

Wulffの定理と第一原理計算を用いた金属クラスターの構造予測

大西 未優^a, 大野 彰太^a, 中田 彩子^b, 中井 浩巳^{a,c*}^a早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科, 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1^b物質・材料研究機構MANA, 〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1^c早稲田大学理工学術院総合研究所, 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

*e-mail: nakai@waseda.jp

(Received: August 2, 2024; Accepted for publication: August 29, 2024; Online publication: October 18, 2024)

Metal nanoparticles are useful as catalysts having specific reactivity owing to highly reactive site and strong size dependency. Structural information of metal nanoparticles is essential for interpretation and prediction of their reactivity. Wulff theorem predicts the equilibrium structures of crystals by using the surface energies of plane indices such as (111), (110), and (100). In this study, we evaluated the surface energies of well-defined Rh surfaces by the first principles calculations, followed by systematically constructing various sizes of Rh nanoparticles based on the Wulff theorem. For small nanoparticles with radii of 2 nm or less, only the (111) and (100) planes were present. On the other hand, high index surfaces appeared at large nanoparticles, of which the radii were more than 2.5 nm.

キーワード: Metal nanoparticle, Wulff construction, First principles calculation, Surface energy, Plane index

1 はじめに

金属クラスターは、バルク金属とは異なり、特異的な反応性を示すことから触媒として有用である。これは、クラスターがエッジやコーナーといった高い反応性を示すサイトを有すること、反応性がサイズに依存することによる。このような性質はクラスターの構造に起因するため、構造の特定は触媒設計などにおいて重要である。真空中の金属クラスターの構造を予測する手法としてWulffの定理 [1]がある。本稿では、第一原理計算により得られた表面エネルギーを用いて、Wulffの定理に基づき真空中のクラスターの構造予測を行った結果を示す。

2 理論および計算方法

熱力学的平衡状態の結晶は、体積一定の下、各結晶面の表面エネルギーの総和が最小となるような構造を取る。真空中の結晶に対してはWulffの定理で記述され、式(1)で与えられる。

$$\frac{h_{hkl}}{\gamma_{hkl}} = \text{const.} \quad (1)$$

ここで、 h_{hkl} は結晶中心から(hkl)面までの距離、 γ_{hkl} は(hkl)面の表面エネルギーである。式(1)から、結晶中心

から各面までの距離がその面の表面エネルギーに比例するような構造となる。バルク金属と金属クラスターの表面エネルギーが同一であるという仮定の下、バルク金属の表面エネルギーを算出することで、真空中の金属クラスターの構造を予測することが可能である [2]。

表面エネルギーは式(2)で与えられる。ただし、 E_{slab} はスラブモデルの全エネルギー、 N_{slab} はスラブモデルの原子数、 ϵ_{bulk} はバルクモデルの一原子当たりのエネルギー、 S_{slab} はスラブモデルの表面積である。

$$\gamma_{hkl} = \frac{E_{slab} - N_{slab}\epsilon_{bulk}}{2S_{slab}} \quad (2)$$

第一原理計算にはプログラムCONQUEST [3–5]を用いた。交換相関汎関数はPerdew-Burke-Ernzerhof(PBE) [6]、Grid Cutoffは70 Hartree、基底関数は擬原子軌道の2倍分極基底(DZP-PAO)を採用した。バルクモデルの k 点は $8 \times 8 \times 8$ 、スラブモデルではセルサイズに反比例した個数の k 点を用いた。スラブモデルは規定表面であると仮定し、表面2層を緩和させた。

3 結果と考察

本稿ではfcc構造をとるRhの金属クラスターを対象とした場合の結果を示す。Table 1は第一原理計算により得

Table 1. Surface energies of Rh and their ratios with respect to γ_{111} of the most stable surface.

hkl	γ_{hkl} [J m ⁻²]	$\gamma_{hkl} / \gamma_{111}$
100	2.436	1.151
110	2.495	1.179
111	2.116	1.000
210	2.614	1.235
211	2.441	1.153
221	2.361	1.116
310	2.595	1.226
311	2.502	1.182
320	2.568	1.214
321	2.512	1.187
322	2.341	1.106
331	2.416	1.142
332	2.299	1.087

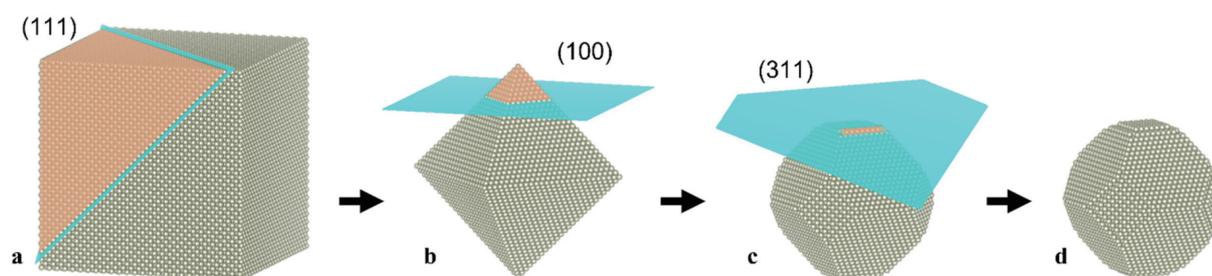


Figure 1. Construction process of Wulff nanocluster.

