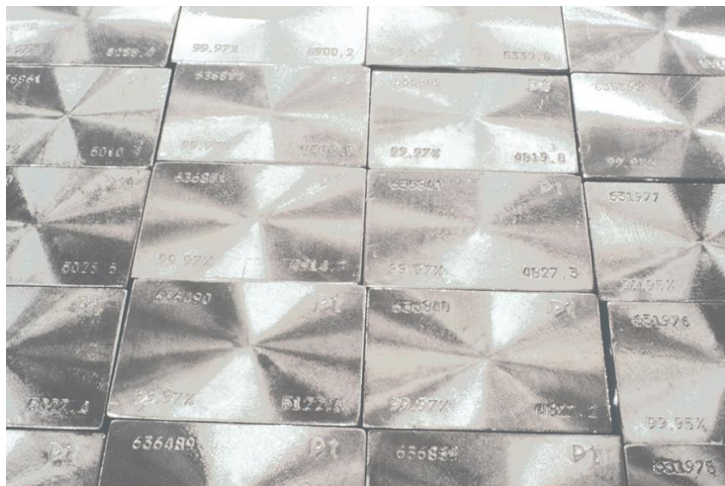


FPMSを用いた XANES解析手法の実例紹介

青山学院大学 化学・生命科学科

高橋 慧

白金



三菱商事webページより

- ・ 触媒
 - ・ 自動車排ガス触媒
 - ・ 燃料電池
 - ・ 水素化反応

研究が盛んに行われている

- ・ 原器
 - ・ キログラム原器
 - ・ 温度計

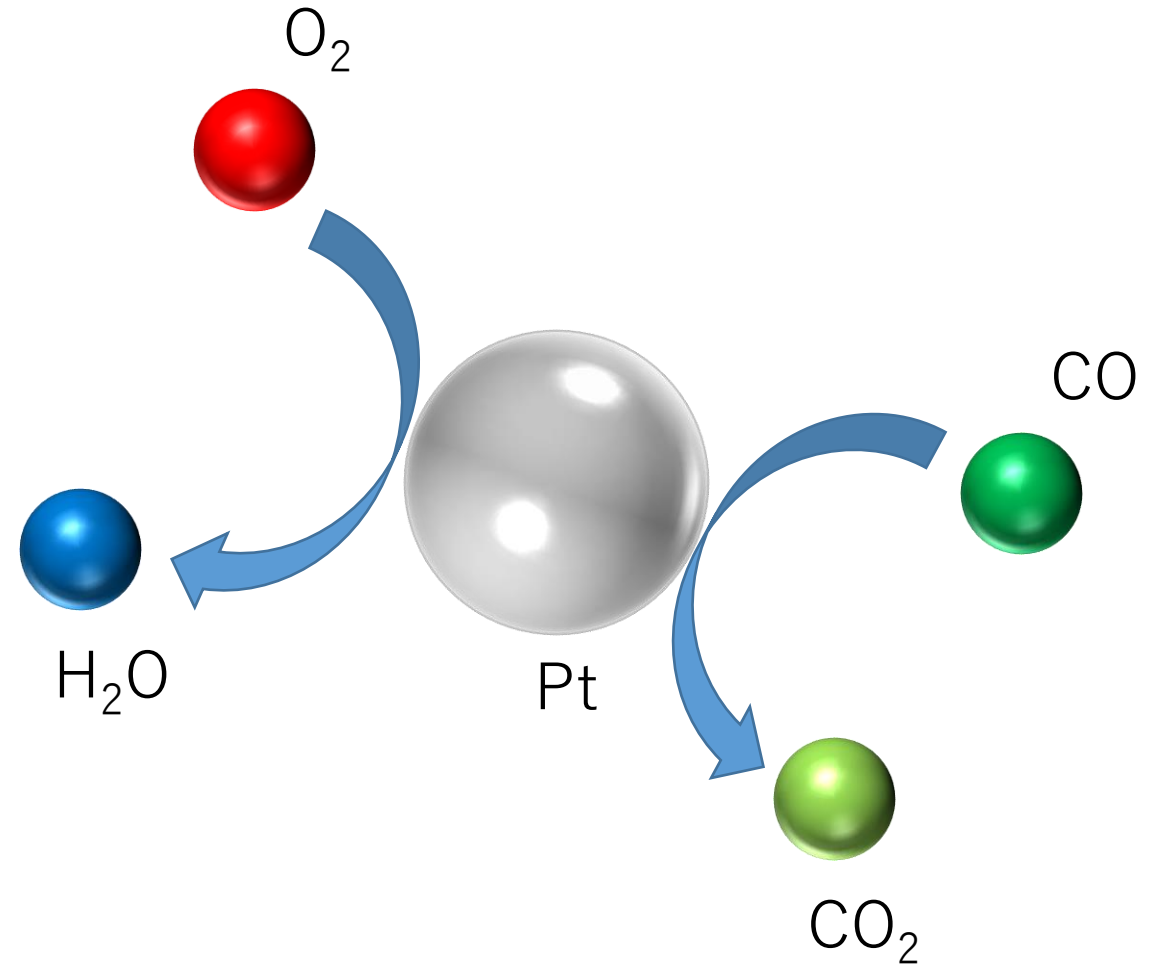


- ・ 貴金属
