

表面触媒反応の非線形特性とカオス

金 野 秀 敏

筑波大学物質工学系 305 つくば市天王台 1-1-1

(1993年5月6日受理)

Nonlinearity and Chaos in Catalytic Surface Reactions

Hidetoshi KONNO

Institute of Materials Science, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305

(Received May 6, 1993)

最近、金属単結晶表面上での触媒反応でペロソフ・ジャボチンスキー反応で観測されたと同様な多様な時空パターンが生成され、カオス・乱流状態も観測されてきている。注目される理由、カオス発見の意義、非線形モデルによる理論解析の現状などを表面反応の強い非線形性の出現理由から説き起こし、反応系の示す定性的な性質を再現する均質モデルを中心に実験との対応を概説する。

1. はじめに

最近、白金 (Pt) 単結晶表面における一酸化炭素 (CO) の酸化反応系などの触媒反応系においてカオス、ソリトン、渦状波など、ペロソフ・ジャボチンスキー (BZ) 反応などの溶媒化学反応系¹⁻³⁾ やホジキン・ハクスレイ方程式で記述される神経系⁴⁾ などで発見されてきたと類似の現象がつつぎと発見された⁵⁾。注目される少なくとも三つの理由を挙げることができる。一つ目は、非平衡開放系 (平衡から遠く外れた系) での分子集合体の示す非線形現象としての面白さ、生命体の示すリズム (人工脂質膜、酵素反応) や形態形成 (リーゼガング現象) の問題や、神経系 (筋繊維の興奮、心筋の拍動) の実態との類似性であり、同様の数理構造をもつモデルで記述されることである。さらに、GaAs などの半導体膜の結晶成長のメカニズムとの類似性も存在する⁶⁾。

二つ目は、現象の多彩さとメソスコピックなスケールの現象の面白さである。すなわち、BZ 反応系がもっているさまざまな性質; 興奮性 (Excitability)⁷⁾; 渦状波 (Spiral Wave)⁸⁾ などが観測されているばかりでなく、ソリトン (Soliton)⁹⁾; カオス (Chaos)^{10,11)}; チューリング不安定 (Turing Instability)¹²⁾; 化学乱流 (Chemical Turbulence)⁸⁾ など、多くの異なる非平衡開放系で個々

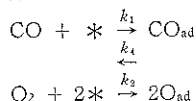
に観測されてきた現象がこの表面反応系では実験可能な制御変数の範囲内ですべて観測されている点であろう。しかも、実験的には、原子レベルのミクロな原子配列や相互作用が STM や PEEM (Photoemission Electron Microscope)¹³⁾ などを利用して調べることもできる。したがって、量子力学的アプローチと古典的現象論的アプローチの両面からの検討ができ、両者の研究のインタフェースになるとも期待される。

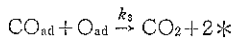
三つ目は、非線形系の解析対象として、理論と実験の突き合わせが詳細に実行可能な系であり、非線形・非平衡統計物理の発展にはかりしれないインパクトを与えることが期待される。

紙面の制約上、以下、CO の Pt 単結晶上での反応の非線形特性とカオスに関連した話題を軸にこの系の面白さを読者に伝えるべく、できるだけ平易な解説を試みる。

2. 空間均一モデル

Langmuir-Hinshelwood の機構¹⁴⁾によれば CO の酸化過程はつぎのような吸着・脱離および CO₂ の生成過程の素過程の組合せで表現できる:





ただし、*は空の吸着サイトを表わす。この機構による反応方程式は・を時間微分として（以下、時間微分はこの記号で表わす）、

$$\dot{\theta}_c = k_1 P_{\text{CO}}(1 - \theta_c - \theta_o) - k_4 \theta_c - k_3 \theta_c \theta_o \quad (1)$$

$$\dot{\theta}_o = k_2 P_{\text{O}_2}(1 - \theta_c - \theta_o)^2 - k_3 \theta_c \theta_o \quad (2)$$

と表現される。ここで、 θ_c および θ_o は吸着した CO と O の規格化した被覆率を表わし、 P_{CO} および P_{O_2} は気相の CO と O₂ の分圧を表わす。(2)式で空きサイトの割合 $(1 - \theta_c - \theta_o)$ のべきが2になっているのは、隣接した二つの吸着サイトが見つかったとき、酸素は表面に吸着できることによる。

この方程式の特性を簡単に理解するために、(1)式の $-k_4 \theta_c$ (CO の表面から脱離) が無視できる場合を考えよう。このとき、 θ_o を消去すると(1)、(2)式と等価な非線形方程式を得る。

$$\dot{\theta}_c + K(\theta_c, \dot{\theta}_c) \dot{\theta}_c + N(\theta_c) = 0 \quad (3a)$$

