

# 白金クラスターの構造間遷移と電子状態の時間変化

慶大院理工 ○梅田 遼人, 稲垣 泰一, 畑中 美穂

【序】金属クラスターは有望な触媒の候補として注目されており, 例えば白金クラスターは, 酸素還元反応において従来の白金ナノ粒子触媒より優れた触媒活性を示すことが知られている[1]. 金属クラスターの重要な特徴は構造揺らぎを持つことである. 実際, STEM での観測により白金 4 原子クラスター( $\text{Pt}_4$ )の構造が時間変化する様子が確認されている[2]. また, ナノ粒子触媒では構造揺らぎによる 1 分子の時間的な活性変動が実験的に確認されており[3], 構造がより柔軟なクラスターにも同様の活性変動があると考えられる. 以上より, 金属クラスター触媒の触媒機構を本質的に理解するには電子状態だけでなく構造揺らぎも重要だと予想される. 本研究では,  $\text{Pt}_4$ について気相中とグラフェン基板上で安定構造と電子状態の解析を行い, 異性化反応ネットワークの構築と構造遷移シミュレーションを実施する. また, 構造や電子状態の時間変化を解析し, 触媒反応に対する構造揺らぎの役割の解明を試みる.

【計算方法】気相中の  $\text{Pt}_4$ が取り得る全ての安定構造とそれらを結ぶ遷移状態構造を求め, 異性化反応ネットワークを構築した. 計算は DFT(PBE-D3/PAW)レベルでの単一成分人工力誘起反応法(SC-AFIR)で行った. グラフェン基板上の  $\text{Pt}_4$ については, 2500 K の Langevin MD により 10 万個の初期構造を生成し, 全ての構造に対し最適化計算を行った. この際, Pt-Pt, Pt-C, C-C の原子間ポテンシャルにはそれぞれ EAM, Morse, MEAM ポテンシャルを用いた. その後, 気相中  $\text{Pt}_4$ 系と同レベルの DFT 計算で再度最適化を行い, 安定構造を得た. また, 各安定構造間をつなぐ遷移状態構造は CI-NEB 法により求めた. 次に, マスター方程式に基づく動的モンテカルロ計算で構造遷移シミュレーションを行った. その後, 得られた構造遷移の時系列データと各構造の電子状態を合わせることで, 電子状態の時系列データを取得した.

【結果・考察】計算の結果, 気相中では 5 個, 基板上では 24 個の安定構造が見つかった. 気相中および基板上での安定構造(EQ)の一部と先行研究[2]で観測されている構造との比較を Fig. 1 に示す. 先行研究は STEM による構造観測であり, 基板に垂直な方向から見た二次元情報である. 気相中での計算では平面的な構造が安定であるのに対し, 基板上の計算では四面体構造がより安定となった. また, 今回の計算で得られた気相中, 基板上の最安定構造は, 実験で最も観測された Y 字型の構造ではなかった. さらに, 基板上の計算では, 基板に対し垂直な方向から Y 字型に見える安定構造は得られなかった. このことから, 実験で観測された構造は平衡安定構造でない可能性が示唆された.

また, 各 EQ の白金原子の Bader 電荷と d バンド中心を計算した. d バンド中心は触媒活性の指標になると考えられている量である. Fig. 2 より Bader 電荷と d バンド中心の間には負の相関があることがわかった. Fig. 3 は各白金原子の基板からの距離と Bader 電荷の関係を示している. 基板に接している原子は基板に電子を供与することで正電荷を帯び, 逆に基板に接していない原子は負電荷を帯びていた. したがって, 基板との相互作用によりクラスターの分極が大きくなり, 原子の d バンド中心の最大値が高くなることがわかった. 反応ネットワーク構築と構造遷移シミュレーションの結果は当日に発表する.

## 【参考文献】

- [1] A. Ohnuma *et al.* *Catal. Sci. Technol.* **12**, 1400 (2022).
- [2] T. Imaoka, T. Toyonaga, M. Morita, N. Haruta and K. Yamamoto, *Chem. Commun.* **55**, 4753 (2019).
- [3] W. Xu, J. Kong, Y. Yeh and P. Chen, *Nature Mater.* **77**, 992 (2008).

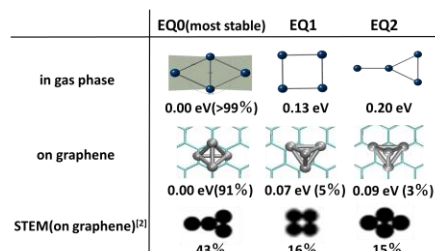


Fig. 1. The lowest and higher energy EQs.

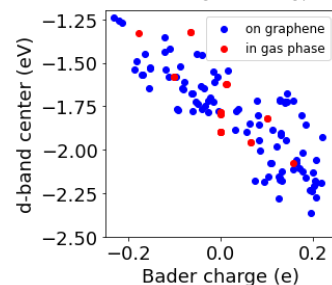


Fig. 2. Correlation between Bader charge and d-band center.

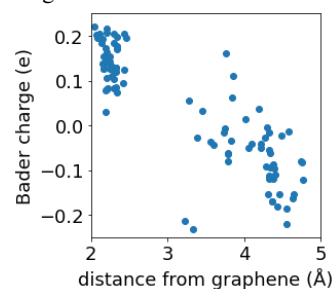


Fig. 3. Correlation between Pt atom position measured from the graphene surface and Bader charge.