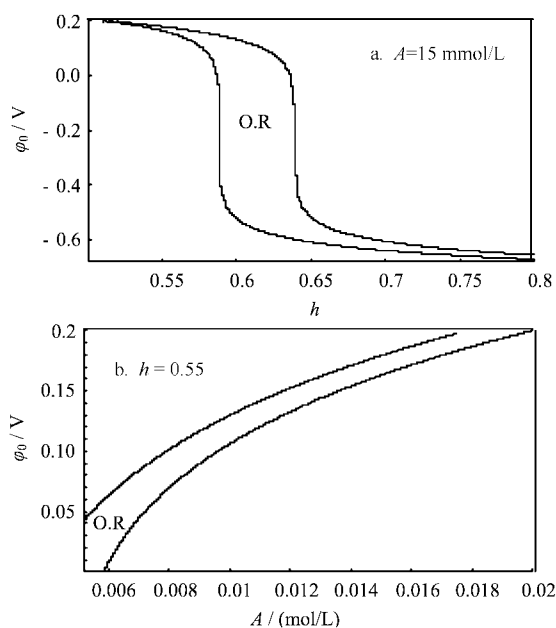
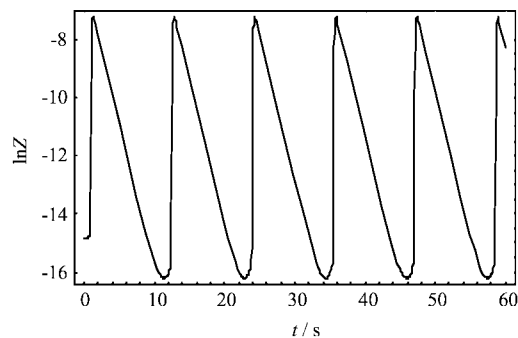


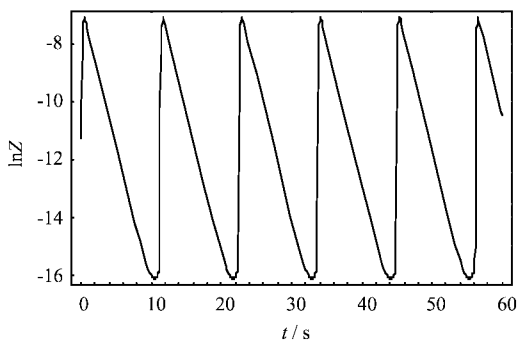
图1 外控周期电位约束下电极 BZ 反应体系中的极限环振荡
标有 O. R 的区域即为有利于出现极限环振荡的区域

Fig. 1 Limit-cycle oscillatory regimes of BZ electrode reaction system perturbed by an external periodical electrode potential

"O. R" is where the limit cycle oscillation can necessarily appear.
 $k_1 = 1.34 \text{ (mol s)}^{-1}$, $k_2 = 1.6 \times 10^9 \text{ (mol s)}^{-1}$, $k^0 = 0.1 \text{ nm/s}$,
 $k_4 = 4 \times 10^7 \text{ (mol s)}^{-1}$, $k_5 = 1 \text{ s}^{-1}$, $D_1 = D_2 = D_3 = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,
 $k_3 = 8 \times 10^3 \text{ (mol s)}^{-1}$, $C = 0.1 \text{ mmol}$, $\varepsilon = 0.001$.



a. $A = 0.015 \text{ mol/L}$, $h = 0.58$, $\varphi_0 = -0.156 \text{ V}$, $\omega = 0.1$



b. $A = 0.015 \text{ mol/L}$, $h = 0.58$, $\varphi_0 = -0.156 \text{ V}$, $\omega = 0.22$

图3 极限环振荡参数区域内的 lnZ 及电流密度时间序列图

Fig. 3 Time series of lnZ and electrode current density in the limit-cycle oscillatory regime

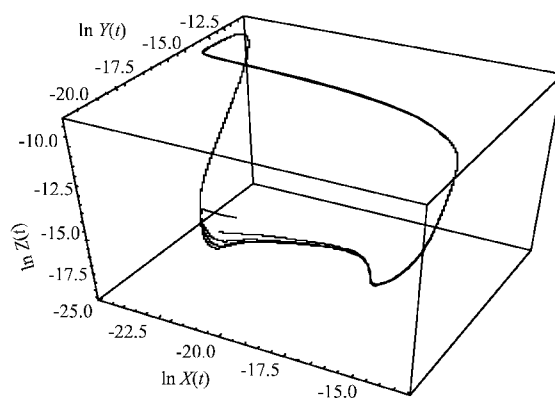


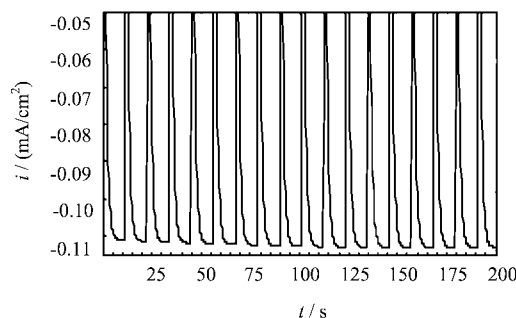
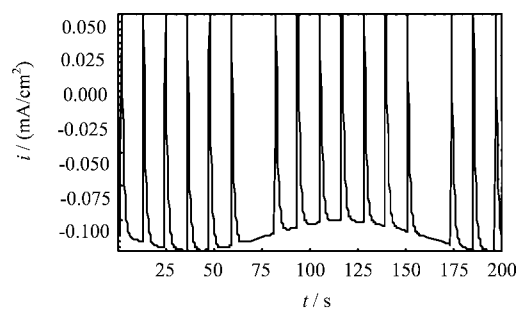
图2 不同初始值条件下的周期吸引子

Fig. 2 Periodical attractor with different initial values

$A = 15 \text{ mmol/L}$, $h = 0.6$, $\varphi_0 = 0.03 \text{ V}$, $w = 0.01$.