ここで、

$$K(\theta_c, \dot{\theta}_c) = [\bar{k}_1(\bar{k}_1 + k_3) + 2\bar{k}_2 k_3 \theta_c(1 - \theta_c) + (\bar{k}_2 - k_3)\dot{\theta}_c] / (\bar{k}_1 + k_3 \theta_c) + k_3 \theta_c \quad (3b)$$

$$N(\theta_c) = \bar{k}_2(k_3)^2 \theta_c^2(1 - \theta_c)^2 / (\bar{k}_1 + k_3 \theta_c) - \bar{k}_1 k_3 \theta_c(1 - \theta_c) \quad (3c)$$

ただし、 $\bar{k}_1 = k_1 P_{\text{CO}}$ 、 $\bar{k}_2 = k_2 P_{\text{O}_2}$ である。酸素の解離吸着が(3c)式第1項目の高次の非線形項を生ずる原因となっている。このように界面への吸着や酸素が関係する反応の場合は、一般に単純な1次反応や2次反応では表現できず、非線形性の強い速度方程式になる。また、 $N(\theta_c) = 0$ より、定常解として四つの解(a~d) (θ_c, θ_o) = (a); (1, 0), (b); (0, 1), (c); (S_1, S_1), (d); (S_2, S_2) (ただし、 $S_1 = [(1 - 1/\sigma) + \{(1 - 1/\sigma)^2 - 4/\sigma\lambda\}^{1/2}]/2$, $S_2 = [(1 - 1/\sigma) - \{(1 - 1/\sigma)^2 - 4/\sigma\lambda\}^{1/2}]/2$, $\lambda = k_3/\bar{k}_1$, $\sigma = \bar{k}_2/\bar{k}_1$, $0 < S_2 < S_1 < 1$) が得られる。四つの定常解のうちの二つ(a), (b)はそれぞれ CO, O が表面をすべて覆っている状態で酸化反応は進行していない。気相の CO の圧力 P_{CO} を変数として系の反応を(b)の状態からはじめて制御しようとする場合(温度、 P_{O_2} など他の静止変数によるが)、(i)反応に閾値がある(P_{CO} がある値より大きくならないと酸化反応が進行しない)、(ii)反応に過去の履歴が関係し((a)から出発して P_{CO} を小さくしていった場合とは異なる状態が出現する)、(iii)多重安定状態が現れ(安定解が二つ以上存在する)、(iv)興奮現象が現れ(システムにある種の摂動が動くと(a)→(c)→(b)→(d)→(a)などと変化する状況が生ずる)、(v)リズムや空間的動的パターンが自発的に生ずる(散逸項 K が $(\theta_c, \dot{\theta}_c)$ などの複雑な関数となるため $K < 0$ となる状況が生ずる) 可能性が強い。

ここまでの範囲では、表面の吸着サイトの存在のみが仮定され、単結晶を構成する金属の種類、表面構造の種類については何も仮定されていない。したがって、Pt 以外の金属触媒を用いた反応系でも、吸着確率、吸着サイトなどに影響するだけで定性的には同種の動力学方程式に従うことが予想される。実際、(3)式は Pt(100)面での表面の再構成がない場合の定性モデルとなっている。Pt(110) 面表面の場合も再構成がないなら、O の被覆率 θ_o は近似なしに消去して、CO の被覆率 θ_c に付いての一般化ファンデル・ポール方程式を得る¹⁵⁾：

$$\dot{\theta}_c + k(\theta_c, \dot{\theta}_c) \dot{\theta}_c + dV(\theta_c)/d\theta_c = 0 \quad (4)$$

ここで、散逸項は $k(\theta_c, \dot{\theta}_c) = (A_0 + A_1 \theta_c + A_2 \theta_c^2 + A_3 \dot{\theta}_c + A_4 \dot{\theta}_c / \theta_c)$ 実効ポテンシャル $V(\theta_c)$ は $V(\theta_c) = B_0 \theta_c + B_1 \theta_c^2 + B_2 \theta_c^3 + B_3 \theta_c^4 + B_4 \theta_c^5 + B_5 \theta_c^6 + B_6 \log \theta_c$ であり、定数 $\{A_i; i=0-4; B_i; i=0-6\}$ は(1)、(2)式の係数を用いて表現される。この縮約方程式の散逸項 $k(\theta_c, \dot{\theta}_c)$ は θ_c の非線形関数であるが、常に $k > 0$ となり(以下、本解説中のモデル計算ではすべて Pt(110) 面の $T = 540\text{K}$ 近傍で実験により推定された $\{k_i; i=1-4\}$ 値^{5,21)} を採用している)、表面の再構成などが存在しない限り、自励振動は起こらないことが理解できる。また、双安定平衡点のパラメータによる変化も、 θ_c に関する高次のべきを含む実効ポテンシャル $V(\theta_c)$ の局所的極小値からわかる。図1および図2にそれぞれ被覆率 θ_c および θ_o の温度変化の様子を示す。実線は安定、点線は不安定解曲線を表わす。しかし、現実には、Pt 単結晶面の種類により起こりうる現象に大きな差違が生ずる。表1に自励振動発生の有無、表面再構成の有無、発生する時空パターンをまとめる^{5,16)}。