 - ・ 宝飾品
 - ・ 通貨



白金触媒

- 高い反応活性
 - 酸化・還元による有害物質の無害化
- 広い適用範囲
 - 酸素還元
 - COやNO等の酸化
- 希少金属でコストが高い



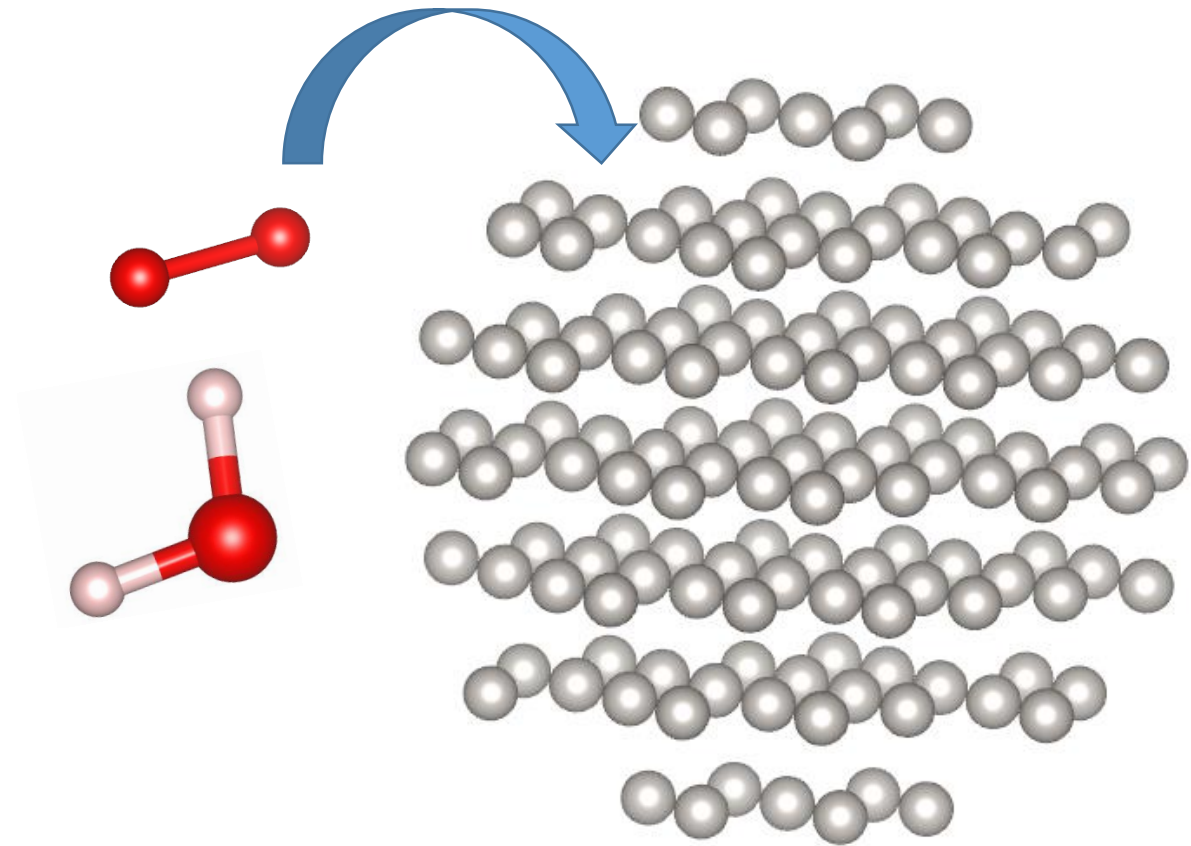
白金触媒

- Pt表面での吸着・化学反応

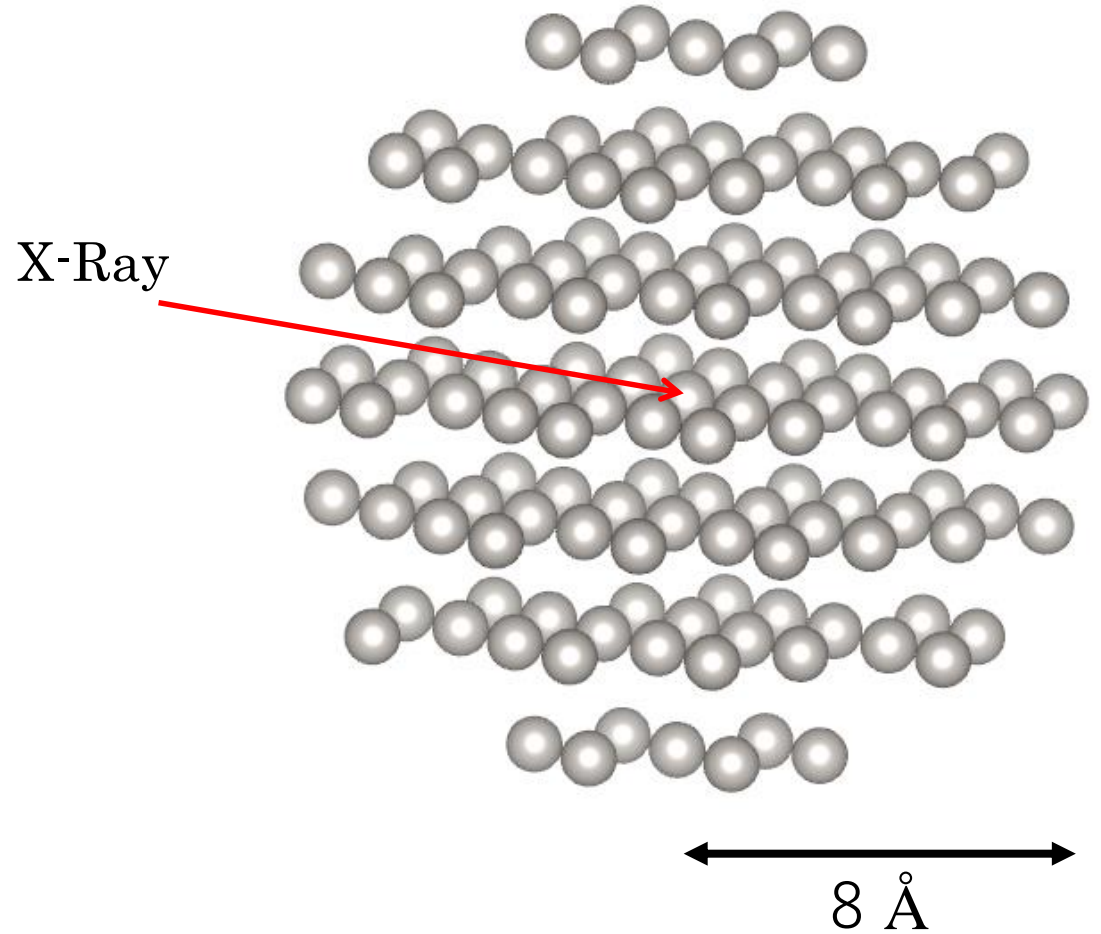
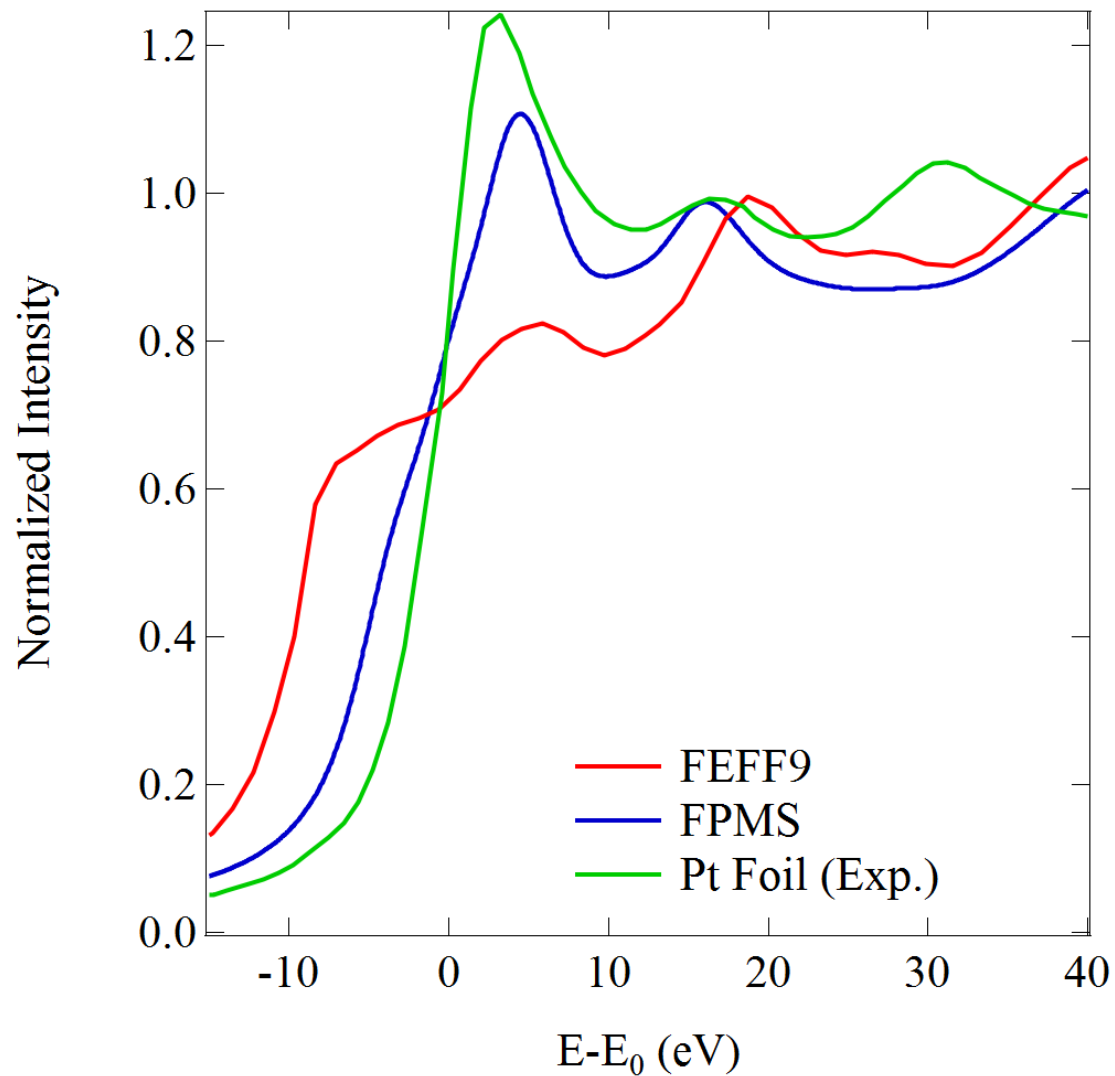