Y、Z 之行为,但可影响到电极电流行为. 在不同频率的外加周期电极电位扰动下 BZ 电化学反应系中电极电流的响应分两种情形: 电极电流的准周期性 (图 3a) 和体系电极电流与外控弱周期电极电位约束之同步性 (图 3b).

由于外控弱周期电位相对于体系自身的极限环振荡来说是慢变化,因而在弱周期约束下体系中电极电流的变化可形象地看作为载于一种慢周期变化上的振荡.



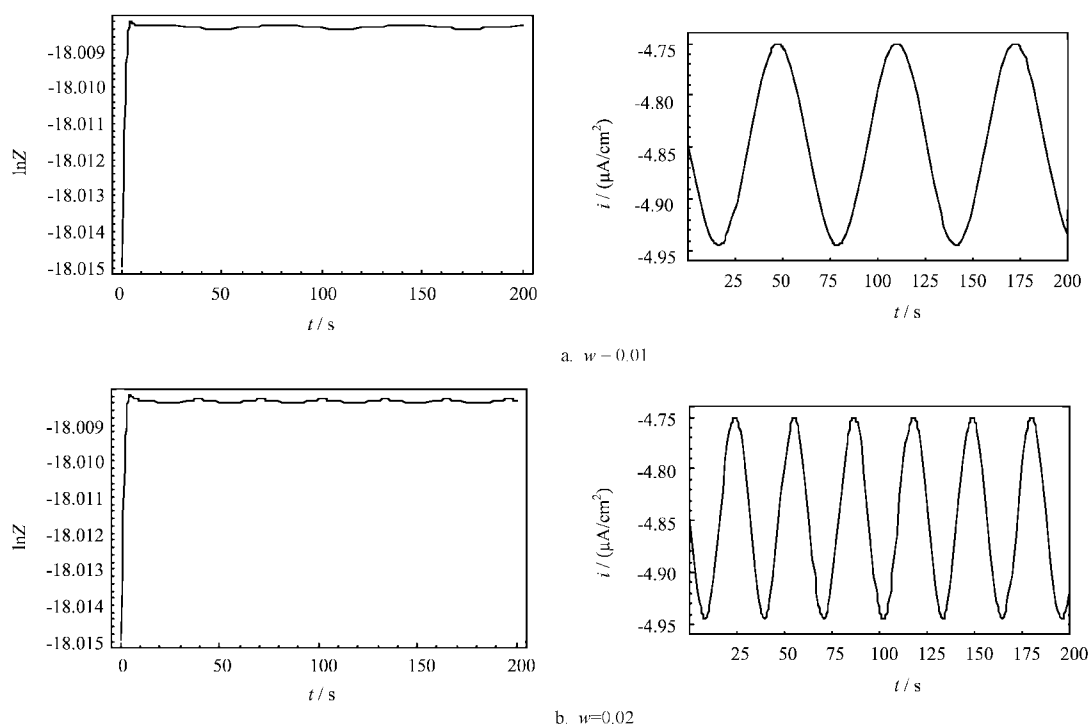


图4 极限环振荡区域外电极 BZ 反应体系对外控周期电位的响应

Fig. 4 Response to the external periodical electrode potential out of the oscillatory regime

$A = 15 \text{ mmol/L}$, $h = 0.75$, $\varphi_0 = -0.2 \text{ V}$.

对图1中可能出现极限环振荡的区域外作数值分析,结果发现在该区域外 BZ 电化学反应系中电极电流行为受扰动信号的影响而呈现同扰动信号相同的振荡行为:在不同频率的周期扰动下,体系中电极电流振荡的频率随外加扰动信号之频率的改变而改变(图4)。

5 结论

本工作采用系统动力学方法研究了外控弱周期电极电位约束下的 BZ 电化学反应体系的动力学行为。研究表明,在有利于出现极限环振荡的参数区域内,弱周期电位信号的引入并不影响 BZ 电化学反应系中中间物种的振荡行为,而只会导致电极电流的非周期性以及与外控信号的同步性;在极限环振荡区域外,弱周期信号的引入使得该体系中电极电流的行为与外控信号的行为一致:振荡频率与外控周期信号的频率一致。以上工作不仅有助于评价测试系统的可行性,同时对利用各种外在的电学信号来控制化学反应向着更为有利的途径趋向。

参 考 文 献

[1] Zhabotinskii A M. *Dokl, Akad, Nauk, SSSR*, 1964, **157**:

392

- [2] Smos R J. *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**: 4669
- [3] Field R J, Noyes R M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**: 8649
- [4] Luo J S (罗江山), Song Y Q (宋影泉), Luo J L (罗久里). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 463
- [5] Hans Degn. *J. Chem. Edu.*, 1972, **49**: 302
- [6] Wei G Y (卫国英), Jiang W (蒋文), Luo J L (罗久里). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2004, **4**: 693
- [7] Field R J, Burger M. *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, New York, John Wiley & Sons, 1985.
- [8] Nicolis G, Prigogine I, Translated by Xu X S (徐锡申), *et al. Self-organization in Nonequilibrium System* (非平衡体系的自组织), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1986.
- [9] Zha Q X (查全性). *Introduction to Kinetics of Electrode Processes* (电极过程动力学导论), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2002.
- [10] Hanusse M P. *Compt. Rend. Scéances. Acad. Sci. C*, 1972, **274**: 1245