表1から示唆されるように、自励振動の発生と表面の再構成は密接に関連しており、結晶面の物理特性を考慮してモデル(1)、(2)が改良されている：(i) Pt(110)面では反応素過程に先行核の効果¹⁷⁾や facetting の効果^{5,17)}が重要になってくるため、動力学方程式に θ_c^3 の項が付け加えられている。この物理的根拠は実験結果によっているが、物理的実体との詳細な対応に関してはまだ議論が残っているようである。さらに、表面の再構成の効果を最も簡単に取り入れるために CO の被覆率の関数として再構成サイトの存在比の時間変化に関する方程式を付加する必要がある(3章に詳述)。(ii) Pt(100)面では素過程は(1)、(2)式で定性的に理解でき、表面再構成に伴う再構成サイト比率の時間発展も(i)より単純になる。(iii) Pt(210)面では facetting が関係した複雑な振動現象が観測されており、そのモデル化には成功していないようである。

Pt(110) 面上の反応が最も豊富な時空パターンを生じ

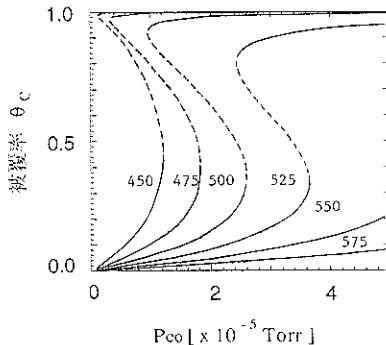


図1 Langmuir 機構による定常状態での CO 被覆率の双安定性の温度依存性 ($T=540\text{ K}$, $P_{O_2}=1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$)

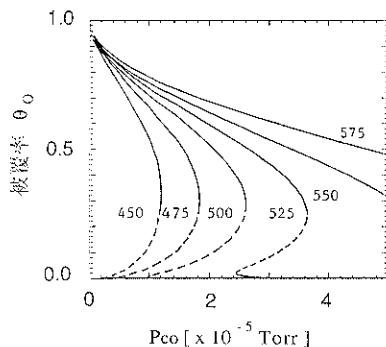


図2 Langmuir 機構による定常状態での O 被覆率の双安定性の温度依存性 ($T=540\text{ K}$, $P_{O_2}=1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$)

PEEM などを用いた渦状波、ターゲットパターン、ソリトン、化学波乱流などの時空パターンの観察も勢力的に行われている。

3. 均一モデルの非線形特性

以下最も多彩な時空振動パターンが実験的に観測されている、Pt(110) 面に関する Eiswirth, Krisher と Ertl によるモデル方程式を取り上げその非線形特性を調べよう。

$$\dot{\theta}_C = k_1 P_{CO}(1 - \theta_C) - k_4 \theta_C - k_3 \theta_C \theta_O \quad (5)$$

$$\dot{\theta}_O = k_2 P_{O_2}[S_{10a} + S_{20}(1 - a)](1 - \theta_C - \theta_O)^2 - k_3 \theta_C \theta_O \quad (6)$$

$$a = \begin{cases} -k_5 a & (\theta_C < 0.2) \\ k_5[q_0 + q_1 \theta_C + q_2 \theta_C^2 + q_3 \theta_C^3 - a] & (0.2 < \theta_C < 0.5) \\ k_5(1 - a) & (\theta_C > 0.5) \end{cases} \quad (7)$$

ここで、 a は (1×1) 面の存在比を表わし、 $q_0 \sim q_3$ の係数は、実験結果をもとに (1×2) 面が 100% となる閾値 $\theta_C = 0.2$ および (1×1) 面が 100% となる $\theta_C = 0.5$ でそ