触媒活性・耐久性向上のためには
吸着位置や幾何構造情報が重要

- XANESスペクトル解析
 - 反応中でも測定可能
 - 立体的な幾何構造情報

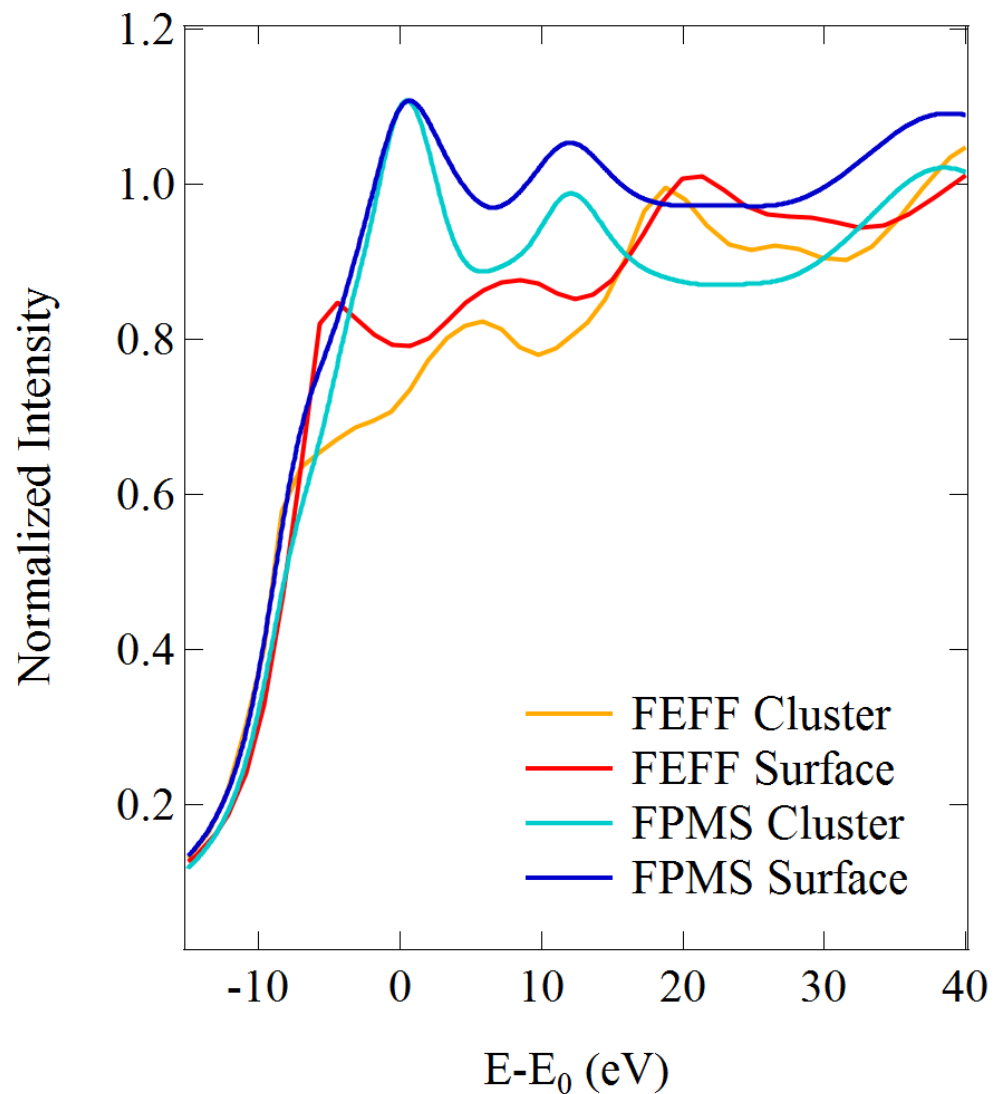


FEFFとの計算結果比較 Pt L₃ edge Pt cluster

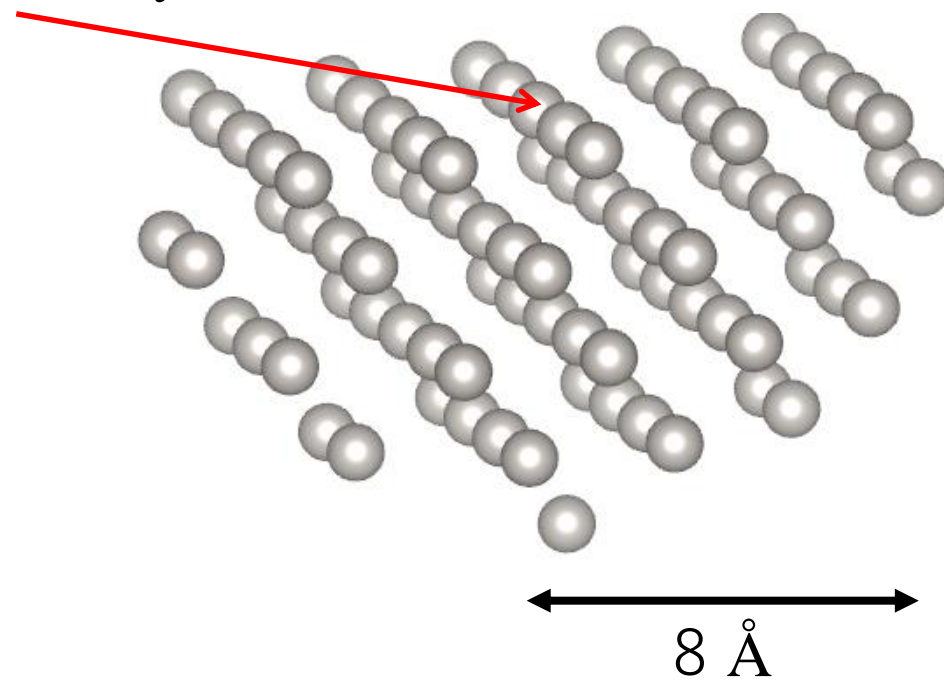


Experimental data of Pt Foil
北海道大学 触媒科学研究データベースより引用

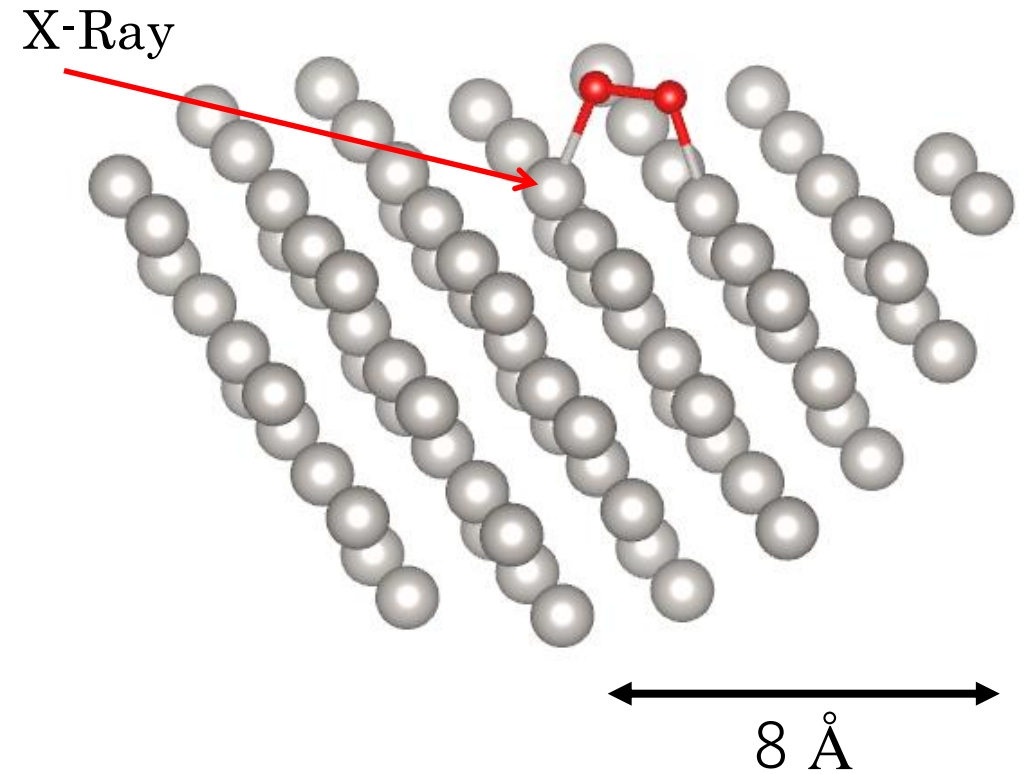
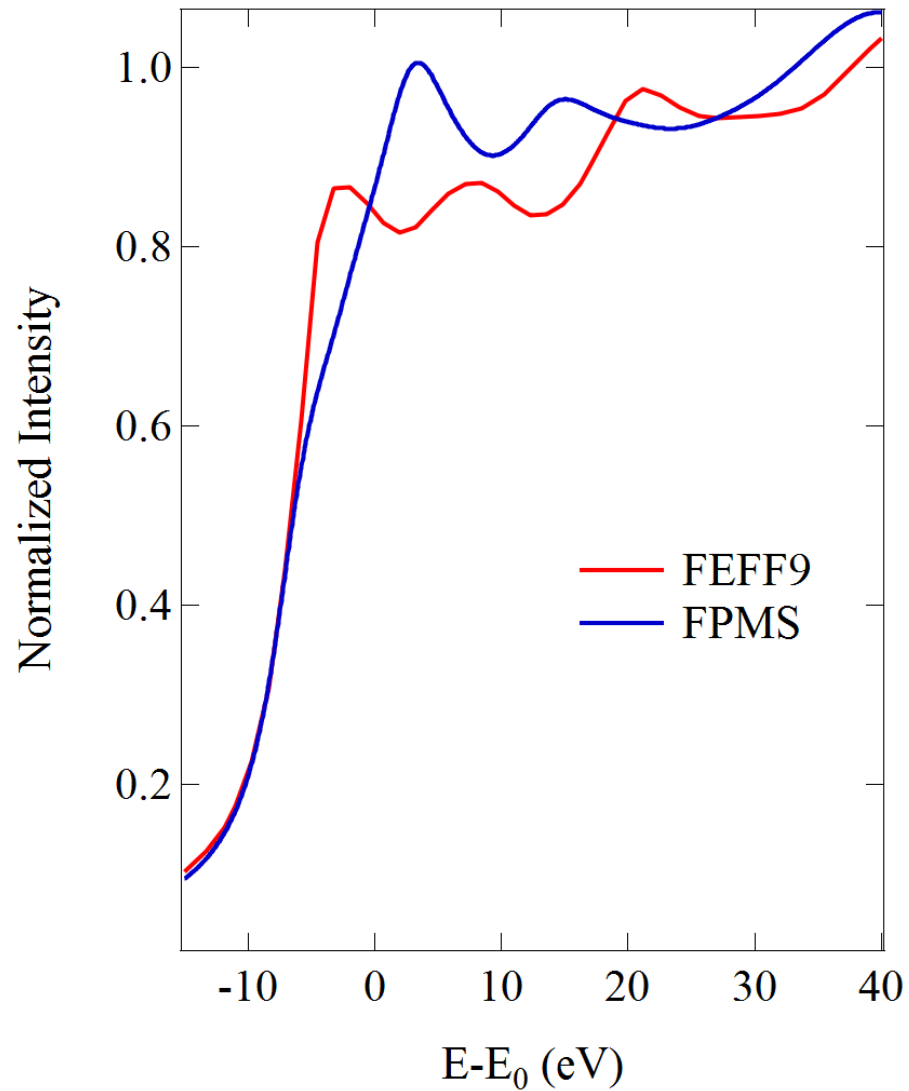
FEFFとの計算結果比較 Pt L₃ edge Pt surface



