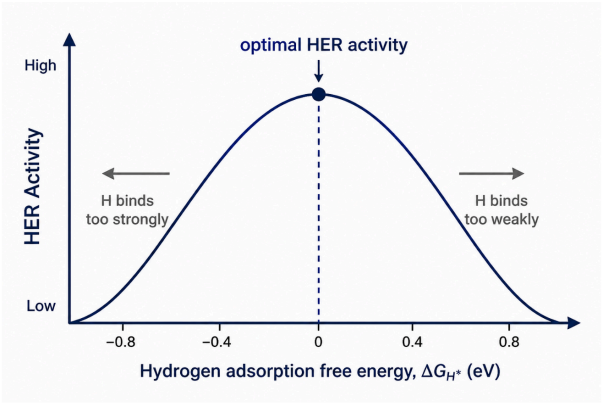
第 1 頁

封面 · Cover

今天我想說服各位一件事:在 Pt-skin 高熵合金上,催化劑設計該瞄準的,不是單一活性位點,而是一整個「活性位點族群」。我是輔仁大學化學系的廖振成。這份工作會帶大家走一條線——埋在底下的成分控制電子結構、電子結構控制吸附、吸附決定整個活性位點族群;預測,只是這套框架自然的產物。今天記得一句話就好:我們要設計的,是那群埋在底下的原子。

02 **Platinum is the HER benchmark — but it is expensive**

HER activity peaks when hydrogen binds at $\Delta G_{H^*} \approx 0$ — right where Pt sits. But Pt is costly and scarce, so the search for cheaper, tunable catalysts continues.



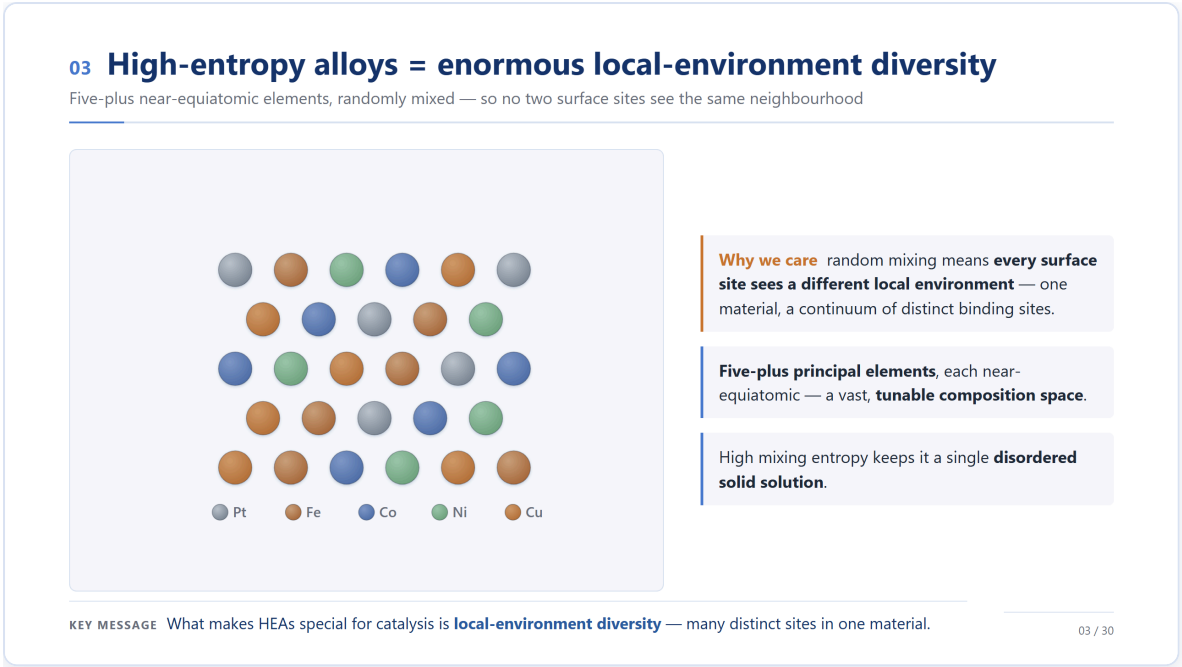
KEY MESSAGE The goal: reach Pt-like H binding ($\Delta G_{H^*} \approx 0$) with **far less Pt**.