表1 白金単結晶面の自励振動と時空パターンの関係

結晶面	表面再構成	自励振動	時空パターン
Pt(111)	x	x	
Pt(110)	o $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$	o	ソリトン, 渦状波, ファセット
Pt(100)	o $(1 \times 1) \rightleftharpoons (\text{hex})$	o	伝搬波
Pt(210)	x	o	ファセット, (110) -面成長

れぞれ $a=0$ および $a=1$ になめらかにつながるような関数形になるよう係数 $\{q_i; i=0 \sim 3\}$ が決定されている。また、超高真空中での 10^{-6} Torr オーダーでの反応であることから、反応中の温度の時間・空間変動は小さいと見積られ、等温反応を前提にしている。

自励振動が発生する仕掛は空間不均一現象であるが、(7)式でその本質的効果を取り込まれている。すなわち、最初 Pt(110) 表面はすべて (1×1) 構造をとっていたとし、CO は島状に吸着しその吸着量が増えたと表面は再構成して (1×2) 構造のほうがエネルギー的に得となり、そちらへ再構成しようとする。しかし、CO の濃度がさらに増すと、O の表面への吸着確率は減少して反応率は低下し今度は逆に (1×1) 構造が減少することになる。(6)式で、被覆率が $\theta_C < 0.2$ あるいは $\theta_C > 0.5$ の場合、表面はそれぞれ (1×1) 面および (1×2) 面が 100% の状態に緩和しようとするから系は安定で振動しない。しかし、安定な単一の局所平衡点が存在しない $0.2 < \theta_C < 0.5$ の場合は行き先不明になり振動が発生する必要条件を満足する。必要十分条件は、線形安定性解析から得られる。(5)~(7)式の線形化方程式の係数行列 $-L$ (これは定常解 $(\theta_C^*, \theta_O^*, a^*)$ とシステムの静止変数の関数となる) を用いると特性方程式は

$$s^3 + c_1 s^2 + c_2 s + c_3 = 0 \quad (8)$$

ここで、 $c_1 = \text{Tr}(L)$, $c_2 = c_3 \text{Tr}(L^{-1})$ および $c_3 = \text{Det}(L)$ となる。ただし、 Tr は行列の跡(対角成分の和)をとることを意味し、 Det は行列式の値をとることを意味する。線形化方程式の安定条件⁹⁾ は次式で与えられる：

$$c_1 > 0, c_2 > 0, c_3 > 0 \quad (9a)$$

および

$$c_1 c_2 > c_3 \quad (9b)$$

不等式 (9a) が破れるとき、ソフトモード不安定(固有値の一つが正の実数となる)が発生し、一方 (9b) が破れるとき、ハードモード不安定(固有値が複素数となり、その実数部がゼロまたは正となる)が発生し、自励振動(リミット・サイクル振動)が現れる。2次元位相空間 (P_{CO}, T) 内の自励振動発生領域は図3に、図4には、分岐図の一例を示す。振動発生領域の位相空間中の形状は実験のそれと定性的に一致する。

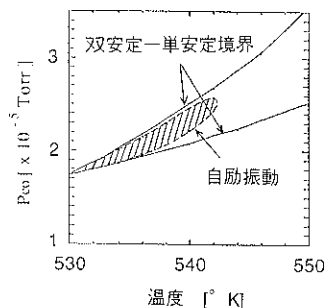


図3 位相空間 (P_{CO} , T) 内における自励振動の発生領域 ($P_{O_2}=5 \times 10^{-5}$ Torr): 実線が双安定-単安定境界線であり, 斜線部で自励振動が発生する

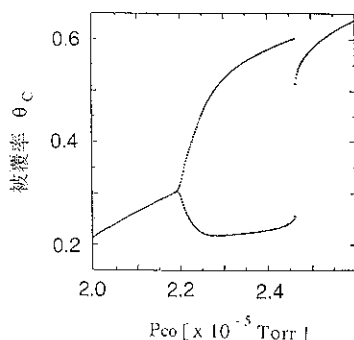


図4 CO の被覆率の P_{CO} 変化に伴う分岐図
 $P_{CO}=2.2 \times 10^{-5}$ Torr 近傍で自励振動が発生し,
 2.45×10^{-5} 近傍で振動は消失する。自励振動領域の二つの枝は振動の最大値と最小値を表わす (すべて1周期振動)。($T=540$ K, $P_{O_2}=5 \times 10^{-5}$ Torr)