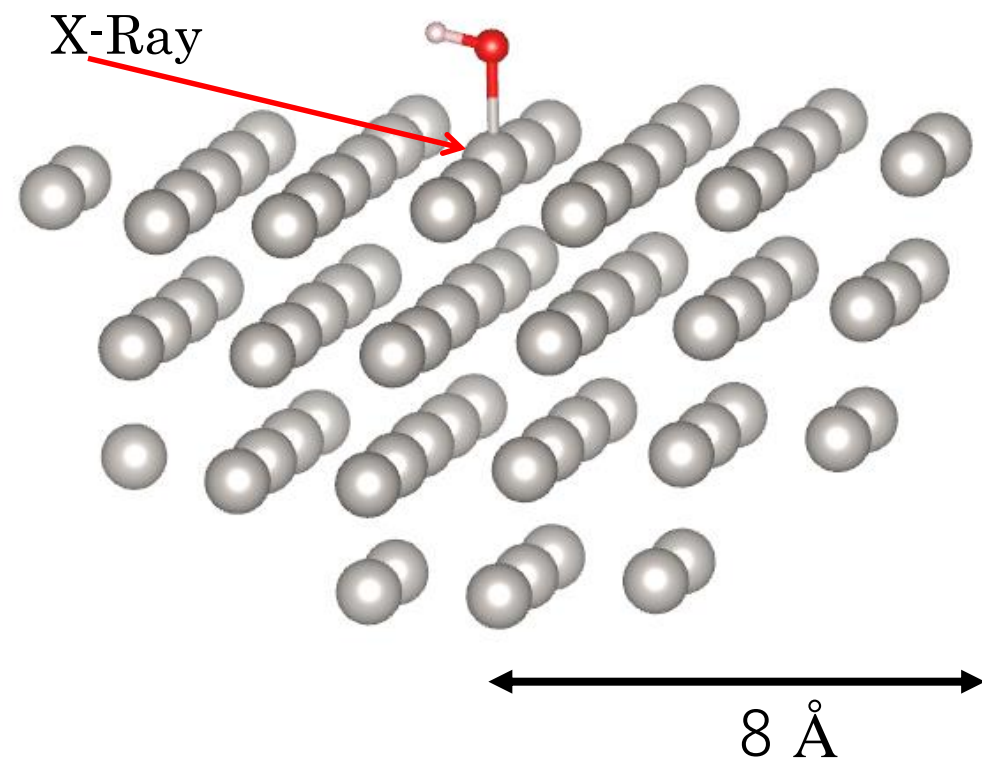
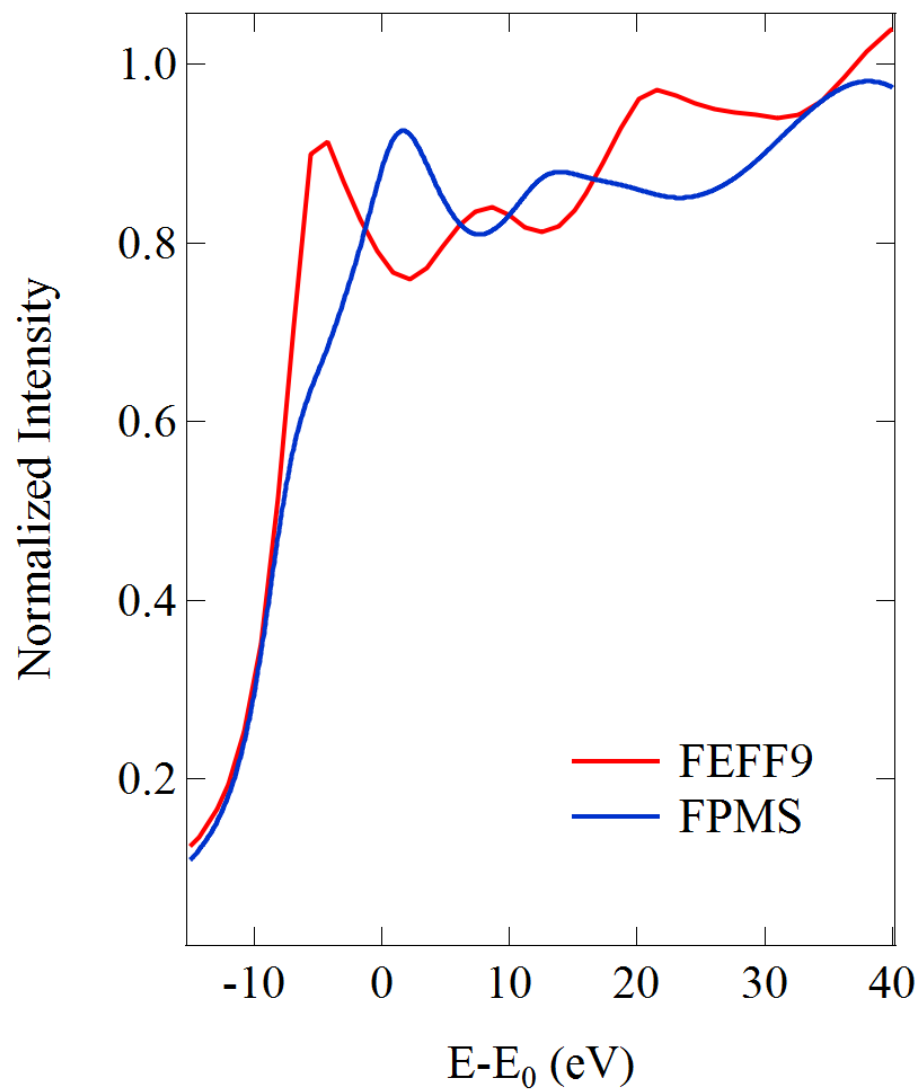
X-Ray