02 / 30

第 2 頁

Pt 是基準,但很貴

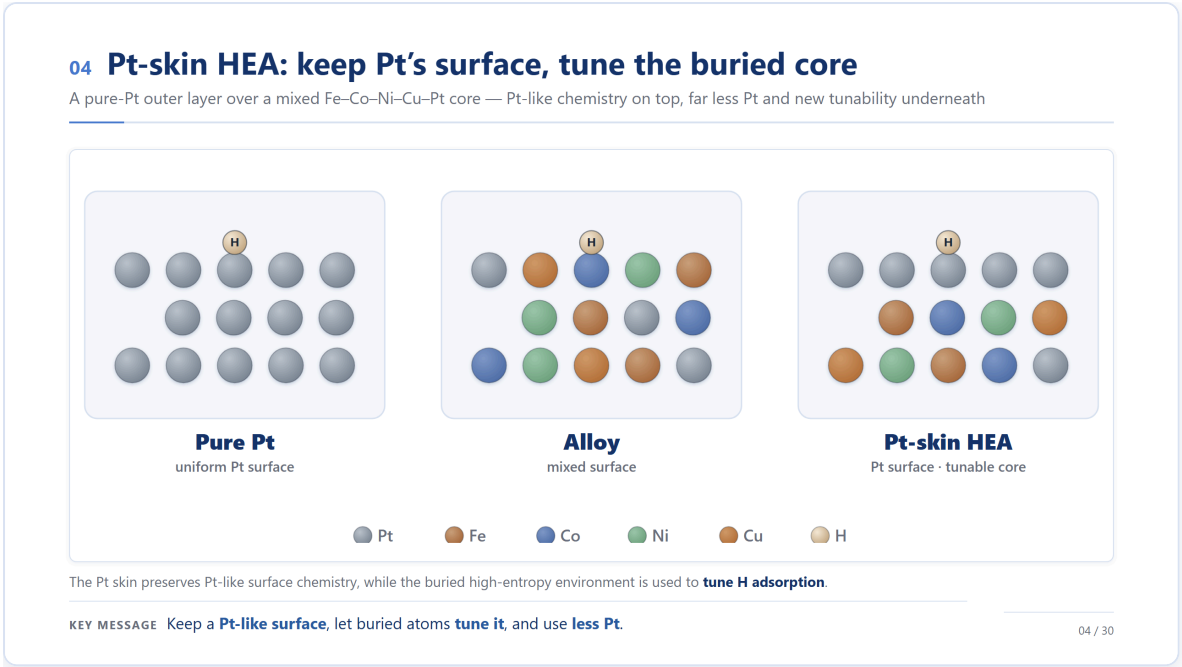
故事從一個很實際的矛盾開始。HER 的活性由一個量決定:吸附氫的自由能 ΔG_H*,太強太弱都不好、接近零最理想,而白金正好坐在這個最佳點上。問題是 Pt 又貴又稀有。所以真正的挑戰不是「找到好催化劑」,而是「用更少的 Pt,達到跟 Pt 一樣接近零的氫吸附」。這就是我們整個設計的起點。



第 3 頁

高熵合金 = 巨大的局部環境多樣性

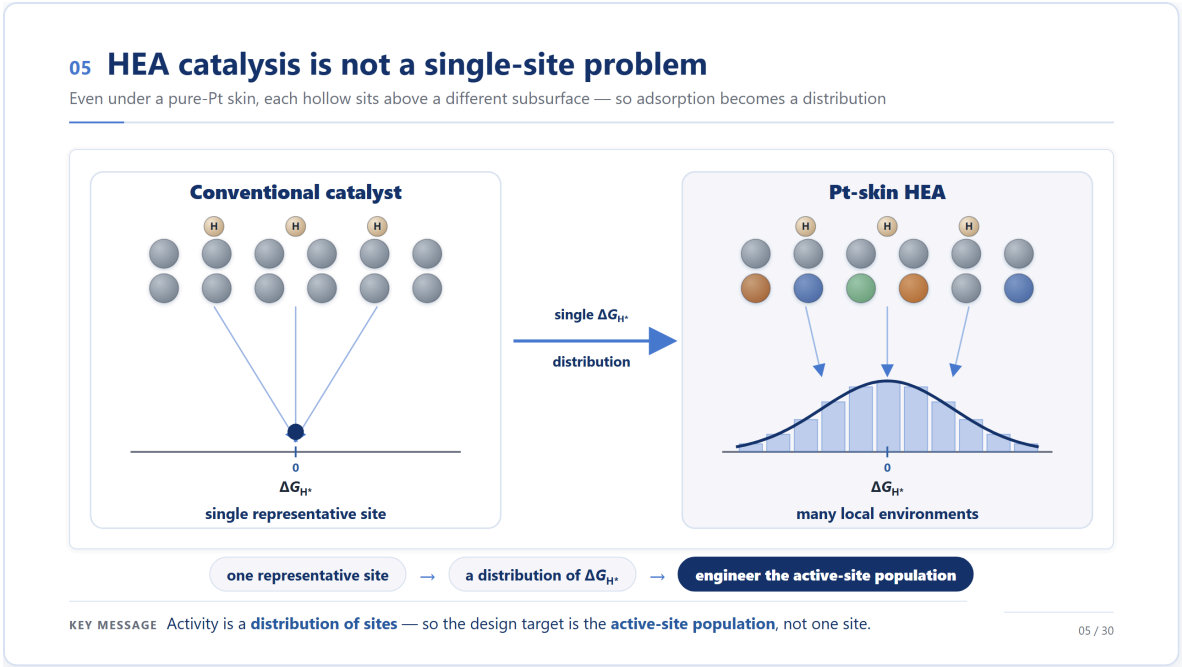
那替代方案是什麼?高熵合金。但今天我不打算花時間教熵——重點只有一個:高熵合金把五種以上的元素亂混在一起,於是表面上沒有兩個位點看到一樣的鄰居。它打開了一個龐大、可連續調整的成分空間。對催化來說,高熵合金真正迷人的地方,是一個材料裡就藏著無數種不同的局部環境、無數種不同的位點。



第 4 頁

Pt-skin:保留表面、調控內層

那怎麼同時保留 Pt 的好、又拿到高熵合金的可調性?答案是 Pt-skin。最左邊純 Pt,表面好但貴;中間一般合金,連 Pt 的表面化學都不見了;最右邊是我們的設計——最上層全是 Pt、表面化學跟 Pt 一樣,底下卻藏著 Fe–Co–Ni–Cu–Pt 的混合。一句話:把 Pt 的表面留著,讓底下的原子去調它,而且用更少的 Pt。