4. カオスの発見と意義

自励振動の発生は, 上記モデルで定性的に説明できたが, 実験では倍周期分岐やカオスも観測されている^{5,10,11)}。図5には実験で P_{CO} を制御変数とした場合の分岐図, また, 図6には波形の変化の様子を示す。注意すべき点は, P_{CO} を小さくしてゆくと周期倍分岐が発生すること (倍周期化逆分岐) である。 P_{CO} の小さなほうから解の分岐をたどると振動のない状態から突然, カオスの (または乱流的状态) が現れているように見える。このような分岐が現れる必然性を説明できるモデル, 数値・物理的根拠は今のところ見出されていない。

カオスを特徴づける統計量としては, 相関次元¹⁸⁾ (フラクタル次元), コロモゴロフ・エントロピー¹⁸⁾, リアプノフ (Lyapunov) 指数があるが, 振動がカオスであることは最大 λ_{max} ¹⁸⁾ が正であることで確認される。リアプノフ指数とは, ある瞬間の摂動が平均としてどの程度拡大あるいは縮小するかといった目安を与える量であり, 最大リアプノフ指数はそのうちで最大のものである。

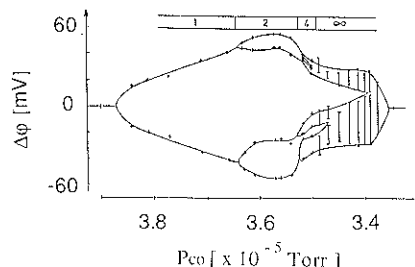


図5 Pt(110) 面上の実験で観測された分岐現象の一例: P_{CO} が小さくなるに従い倍周期化を経てカオスに至る様子が観測されている (著者と出版社の好意により転載)

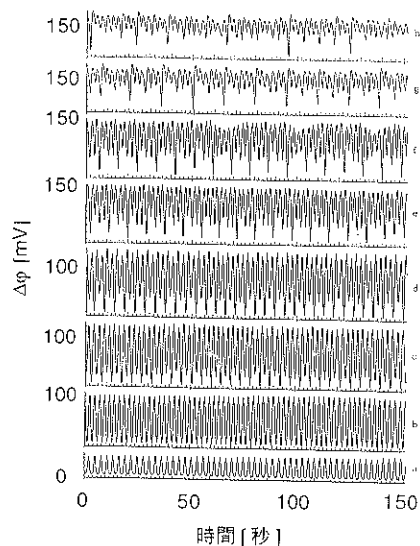


図6 図5に対応するいくつかの P_{CO} 値での仕事関数の時間変動波形: ($T=540$ K, $P_{O_2}=7.5 \times 10^{-5}$ Torr; P_{CO} は (a)3.84 から (h)3.39 の間で変化)。(著者と出版社の好意により転載)

Pt(110) 面で観測されたカオスにはハイパー (hyper) カオス¹⁹⁾が存在することが確認¹¹⁾され, また, 埋め込み次元はおおまかに自由度の数に対応するが, 5から7ぐらいの値をとっている。ハイパーカオスとはリアプノフ指数のうち大きいほうから二つ以上が正の値をとるものをさす。低自由度カオスでは, λ_{max} のみが正の値をとることが多いが, 大自由度系のカオスではしばしばこのハイパーカオスが見つかっている。

このように, 自励振動を行っているCO酸化反応系の場合埋め込み次元の大きさやハイパーカオスの存在などで特徴づけられ, 大自由度カオスの様相を呈するカオス発生の物理的メカニズムの決定的な物理的要因の全貌解明には至っていない。

なぜ, カオスの存在が問題になるのかという理由を三

つ挙げておこう。一つ目は、近年の化学反応系の理論解析では、分子混沌(熱カオス)の存在が暗黙に仮定され、確率軌道法や超粒子を用いたモンテカルロ計算の妥当性を支えてきた。しかし、非熱カオスの発見は従来の表面反応系の理論解析、実験結果の解釈などに反省を迫っている。すなわち、従来、分子混沌(熱カオス)に由来するものとして解釈されてきた確率的現象の中には、非線形力学固有の性質に由来するカオスが存在する可能性があるからである。二つ目に、特に神経、生体系に絡んだカオスの存在は、カオスが生命維持や機能の発現に、なんらかの重要な役割を果たしているに違いないと思わせる。実際、カオス状態が現れているとき、状態の混合が良い状態であり情報の伝達率が高い状態である。神経系や心臓のダイナミクスと類似の興奮性を有する表面反応系では「どのような合目的性が生じているのか?」や「どのようなカオス状態が反応性が高い状態であるのか?」などを究明するのは興味深い。

最後に、カオスの発見が提起した問題は要素還元論の破綻である。カオスが現れるような状況でミクロの構造のみを詳細に調べても、なぜ、特有の機能や時空パターンが発見するかを理解することはできない。異なる時間・空間スケールの運動が互いに有機的に結びつき特有の