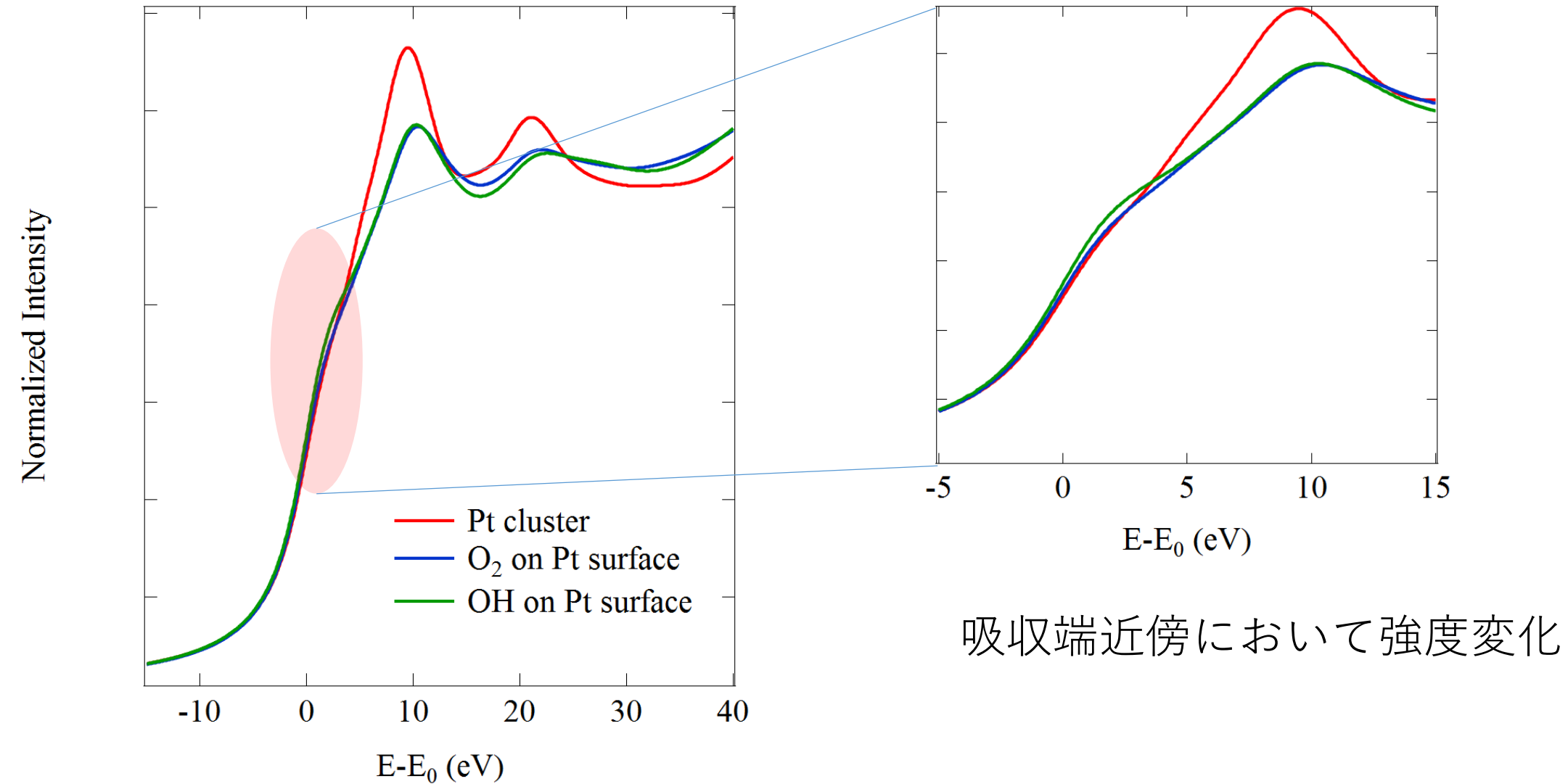
FEFFとの計算結果比較 Pt L₃ edge O₂ on Pt



FEFFとの計算結果比較 Pt L₃ edge OH on Pt



吸着種によるXANESスペクトルの変化

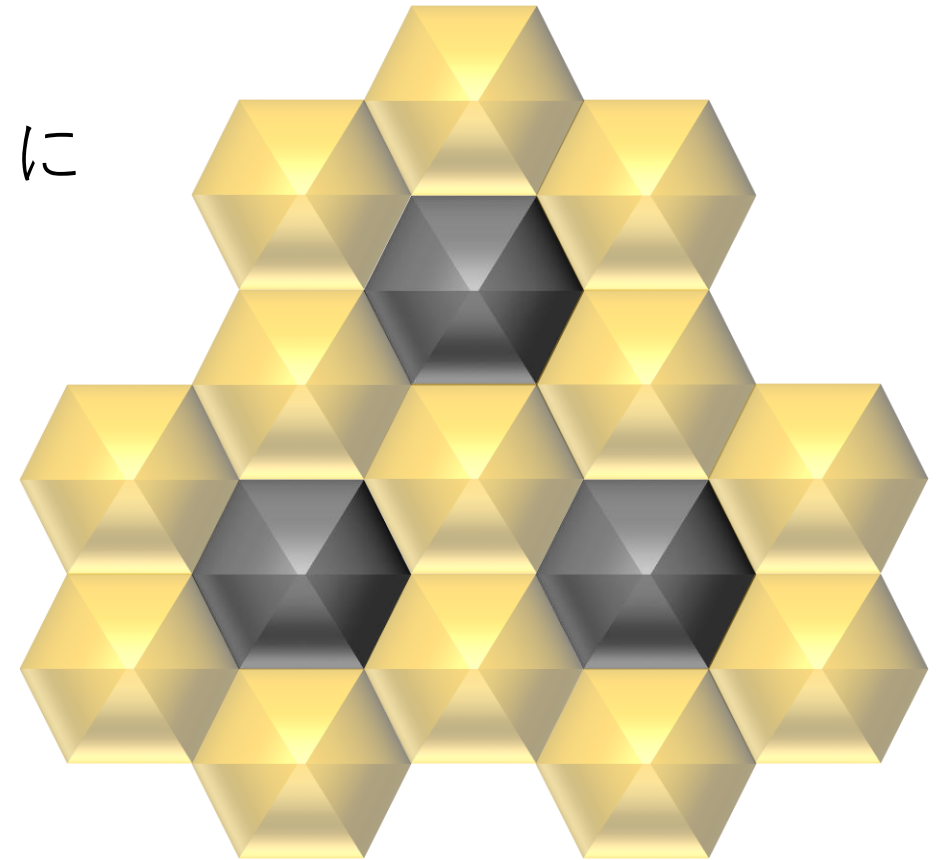


Empty Cellの配置

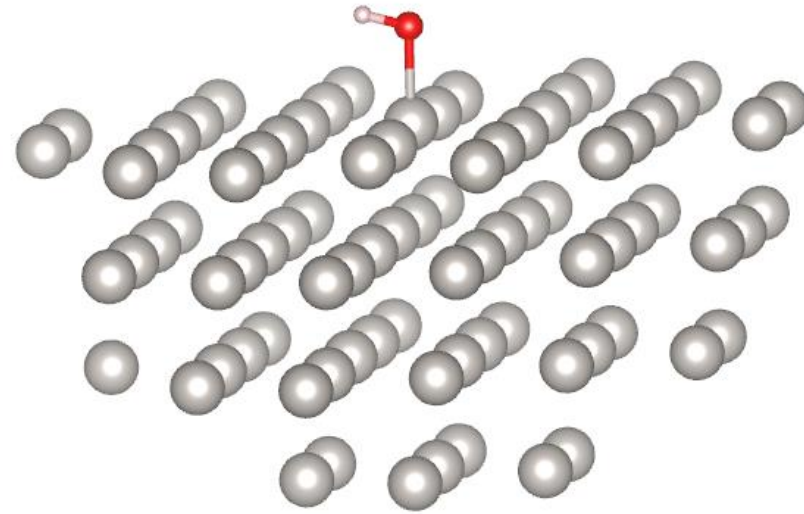
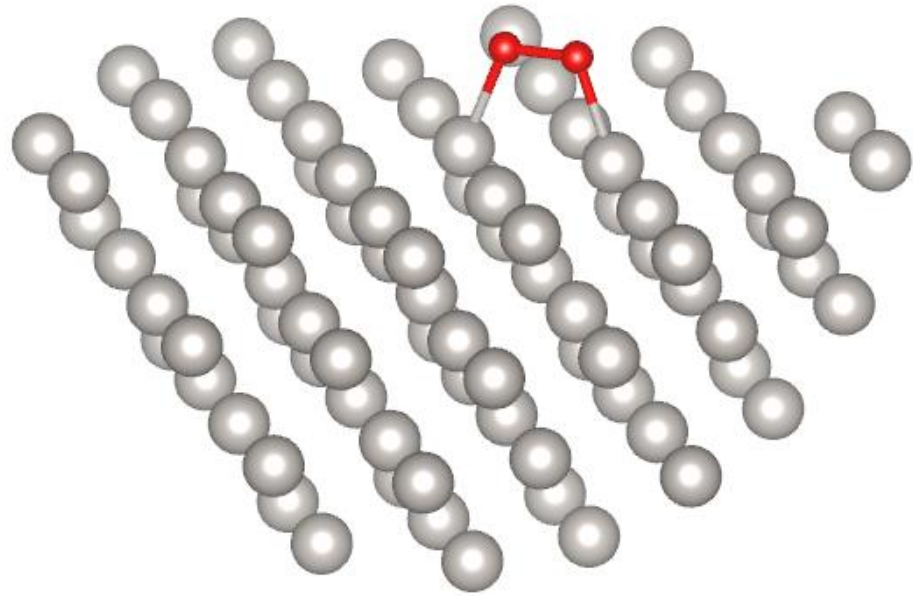
- 形状が球体に近くなるように
- 対象系を取り囲むように
- ポテンシャル影響範囲をカバーするように