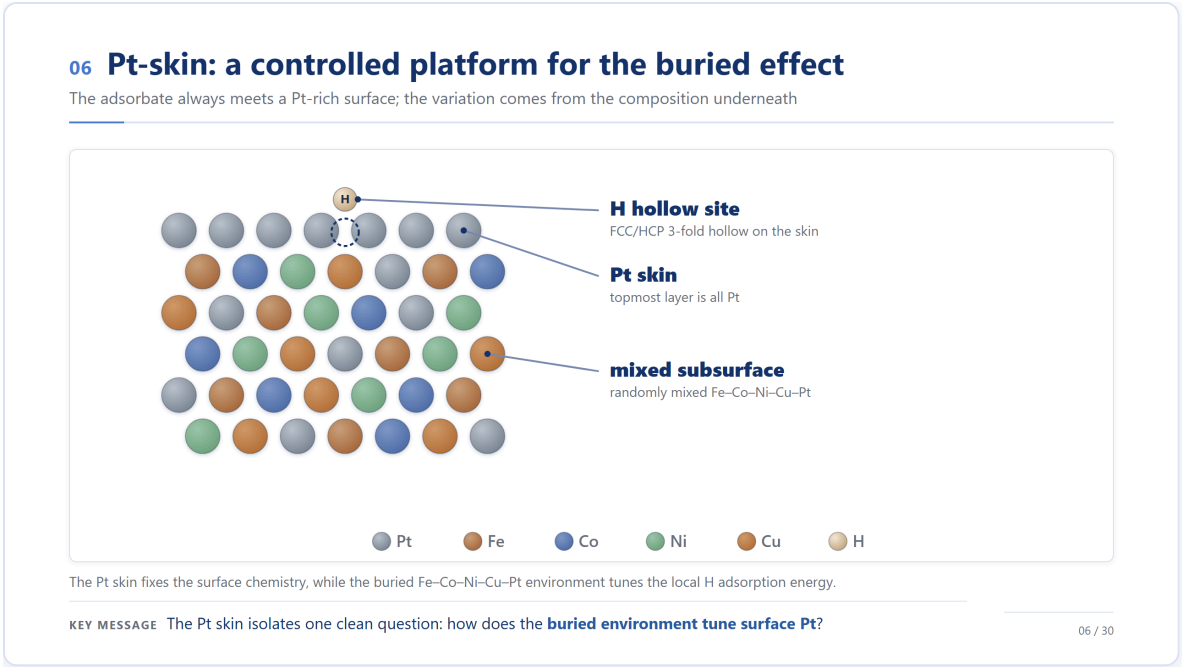


slide 5 / 30

第 5 頁

不是單一位點,是位點族群 ★

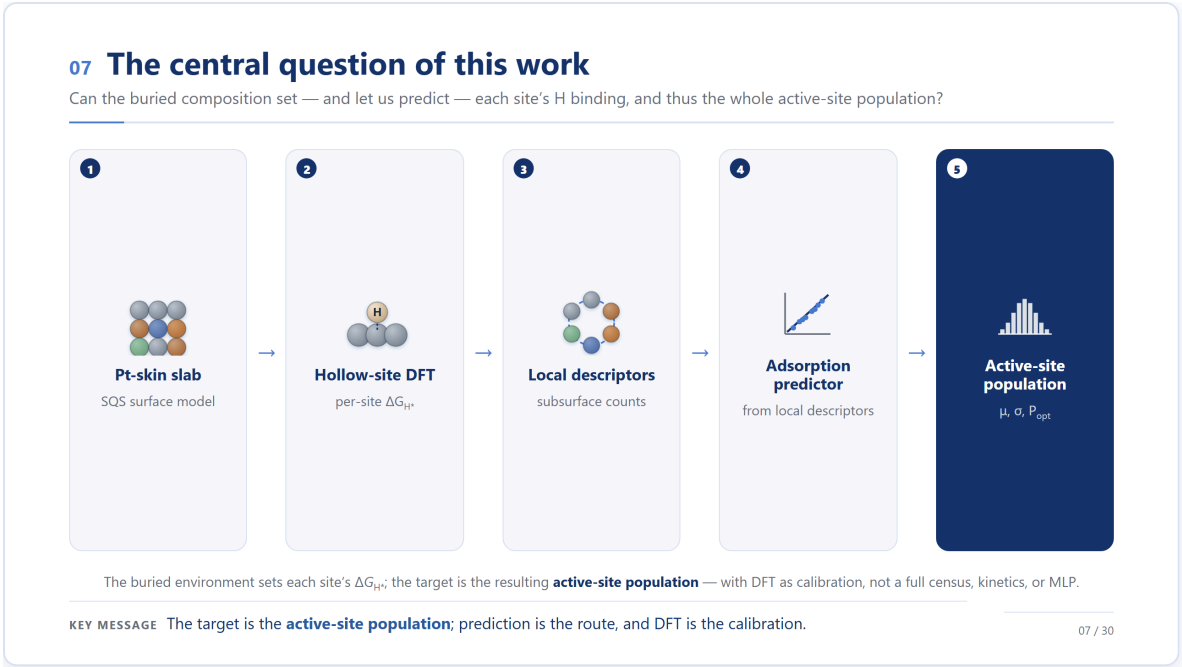
這是今天最重要的觀念轉變,請特別記住這一頁。就算表面是一層純 Pt,因為底下是亂的,每個 hollow 位點正下方的組合都不一樣。左邊那種「一個代表性位點、一個 ΔG_H*」的想法,在高熵合金上根本不成立;右邊才是真相——同一個 Pt 表面,卻得到一整個 ΔG_H* 的分布。從單一位點、到一個分布、到一個要去設計的族群:從這頁開始,請把催化想成一個活性位點族群的問題,而不是某一個位點。