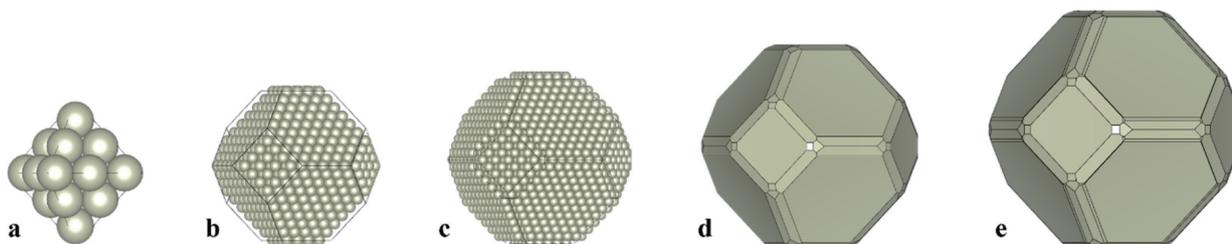


Figure 2. Wulff nanoclusters of Rh, of which h_{111} are (a) 0.4, (b) 1.5, (c) 4, (d) 10, and (e) 50 nm, respectively.

られた各結晶面の表面エネルギーである。式(1)のWulffの定理によると、結晶中心から各結晶面までの距離 h_{hkl} は、最安定面である(111)面の h_{111} を基準として次式で与えられる。

$$h_{hkl} = \frac{\gamma_{hkl}}{\gamma_{111}} h_{111} \quad (3)$$

Table 1 には表面エネルギー比 $\gamma_{hkl}/\gamma_{111}$ も示している。

Fig. 1 に Wulff の定理に基づいてクラスターを作成する過程を示す。まず十分大きなバルクを準備し、所望のサイズに対応する h_{111} を用いて最安定な(111)面を切り出す (Fig. 1a)。ここでは h_{111} として 3 nm を用いた。次に、表

面エネルギー比 $\gamma_{hkl}/\gamma_{111}$ の小さい結晶面から順にクラスターの角を切る。ただし、 $\gamma_{hkl}/\gamma_{111}$ の小さい結晶面による切り出しは必ずしも可能とは限らない。Fig. 1 の場合、(100)面 (Fig. 1b)、(311)面 (Fig. 1c) という順で切り出しが可能であった。最終的に Fig. 1d の Wulff ナノクラスターが得られた。

Fig. 2 に異なるサイズに対して同様の手順で作成したクラスターの例を示す。Fig. 3 は各結晶面の表面積の割合である。 h_{111} が 2 nm までの小さいクラスターでは(111)面と(100)面のみが露出した。 h_{111} が 3 nm に大きくなるとこれらの面に加えて高指数面である(311)、(320)、(331)

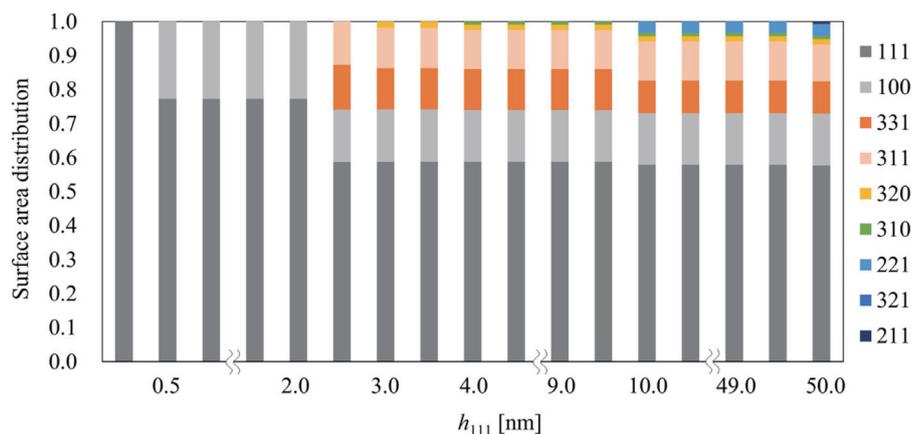


Figure 3. Cluster-size dependences of surface area distributions for Wulff nanoclusters of Rh.

面が露出した。さらに、4 nmでは(310)面、10 nmでは(221)面、50 nmでは(211)面と(321)面が現れた。

4 まとめ

本稿では、Wulffの定理と第一原理計算を用いたRhナノクラスターの構造予測について解説した。直径が小さいクラスターでは(111)面と(100)面のみが露出し、直径が大きくなるとこれらの面に加えて高指数面が露出した。

謝辞

本研究で行った計算の一部は、自然科学研究機構(NINS)・計算科学研究センター(RCCS)を利用した(Project: 23-IMS-C039)。

参考文献

- [1] G. Wulff, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **34**, 449 (1901). DOI:10.1524/zkri.1901.34.1.449
- [2] A. Ishikawa, T. Doi, H. Nakai, *J. Catal.*, **357**, 213 (2018). DOI:10.1016/j.jcat.2017.11.018
- [3] D. R. Bowler, T. Miyazaki, M. J. Gillan, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 2781 (2002). DOI:10.1088/0953-8984/14/11/303
- [4] T. Miyazaki, D. R. Bowler, R. Choudhury, M. J. Gillan, *J. Chem. Phys.*, **121**, 6186 (2004). DOI:10.1063/1.1787832, PMID:15446912
- [5] A. Nakata, J. S. Baker, S. Y. Mujahed, J. T. L. Poulton, S. Arapan, J. Lin, et al., *J. Chem. Phys.*, **152**, 164112 (2020). DOI:10.1063/5.0005074, PMID:32357801
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996). DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865, PMID:10062328