時空パターンの出現に寄与しているからである。ダイナミクスの研究を棚上げにして現象の本質を語れない状況も生ずるわけである。また、離散写像が構成できる好運な場合で、かつ、数少ない特別な場合を除いてカオス状態を記述する偏微分方程式の解析解は得られない。

5. パラメータ励振

実験では、 O_2 の分圧を時間変動させた場合 [(6)式で、

$$P_{O_2} \rightarrow P_{O_2}(1 + A \sin \omega t) \quad (10)$$

と置き換えた状況に対応]の系の周波数応答の研究も行われている。圧力の時間変化は、相加的な励振とはならずパラメータ励振の形をとる。実験から得られた振動の相図は図7に示す^{5,20,21)}。化学反応系を外力駆動し、その応答を研究した例としてブリュッセレーター²²⁾が有名である。このモデルでは、カオスの存在領域が外場強度と外場周波数の2次元位相間内で詳しく調べられている。しかし、CO の Pt 触媒表面反応系の実験では、ブリュッセレーターでカオスが確認された1/2分数調波共鳴領域(外場の周波数の1/2の周波数をもつ応答が現れる領域)でカオスは発見できなかった。むしろ、もっと、簡

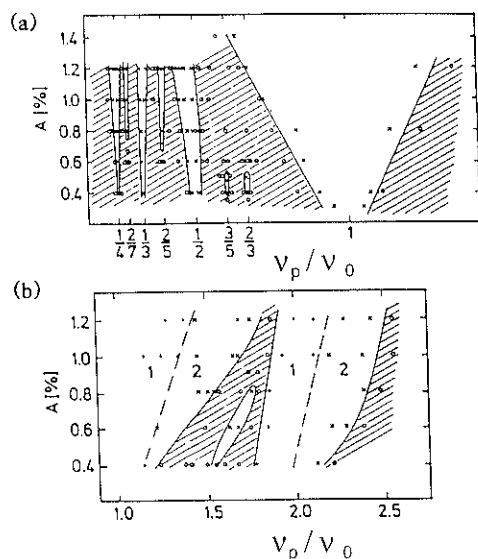


図7 実験で得られた P_{CO} の時間変動(9)に伴う振動状態の相図 (A は振動の振幅, $\nu_p = \omega/2\pi$ は振動数, ν_0 は共鳴振動数)。斜線の部分は準周期振動, その他は位相固定された周期振動部分を表わす (a: $P_{O_2} = 4.15 \times 10^{-5}$ Torr, $P_{CO} = 2.1 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 530$ K; b: $P_{O_2} = 3.0 \times 10^{-5}$ Torr, $P_{CO} = 1.6 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 525$ K)。(著者と出版社の好意により転載)

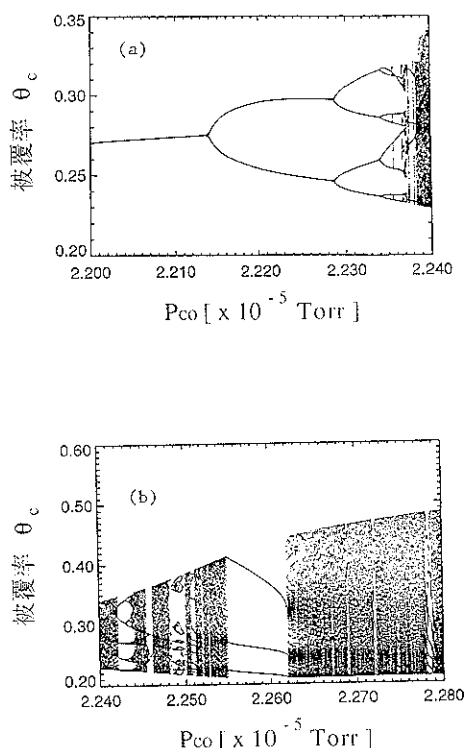


図8 モデル計算から得られた P_{CO} の時間変動(9)振動解の分岐図の一例 ($P_{O_2} = 5 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 540$ K, $A = 1.2 \times 10^{-2}$, $\omega = 0.6$ rad)

単な自励振動子であるファンデルポール方程式の外場駆動 $\{\ddot{x} + (\alpha - \beta x^2)x + \omega_0^2 x = f \cos \omega t\}$ 特性²³⁾と非常に類似した相図とが得られている。すなわち、外場の周波数と系の特性周波数の比が有理数 (m/n ; $m, n = \text{正整数}$) に近いとき、位相固定 (引き込み現象) が起こり周期振動をし、無理数の場合には準周期振動を行うのみと見える。