第 6 頁

Pt-skin 是受控平台

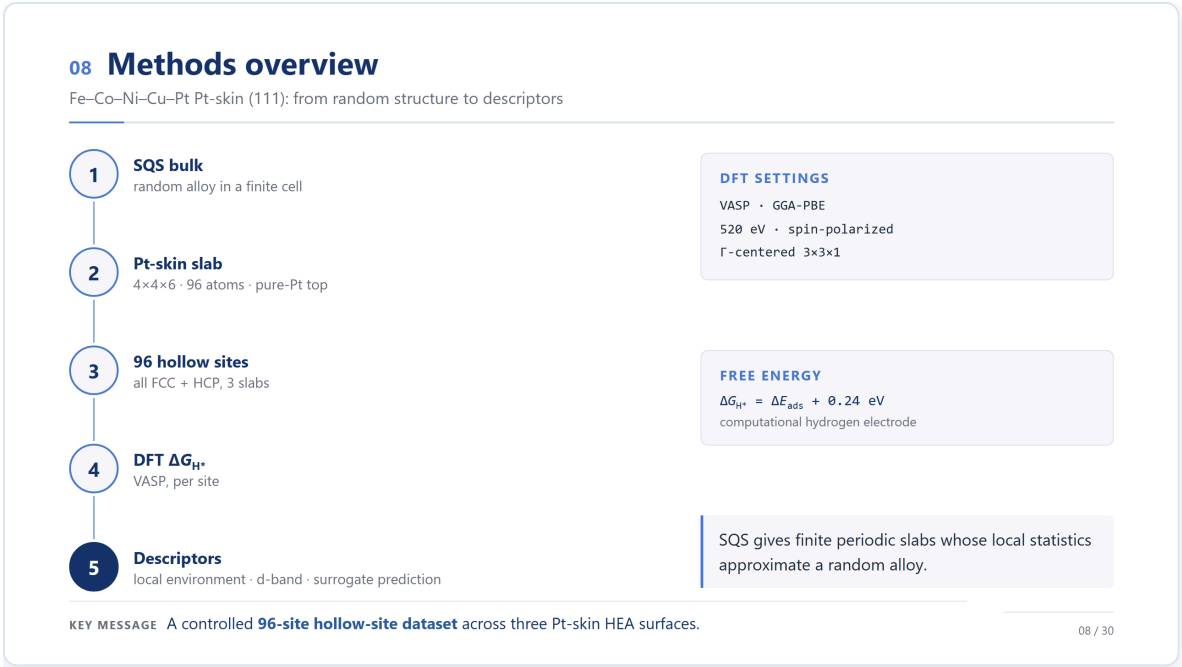
要研究「底下怎麼影響表面」,Pt-skin 剛好是一個乾淨的受控平台。注意:吸附的氫永遠落在 Pt 上,表面化學被釘死了,唯一在變的是底下的成分。所以這個系統幫我們把問題隔離成一個很單純的提問——在表面不變的前提下,底下的環境怎麼調表面 Pt?這正是我們能把「埋藏效應」單獨拉出來看的原因。



第 7 頁

核心問題:預測族群

於是核心問題就很清楚了:底下的成分,能不能決定、進而讓我們預測每個位點的氫吸附,然後拼出整個族群?如果可以,DFT 的角色就變了——它不再是把每個位點都算一遍的普查,而是少數幾個位點的校準資料。請看這條流程的終點:不是預測器,而是「活性位點族群」。預測是路,族群才是目的。

