触媒表面の数理モデル

東大・理　香取　眞理
室蘭工大・数学　今野　紀雄

§1．Ziff-Gulari-Barshad (ZGB) モデル[1)]

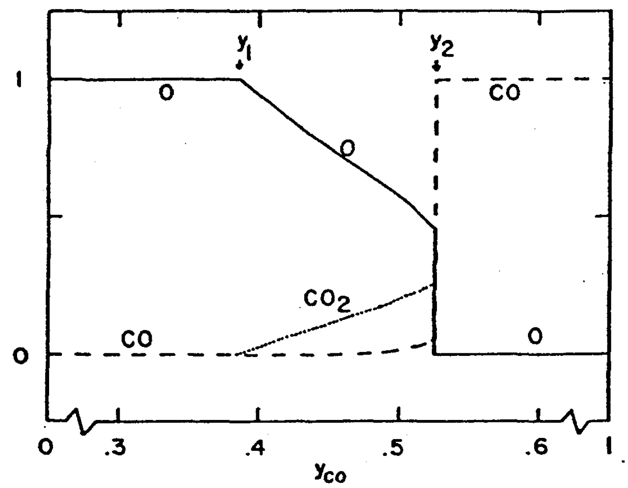
触媒表面の化学反応系を考える。ここではその一例としてプラチナなどの表面における CO の酸化反応を取扱う。この反応では次の3つのステップが重要と考えられている。

$$\begin{aligned} &\mathrm{CO\ (gas)} \rightarrow \mathrm{CO\ (ads)},\\ &\mathrm{O_2\ (gas)} \rightarrow \mathrm{2O\ (ads)},\\ &\mathrm{CO\ (ads)} + \mathrm{O\ (ads)} \rightarrow \mathrm{CO_2(gas)}. \end{aligned} \tag{1.1}$$

ここで ads は吸着状態（adsorbed state）を表わす。

Ziff, Gulari and Barshad はこのような系を表わすのに次のような格子上のプロセスを考えた[1)]。d 次元 hyper-cubic 格子 $\boldsymbol{Z}^d$ の各 site 上に確率変数 $\eta(x)$ をおく。各 $\eta(x)$ は $\{0, 1, 2\}$ のうちのいずれかの値をとるとする。0 は空孔を，1 は CO の吸着を，2 は O の吸着をそれぞれ表わすとする。そして次のような連続時間のマルコフ・プロセスを考える。　1）各 site x 上に rate p の Poisson process $S_n^{(x)}$ $(n=1, 2, \cdots)$ を考え，またこれと独立に各 bond（最近接 site 対）(x, y) 上に rate $1-p$ の Poisson process $B_n^{(x,y)}$ $(n=1, 2, \cdots)$ を考える。　2）各時刻 $S_n^{(x)}$において site x 上の変数が 0 ならば 1 に変化させる：$0 \rightarrow 1$（CO の吸着）。3）各時刻 $B_n^{(x,y)}$ において bond (x, y) の両端の site 上の変数がともに 0 ならば，これを同時に 2 に変化させる：$0\,0 \rightarrow 2\,2$（O_2 が吸着して 2O となる）。4）　2)或いは3)の結果，1 と 2 が隣り合せとなるような site 対が生じたときは，そのうちの一つを random に選んでともに 0 とする：$1\,2 \rightarrow 0\,0$（CO_2の解離）。

Ziff らはこのプロセスの計算機シミュレーションを行ない，その定常分布を調べた。当然，全ての site が 1（或いは 2）で占められた状態はこのプロセスの trap となっている（この状態を δ_1（或いは δ_2）と記す）。Ziff らは 2 次元表面におけるシミュレーションの結果，確かに p が十分に大きいときは δ_1 状態が，p が十分に小さいときは δ_2 状態がそれぞれ定常状態となることを示した。しかしながら，図 1 で示したように，$0.389 < p < 0.525$ のときには，定常状態はこのどちらでもなく，0，1，2 の状態の共存する状態が見られることを報告している[1)]。p は CO の分圧と見なせる。δ_1 と δ_2 はともに触媒の分野



［図１］ ref. 1 の Fig. 4 のコピー。横軸はここでの p の値を表す。実線は定常状態での O の占有率，破線は CO の占有率をそれぞれ表す。このいずれかが 1 の値を持つときが poisoning state である。

では poisoning state と呼ばれる状態に対応し，共存状態は active state と呼ばれるものにあたると考えられる。パラメーター p を変えたときの定常状態のこの大きな変化は，非平衡相転移の典型例と見なせるであろう。