しかし、均質モデルの詳細な解析¹⁵⁾は倍周期分岐がいたる所に存在し、また、トーラスの崩壊メカニズムでカオスに至るルートの存在を明らかにした: 図8には $(\omega, A) = (0.6, 0.012)$ のときの P_{co} をパラメータとして変化させた場合の θ_c の解が分岐する様子を調べた結果の一部を示す。分岐の細部をよく観ると、2周期軌道の周期倍化の逆をたどる分岐や、3周期、5周期軌道やそれらの倍化する分岐などが多数存在することが観察される。カオスは非常に狭い領域に制限されて存在し、準周期振動の間に周期軌道の窓も多数存在していることがリアプノフ指数の解析により確認できる。図9はトーラスの崩壊する様子をローレンツ・プロット (Lorenz Plot)²⁴⁾に

より引き出した結果である。ローレンツ・プロットとは一本の力学変数の時間変化のみを追跡して振動のピーク値 $\{P_n\}$ のみを検出し、2次元平面 (P_n, P_{n+1}) にそれらの点をプロットしたものである。この系は体積縮小率が非常に大きくカオス的アトラクタが線状につぶされており、通常よく用いられるポアンカレ断面による解析ではカオスの存在を見落としてしまう。カオスの発見には、実験に付き物の雑音の低減と共に、数理的な裏付けに基づく注意深い解析が要求される。

図8の倍周期分岐は、パラメータ励振 (外場を系に足し算で加えるのでなく力学変数にかけ算の形で加えること) の結果現れたものであることに注意しよう。(5)~(7)式の均質モデルでは、吸着原子のつくる島 (ドメイン) 同士の相互作用や facetting の効果は無視している。各島自体は、それぞれ自励振動子の性質をもっているから、この系全体は特性の多少異なる自励振動子の結合系とみなせる。統計力学的粗視化の観点に立ち、ある島に注目すると周りの振動子はパラメータ励振効果をこの島に及ぼすと考えることができる。圧力の摂動を加えない自励振動系におけるカオス発生機構の一つの可能性を示唆している。

6. 振動のメカニズムに関する諸説

触媒反応系での周期、準周期、カオス的振動のメカニズムについては昔から諸説が提出されている²⁵⁾。(a)温度効果 (吸着熱の被覆率依存性)、(b)触媒表面の遅い可逆な酸化過程、(c)欠陥、空孔サイトの影響の説、そして、本解説で取り上げた CO の Pt 単結晶面上での主要因と考えられる (d) 吸着誘起相転移である。

吸着により表面再構成を起こす単結晶触媒としては表2に Pt 上の CO 以外の例を示すが、最近、続々と発見がなされている。これらの例では、表面の再構成が反応系の振動現象や時空パターンの生成の主要因となっており研究も盛んに行われつつある。

表2 吸着誘起相転移の例

吸着原子	表面再構成
H	: Ni (110)
CO	: Ni (110) $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$
CO	: Ir (100) $(1 \times 5) \rightleftharpoons (1 \times 1)$
NO(NO+CO; NO+H ₂ ; NO+NH ₃)	: Pt(100) $(1 \times 1) \rightleftharpoons \text{hex}$

7. 結 言

この小論では、CO の Pt 触媒下の酸化反応の非線形特性とカオスに関する話題を中心に空間均質非線形モデルでどの程度説明できているかを理論的側面に重点を置

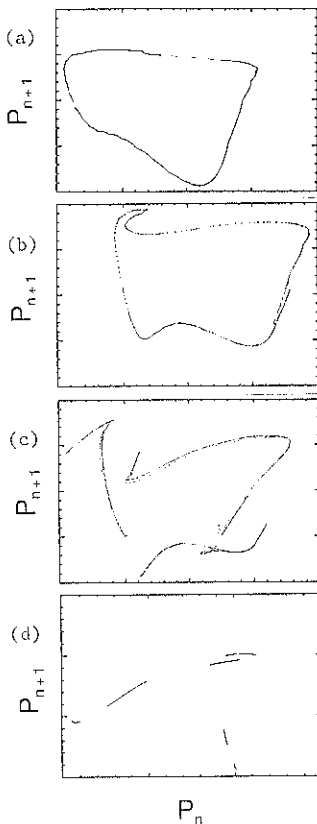


図9 トーラスの崩壊過程を示すローレンツ・プロットの $P_{co} [\times 10^{-5} \text{ Torr}]$ 依存性 {(a) 2.254; (b) 2.247; (c) 2.2399; (d) 2.237} ($P_{O_2} = 5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$, $T = 540 \text{ K}$, $A = 1.2 \times 10^{-2}$, $\omega = 0.6 \text{ rad}$)