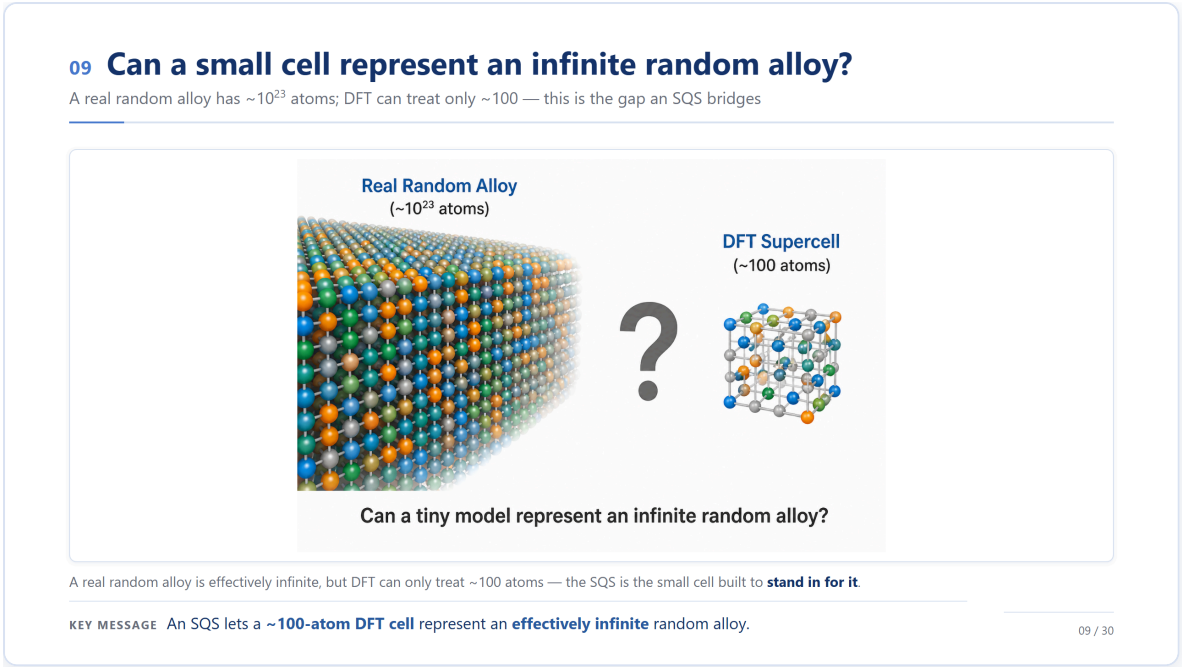


slide 8 / 30

第 8 頁

方法總覽(精簡)

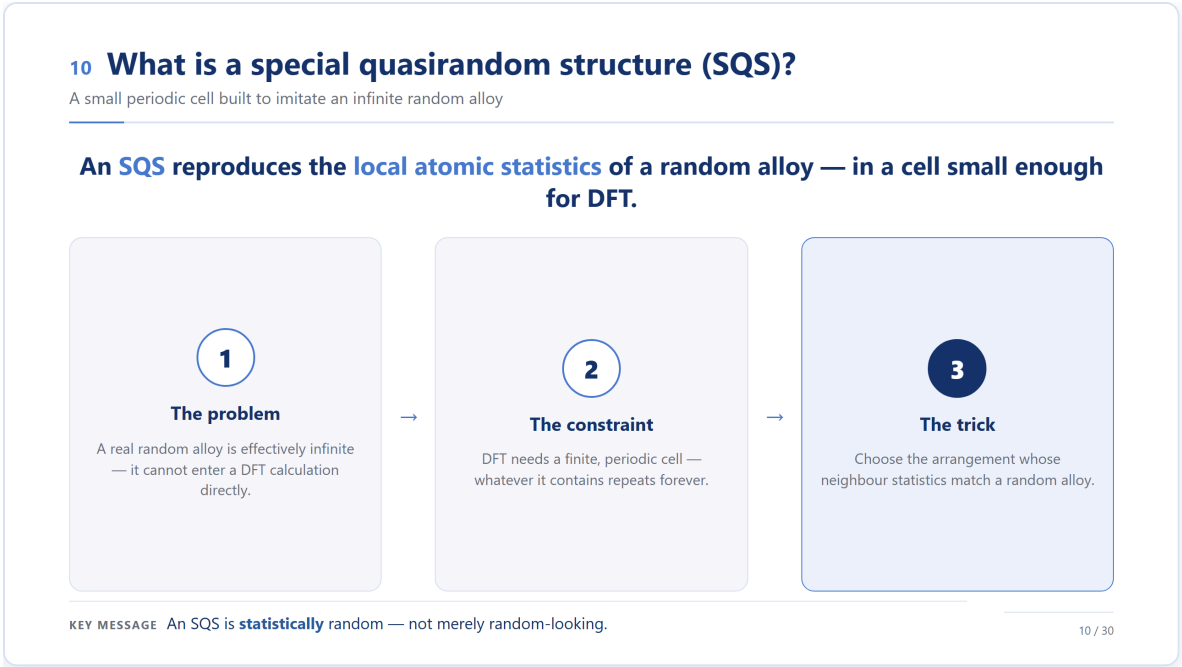
方法我講最精簡的版本。我們做 Fe–Co–Ni–Cu–Pt 的 Pt-skin (111):用 SQS 生一個統計上接近隨機的合金、切成 96 原子的 slab、頂層換純 Pt、在所有 hollow site 算 ΔG_H*、再抽局部描述符;設定是 PBE、520 eV、自旋極化。各位只要記得:這是跨三個 Pt-skin 表面、96 個 hollow site 的一份受控資料集——它是用來校準的,不是終點。



第 9 頁

小胞能代表無限大隨機合金嗎?

這裡花一頁解釋我們為什麼需要 SQS。一個真正的隨機合金有大約 10 的 23 次方個原子,DFT 一次卻只能算大約一百個。左邊是真實的隨機合金,右邊是我們算得動的超胞,中間這個問號就是難點:能不能用一個這麼小的胞,代表一個幾乎無限大的隨機合金?SQS 就是來填這個鴻溝的。