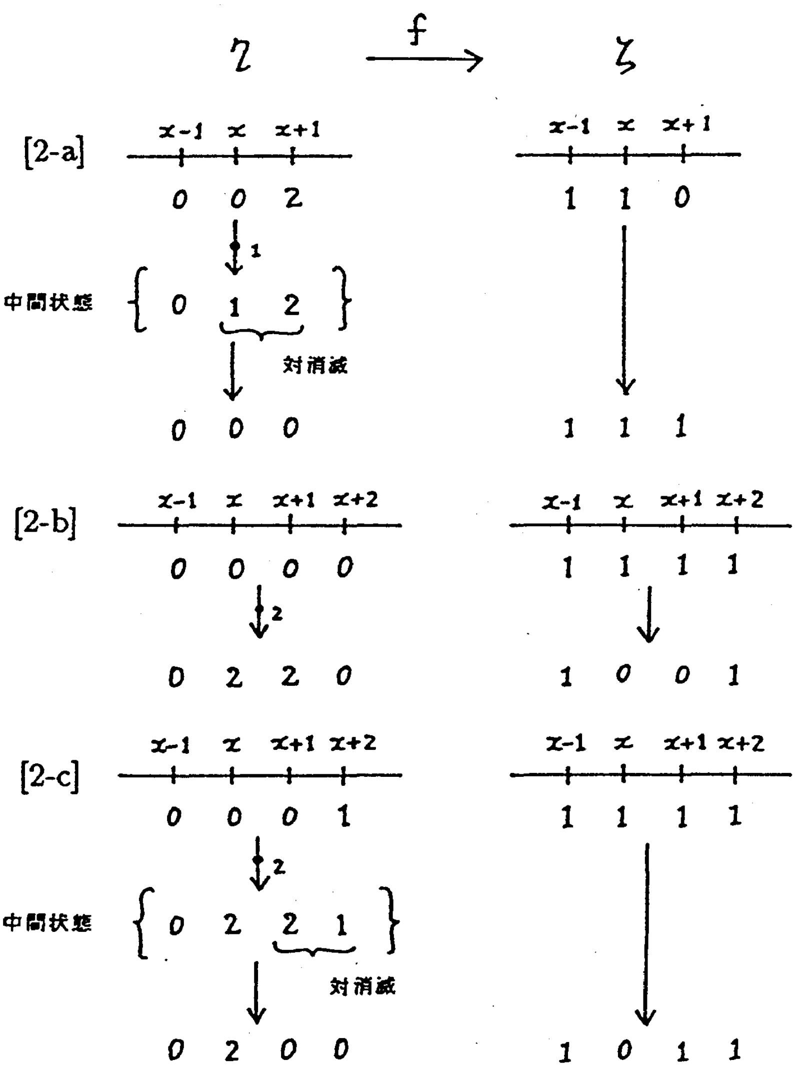
§２．Dickman の Pair Annihilation Model (PAM)[2)]

ZGB モデル η_t は $\{0, 1, 2\}$ の 3 値をとるプロセスであった。ところが諸般の事情より，3 値のプロセスに対する解析方法は未だあまりない。そこで，なんとかこの問題を 2 値 $\{0, 1\}$ のプロセスに reduce することを考える。ZGB のプロセスのうちの重要と思われるある側面を抽出して，2 値のプロセスで表わせないかという考え方である。

ここでは，ZGB モデルで O_2 が吸着すると 2O となって 2 site を占めることが重要と考えて，$\eta(x)=2$ の状態を特別視する。次の map により $\eta_t \in \{0, 1, 2\}^{Z^d}$ を 2 値 $\zeta_t \in \{0, 1\}^{Z^d}$ へ移す（この map は ref. 3 に見られる），

$$
\zeta(x) = f[\eta(x)], \qquad f(i) = \begin{cases} 0 & \text{if } \ i = 2 \\ 1 & \text{if } \ i = 0,\ 1 \end{cases} \tag{2.1}
$$

各々の状態変化が η_t から ζ_t へどのように map されるかは容易に示せる。そのうちの典型例を図 2 に示した。$\zeta_t(x)=1$ のとき x 上に粒子があると思い $\zeta_t(x)=0$ は空孔を表すとすると，この図のプロセス［２－a］は ζ について見ると空孔への粒子の branching を表



［図 2 ］

わす。プロセス［ 2 ―b］は粒子の対消滅を表わし，［ 2 ―c］は粒子の単独の消滅を表わす。ここで注目すべきなのは，この map によって得られた ξ_t では対消滅の過程が自然に含まれていることである。