き解説した。実在の現象はさまざまな時空パターンを生成しはるかに多彩であり、大自由度系カオスの様相を呈する場合も多い。空間依存性を考慮した非線形モデルによる研究も途についたばかりであり、その進展が期待される。

つぎつぎと見つかっている同種の時空パターンを生ずる反応系は自由度の数も多く、複雑な非線形方程式で記述されるが、CO の酸化反応モデルと共通の数理構造が内在している。理論的な研究の輪は BZ 反応や神経、生物系における興奮性の解明との関連でますます広がりをみせつつある。

実用触媒²⁶⁾での反応のメカニズムの理論的解明、触媒作用の制御や予測への道のりは険しく遠いが、触媒の斬新なアイデアによる設計、STM などのミクロの観測手段の進展、非線形確率モデルによる現象の解析などの努力を着実に積み重ねることにより可能になると信じた。

カオス・乱流状態の発見という、非線形触媒反応の新展開が表面科学に新しい視点、応用可能性をもたらすことを願ってやまない。また、この解説が少しでも、表面科学の分野の発展とこの分野の若い方々の啓蒙の役にたつならば、著者の喜びこれにすぎることはない。

謝 辞

本解説のために論文中の図のコピーを取ることを快く許可し、関連した論文の別刷りを送ってくださった G. Ertl 教授に感謝の意を表します。平素から議論していただいている物質工学系の中村潤児氏、重川秀実氏にも、また、古典的な論文などの存在を教えてくださいました国森公夫氏にも紙面を借りて感謝の意を表したい。

文 献

- 1) G. Nicolis and I. Prigogine: "Self-Organization in Nonequilibrium Systems" (Wiley, New York, 1977).
- 2) P. Gransdorff and I. Prigogine: "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations" (Wiley, New York, 1971).
- 3) H. Haken: "Synergetics" (Springer, 1980);

- "Advanced Synergetics" (Springer, 1983).
- 4) 松本元: "神経興奮の現象と実体" (丸善, 1981).
 - 5) G. Ertl: "Oscillatory Catalytic Reactions at Single-Crystal Surfaces", *Adv. Catal.* **37**, 213 (1991).
 - 6) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: *Proc. Roy. Soc. A* **243**, 299 (1951).
 - 7) T. Fink, R. Imbihl and G. Ertl: *J. Chem. Phys.* **91**, 5002 (1989).
 - 8) S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3013 (1990).
 - 9) H. H. Rotermund, J. Jakubith, A. von Oertzen and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3083 (1991).
 - 10) M. Eiswirth, K. Krischer and G. Ertl: *Surf. Sci.* **202**, 565 (1988).
 - 11) M. Eiswirth, Th.-M. Kruel, G. Ertl and F. W. Schneider: *Chem. Phys. Lett.* **193**, 305 (1992).
 - 12) R. Imbihl, A. E. Reynolds and D. Kaletta: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 275 (1991).
 - 13) W. Engel, M. E. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kubala and A. von Oertzen: *Ultramicroscopy* **36**, 148 (1991).
 - 14) I. Langmuir: *Trans. Faraday Soc.* **17**, 607 (1921).
 - 15) H. Konno: unpublished.
 - 16) 松島龍夫: *表面* **23**, 259 (1985).
 - 17) S. Ladas, R. Imbihl and G. Ertl: *Surf. Sci.* **197**, 153 (1988); **198**, 42 (1988).
 - 18) J.-P. Eckman and D. Ruelle: *Rev. Mod. Phys.* **57**, 617 (1985).
 - 19) J. Guckenheimer and P. Holmes: "Non-Linear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcations of Vector Fields" (Springer, 1983).
 - 20) M. Eiswirth and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1526 (1988).
 - 21) R. M. Eiswirth, K. Krischer and G. Ertl: *Appl. Phys. A* **51**, 79 (1990).
 - 22) T. Kai and K. Tomita: *Progr. Theor. Phys.* **61**, 54 (1979).
 - 23) C. Hayashi: "Nonlinear Oscillations in Physical Systems" (Princeton, 1985).
 - 24) E. N. Lorenz: *J. Atmos. Sci.* **20**, 130 (1963).
 - 25) F. Schuth, X. Song, L. D. Schmidt and E. Wicke: *J. Chem. Phys.* **92**, 745 (1990) およびその引用文献.
 - 26) 内島俊雄: *日本金属学会報* **25**, 260 (1986).