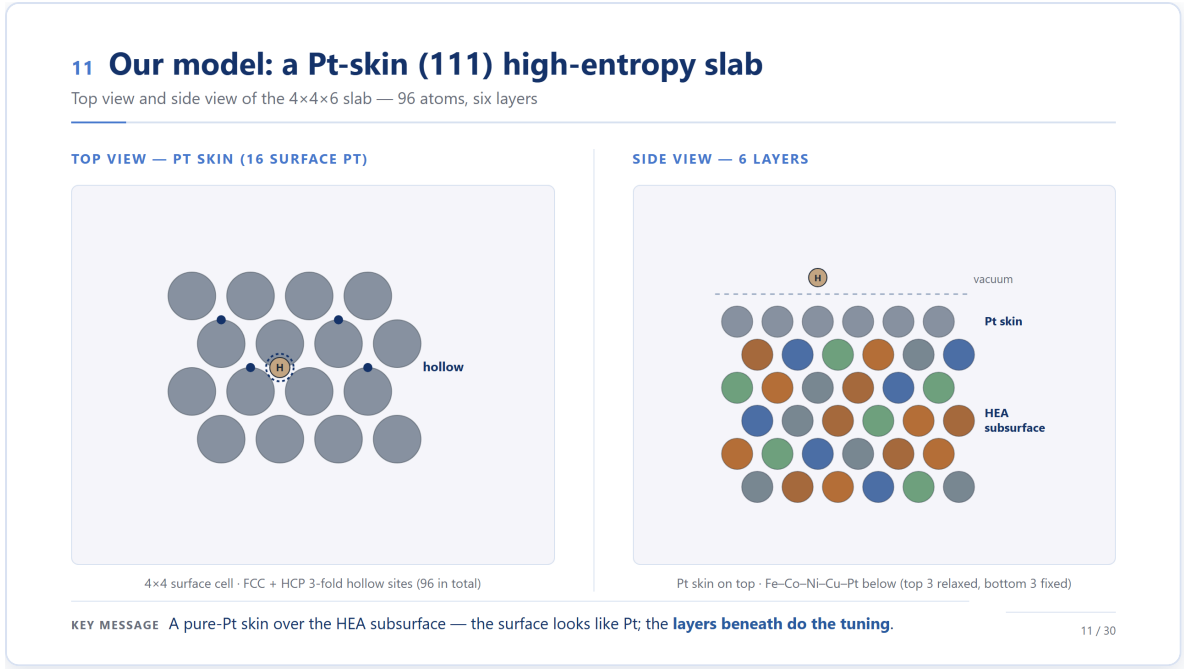


slide 10 / 30

第 10 頁

什麼是 SQS

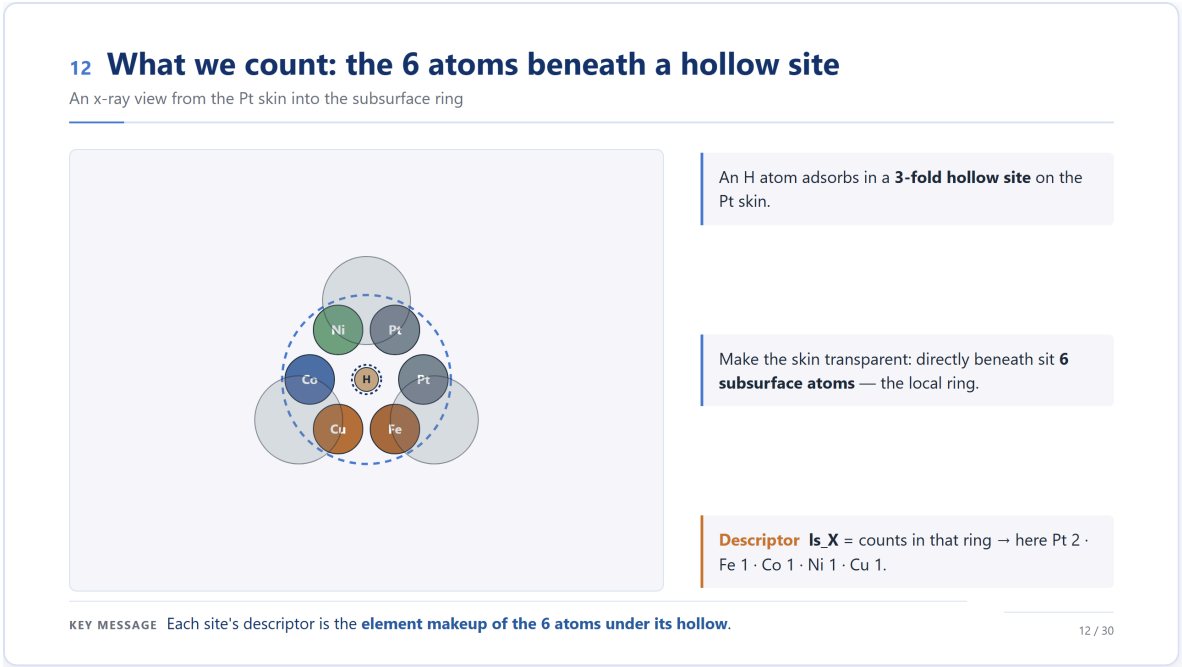
SQS 的答案很聰明:不要求胞很大,只要求它的「鄰居統計」跟隨機合金一樣。所以它的隨機是統計意義上的隨機,不是看起來亂就算數。主流程我只講到這——「我們有一個小胞,統計上等於隨機合金」;它具體怎麼被找出來,我放在最後的 backup,有興趣再看。各位只要相信:這個 96 原子的模型,統計上代表一個隨機的高熵合金。