Dickman は（論文には書かれていないが，おそらくは上記のような考察から）次の 2 値のプロセス $\xi_t \in \{0, 1\}^{Z^d}$ を提案した[2)]。1'）各粒子は rate λ でその最近接 site のうち一つを選び，もしそこが空孔ならば branch してそこに新しく粒子を生む。2'）最近接粒子対は rate 1 で対消滅する。3'）各粒子は rate D で最近接 site のうちの一つを選び，もしもそこが空孔ならそこへ jump して移る。

先の ZGB モデルとの対応でいえば，このプロセス ξ_t では図［ 2 ―c］の single annihilation を無視したことになる。他方 3'）のプロセスは新たに加えられたものであって，熱的ゆらぎによる触媒表面上での拡散を表わすものと解釈できる。Dickman はこの pair annihilation model (PAM) を平均場近似と計算機シミュレーションで調べている[2]。ここではこのPAMについて解析的に示せたことを述べる。

§3. Non-Attractive System：Bramson-Grayの議論の適用

一般に，粒子系において周りに粒子が多い方が粒子が生成しやすく，逆に少い方が消滅しやすいとき，その系はattractiveであると言う。この性質があるときにはある種の単調性が保証されるため，その定常状態の解析は容易になる[4]。しかし今考えているPAMはattractiveではない。実際，ある粒子が空孔で囲まれている場合と，最近接siteのうちに少くとも一つは粒子がある場合とを比べると，前者の場合は消滅できないが，後者の場合は対消滅できる。粒子がかたまって存在している方が消滅しやすいということがあり得るのである。

このようなnon-attractive interacting particle systemに対する研究はまだあまり進んでいない。しかし，いまの問題の場合には1985年にBramsonとGrayがやはりnon-attractiveなprocessであるbranching annihilating random walkを解析したときの手法[5]が適用できる。

我々は，この適用の結果次のような定理を得ることが出来た[6]。

定理 1) 1次元PAMにおいて，任意のDの値に対して，Dをfixしてλを十分大きくすれば，すべてのnon-emptyな初期状態に対して

$$P(\xi_t = \phi \text{ for some } t \geq 0) < 1$$

である。

2) 2次元以下のPAMにおいては，Dの値が有限であれば，λを十分小さくとると，粒子数が有限個であるような任意の初期状態に対して

$$P(\xi_t = \phi \text{ for some } t \geq 0) = 1$$

である。

定理の1)のような場合processはsurvivalであると言い，2)のような場合extinctであると言う。この定理は，1次元PAMではλをパラメーターとして動かすと，$D < \infty$ならばいつもextinction ↔ survivalの相転移が存在することを示している[6]。

§4. おわりに

もう一度 (2.1) のmapを見てみる。2値のプロセスξ_tがextinctとは，定常状態では$\xi \equiv 0$ということであるが，これはもとのZGBモデルη_tでは全てのsite上で$\eta(x) = 2$，つまりO-poisoning stateに対応していることが分る。逆にξ_tがsurvivalのときは，もと

の η_t では $\{0, 1, 2\}$ が定常状態で共存していることを示す。このように，2値のプロセスの extinction-survival の相転移は，もとの触媒表面のプロセスでの poisoning―active state の相転移に対応しているである。

ただし，§3で与えた定理はこの ζ_t に対してではなく，それを modify した Dickman の PAM ξ_t に対するものであった。ζ_t と ξ_t との関係をつけるにはもう少し詳しい解析をする必要がある。

・・・・

ここで述べた触媒反応のモデルに限らず九大の松田・佐藤グループで調べられている生物集団の格子モデルにも共通したことであるが，3値以上の多値をとるプロセスの解析が重要となってきている。これに対する一つの対策として，対象のプロセスのある側面を研究する目的で一度これを2値のより簡単なプロセスに reduce させて，そこで詳しい解析を行ない，その結果からもとの多値のプロセスについての statement を得るという方法が考えられるであろう。

参考文献

1) R.M. Ziff, E. Gulari and Y. Barshad : Phys. Rev. Lett. **56** (1986)2553-2556.
2) R. Dickman : Phys. Rev. **B40** (1989)7005-7010, Phys. Rev. **A42** (1990)6985-6990.
3) E. R. Grannan and G. Swindle : J. Stat. Phys. **61** (1990)1085-1103
4) 例えば，T.M. Liggett : "Interacting Particle Systems" (Springer-Verlag, New York, 1985) Chapter Ⅲ を参照。
5) M.Bramson and L. Gray : Z. Wahrsch. verw. Gebiete **68** (1985)447-460.
6) M. Katori and N. Konno : submitted to J. Stat. Phys.