- FPMSの真価が発揮される



Empty Cellの配置法

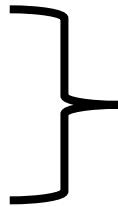


- このような周期性の崩れた系に対してどのようにEmpty Cellを置くか

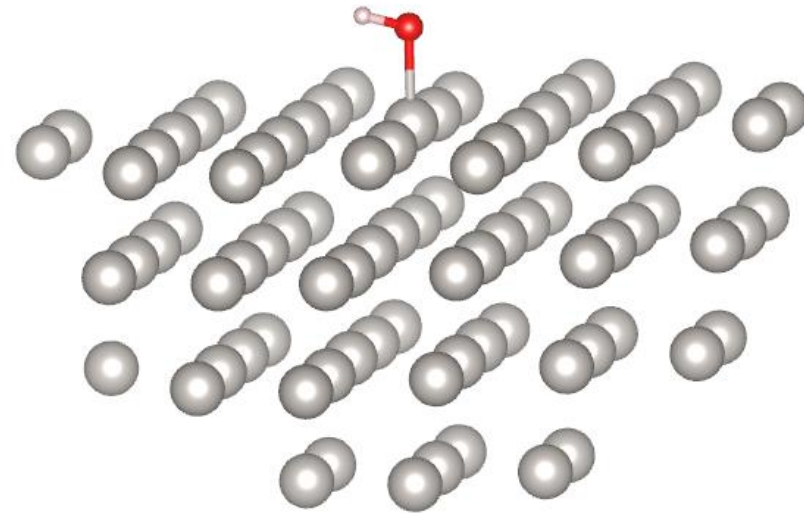
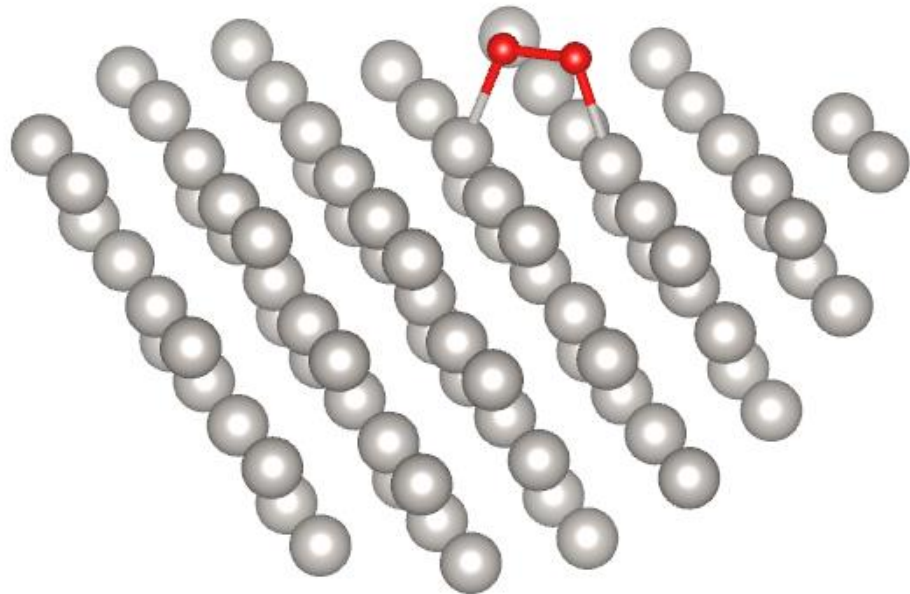
Empty Cellの配置の自動化