第 11 頁

我們的模型:Pt-skin (111) slab

這就是我們的模型。左邊俯視:表面 4×4、16 個 Pt 的 skin,氫吸在這些三配位 hollow site 上;右邊側視:六層,最上一層純 Pt,底下五層才是 Fe–Co–Ni–Cu–Pt 的混合,計算時放鬆上三層、固定下三層。一句話:表面看起來就是 Pt,真正在做調控的,是底下那幾層。



slide 12 / 30

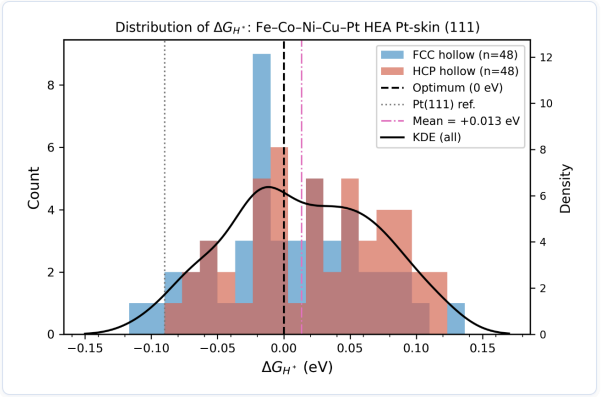
第 12 頁

數什麼:hollow 底下六顆原子

那我們到底數什麼?把 Pt skin 想成透明的往下看:每個 hollow 正下方剛好坐著六個 subsurface 原子,這就是它的局部環。我們最主要的描述符 ls_X,就是這六個原子裡各元素各有幾個。所以每個位點的身分證,就是它 hollow 底下那六顆原子的組成——非常簡單、可數。

13 The site population sits on the Sabatier optimum

ΔG_{H^*} across all 96 sites — tight and near-thermoneutral



92 %
of sites are **already** within $|\Delta G_{H^*}| \le 0.10$ eV — most of the population is near-optimal

+0.013 eV
mean ΔG_{H^*} — essentially thermoneutral

0.055 eV
standard deviation — a narrow spread

Figure 1. ΔG_{H^*} distribution over 96 FCC + HCP hollow sites (3 SQS slabs); Pt(111) reference −0.09 eV.

KEY MESSAGE The Pt-skin HEA naturally creates a **near-optimal population** of H-binding sites.

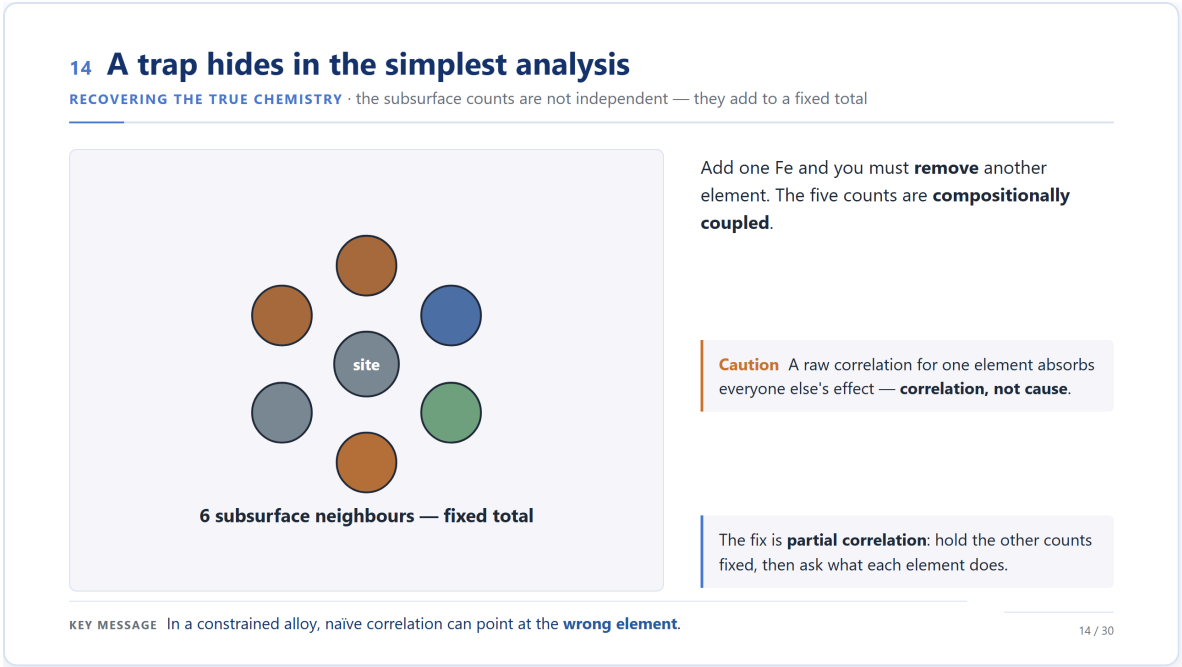
13 / 30

slide 13 / 30

第 13 頁

位點族群落在 Sabatier 最佳點(92%)

先看結果,這也是今天第一個漂亮的數字:96 個位點裡,有 92% 的 ΔG_H* 絕對值「已經」落在 0.10 eV 以內。平均 +0.013 eV、幾乎熱中性,標準差只有 0.055 eV、非常窄;對照純 Pt(111) 是 −0.09 eV。換句話說,這個 Pt-skin 高熵合金,自己就長出了一整個接近最佳的位點族群。