- Empty Cellは…

- 原子サイトではない
- 位置によって電荷が異なる



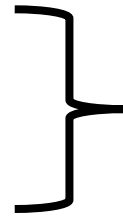
原子配置の最適化のようには
いかない



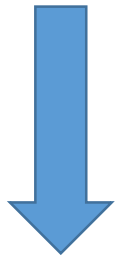
Empty Cellの配置の自動化

- Empty Cellは…

- 原子サイトではない
- 位置によって電荷が異なる



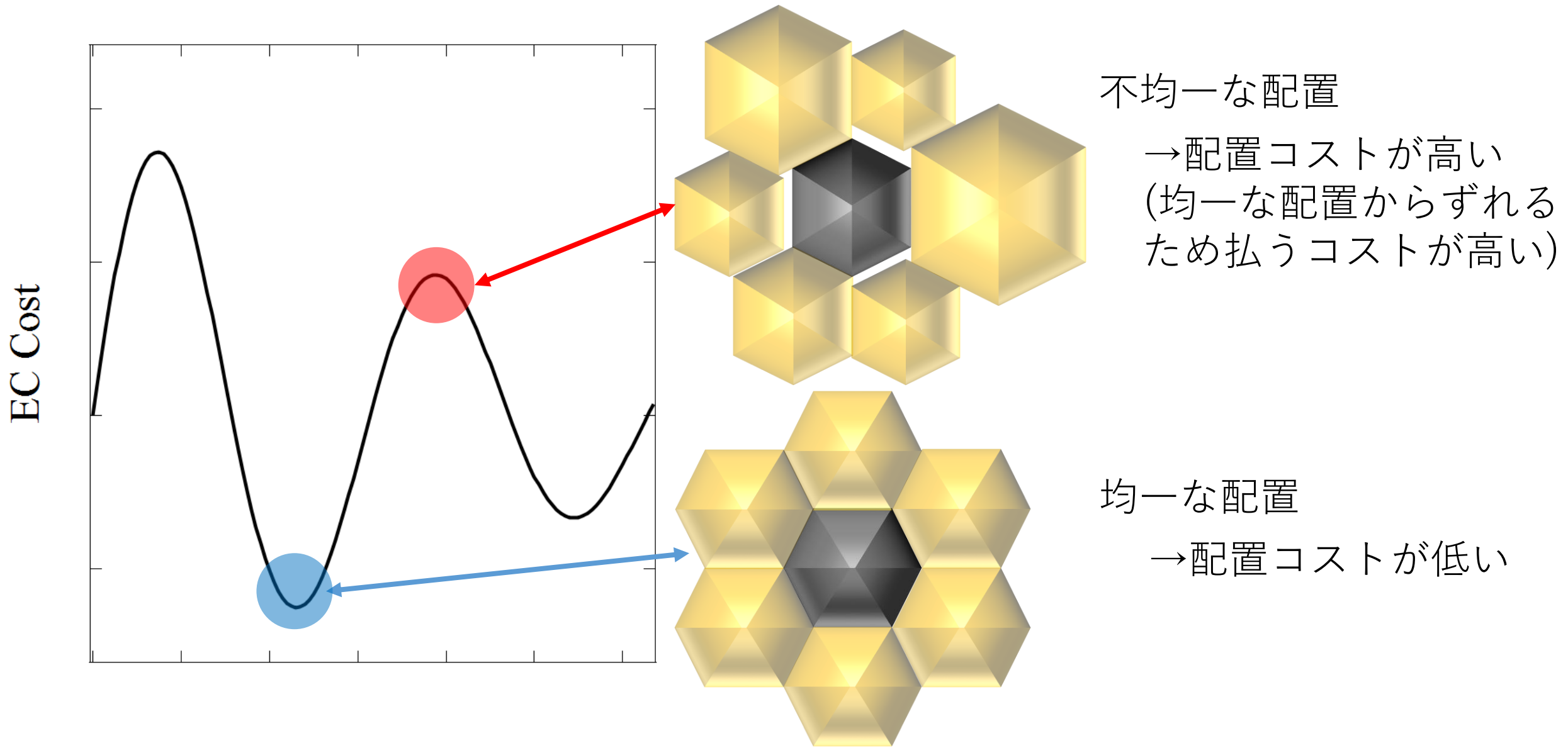
原子配置の最適化のようには
いかない



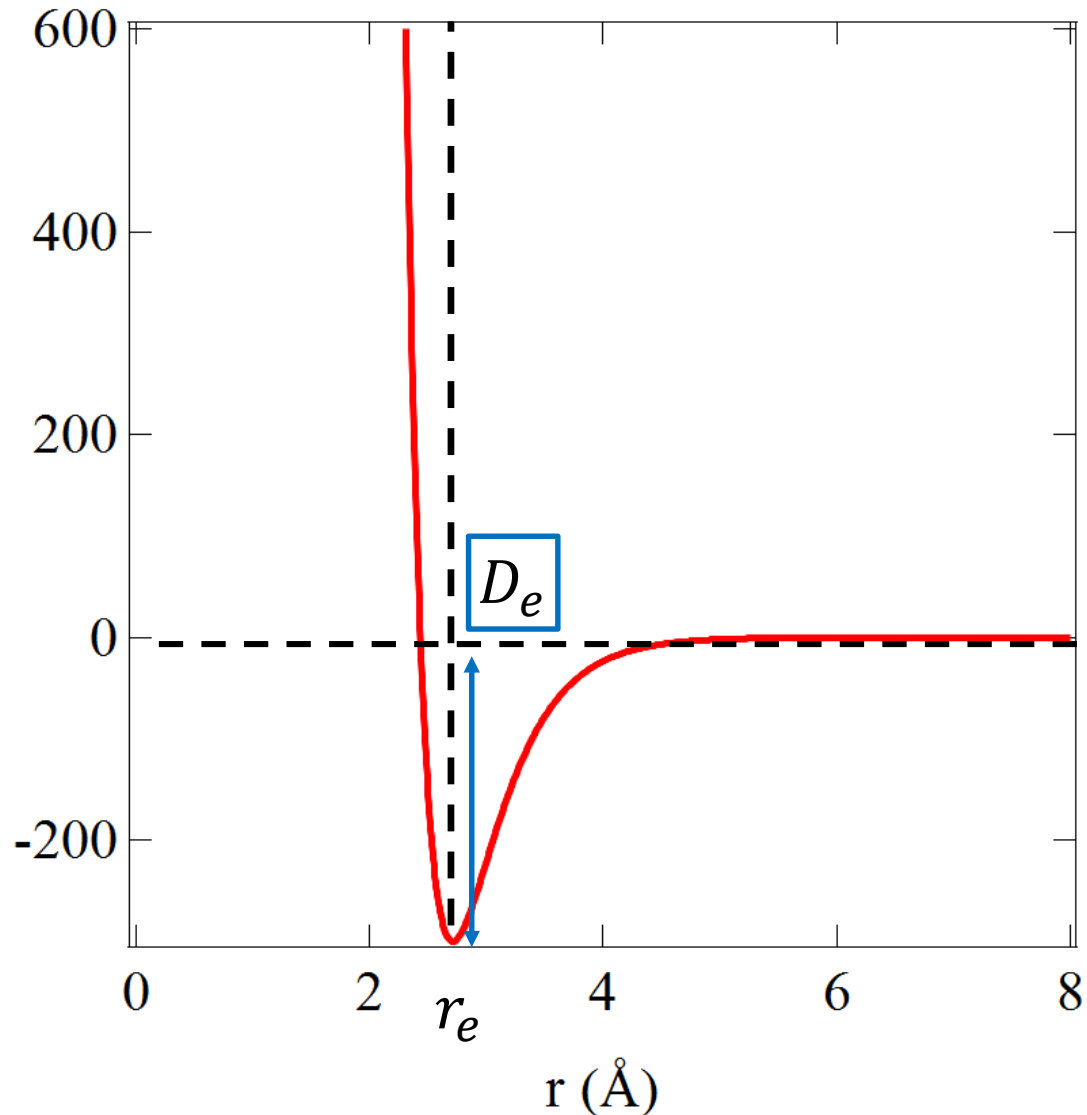
- Simulated Annealing法での最適化

- 空間的配置が一様になるように配置
- 原子のみのクラスターを取り囲むように配置
- EC配置のみを最適化する

Simulated Annealing法による最適化



Empty Cell配置コスト関数



今回はモースポテンシャル関数を使用

$$C = D_e(1 - \exp(-a(r - r_e)))^2 - D_e$$

$$D_e = 300$$

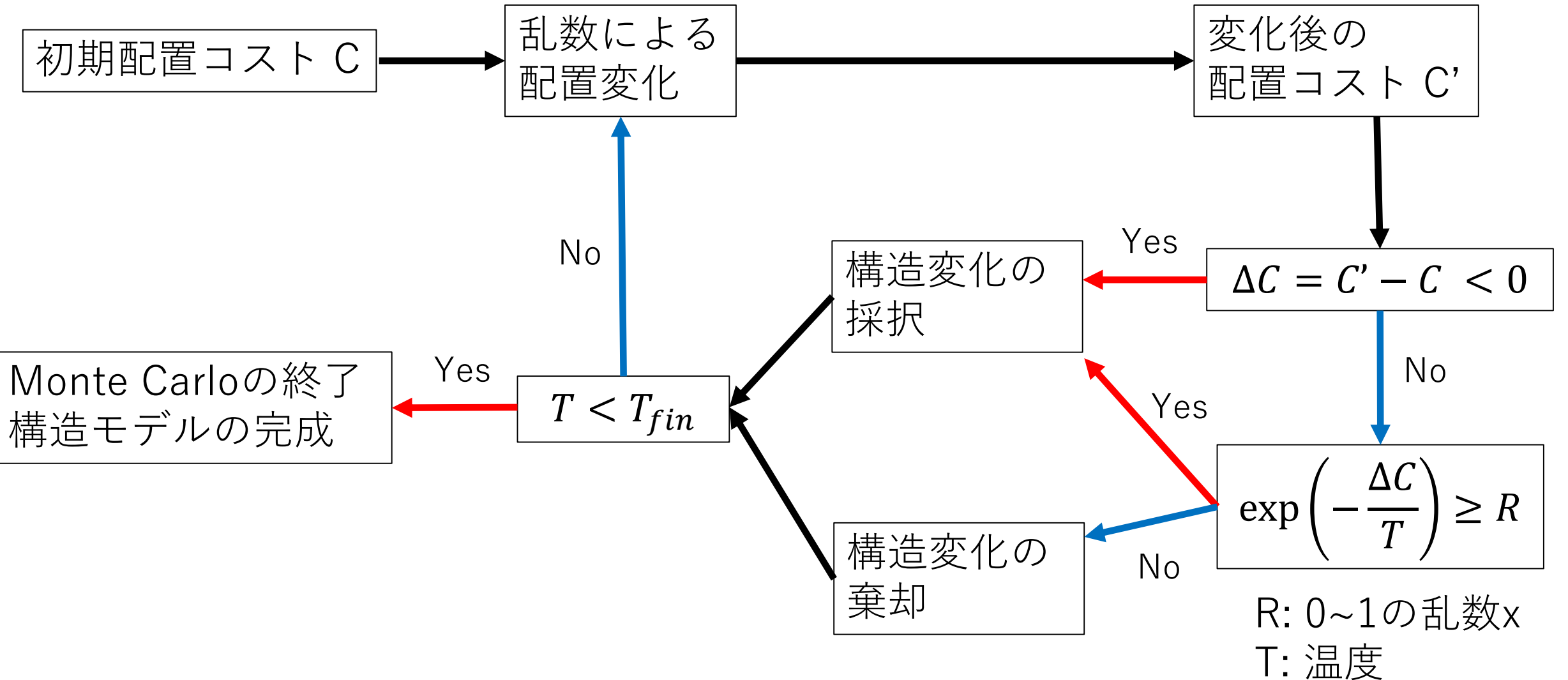
$$a = 2.95$$

$$r_e = 2.71 [\text{Å}]$$

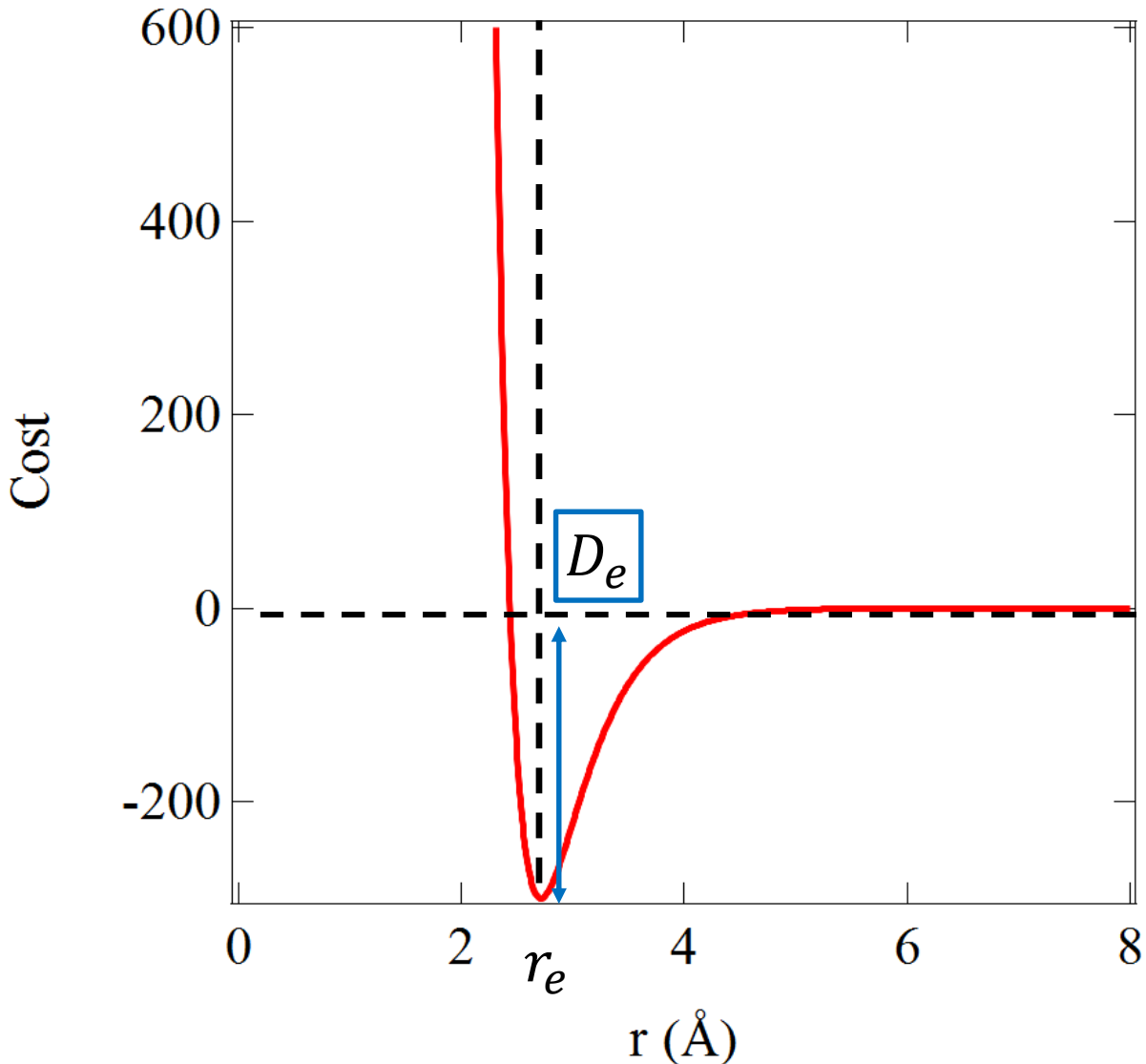
ただし…

平衡距離以外物理的な意味を持たない

Empty Cell配置最適化アルゴリズム例



Empty Cell配置コスト関数



今回はモースポテンシャル関数を使用

$$C = D_e(1 - \exp(-a(r - r_e)))^2 - D_e$$

$$D_e = 300$$

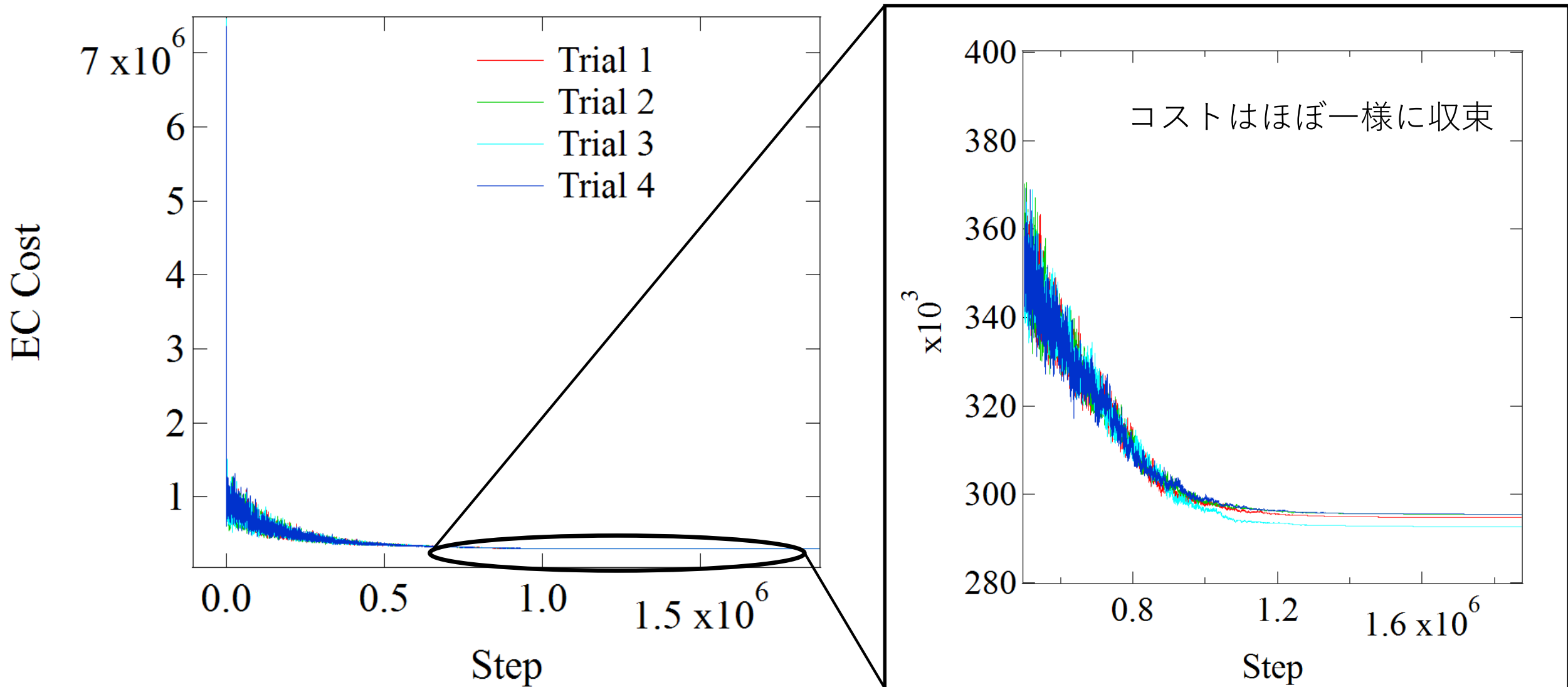
$$a = 2.95$$

$$r_e = 2.71 [\text{Å}]$$

ただし…

平衡距離以外物理的な意味を持たない

Empty Cell配置コスト変化例: O₂ on Pt



Simulated Annealing法の課題

- 得られた構造に”隙間”を作らない様にする
 - ポテンシャルの飛びを生じさせない
- Empty Cellの形状の異方性を小さくする
 - 球形から遠くなるほど、計算用のメッシュが多く必要
 - 計算コストが高くなる

まとめ

- 表面構造計算でフルポテンシャル計算はFEFFより実測に近い結果を与える
 - 異方性の高いXANES表面構造解析に有用な手法である
- Simulated Annealing法によるEmpty Cellの自動配置
 - 全自動計算への一歩
 - プロトタイプのため、リリースまでにさらなる開発&テストが必要