slide 14 / 30

第 14 頁

還原真化學(1):counts 耦合

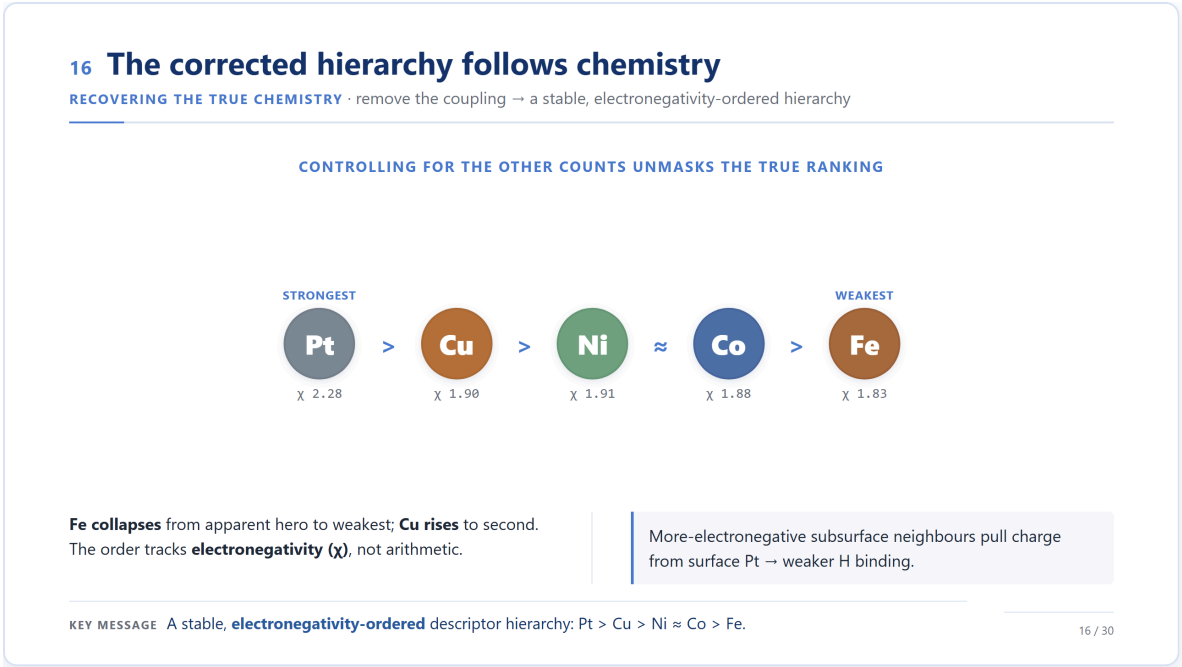
接下來三頁,我不是要教統計,而是要把真正的化學還原出來。第一步先看一個陷阱:底下六個原子,五種元素的數量並不是獨立的——它們加起來永遠是六;我多放一個 Fe,就一定得拿掉別的。所以直接對單一元素做相關,會把別人的效果一起算進去,那是相關、不是因果。要看到真化學,得先把這個耦合移掉。

slide 15 / 30

第 15 頁

還原真化學(2):原始排序會誤導

看這張原始相關就知道為什麼危險。表面上 ls_Pt 是 −0.64 最強,可是 ls_Fe 居然有 +0.54,好像 Fe 也很關鍵;但這是假象——Fe 多通常只是因為這裡 Pt 少,它吃到的是 Pt 的補集,不是 Fe 自己在作用。如果停在這張圖,我們會指錯元素。



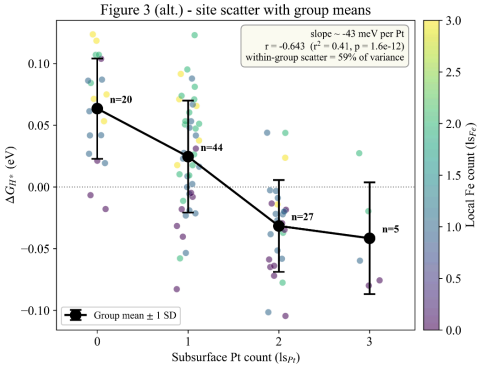
第 16 頁

還原真化學(3):真正的階層

把耦合移掉、做 partial correlation,真正的階層就現形了:Pt > Cu > Ni ≈ Co > Fe。剛剛看似關鍵的 Fe 掉到最弱,Cu 升到第二;而且這順序不是算術巧合,它跟電負度一致——底下鄰居電負度越高,越把表面 Pt 的電子拉走、Pt–H 越弱。請各位記得的,不是 partial correlation 這個方法,而是這個由電負度決定的、真正的描述符階層。

17 Subsurface Pt is the dominant handle

More Pt beneath the skin → weaker H binding, ΔG_{H^*} rising through zero



−0.64 r

monotonic trend in subsurface Pt count

0 → 3 subsurface Pt walks a site's ΔG_{H^*} from positive toward and past the optimum.

Sign convention: higher ΔG_{H^*} = weaker H binding.

Figure 3. ΔG_{H^*} vs subsurface Pt count; points coloured by local Fe count, black = group mean ± 1 SD. Trend r = −0.64 (≈ −43 meV per subsurface Pt).

KEY MESSAGE One countable quantity — **subsurface Pt** — predicts which way H binding moves.

17 / 30

slide 17 / 30

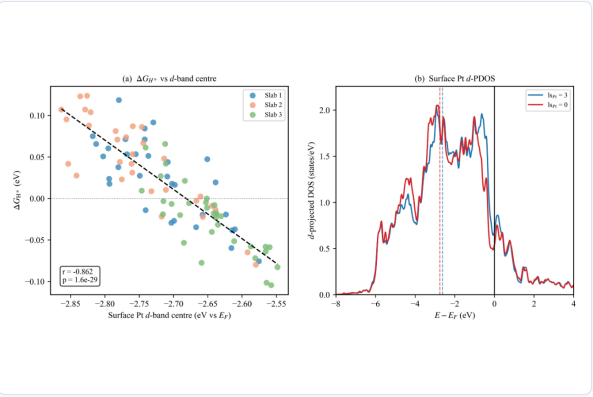
第 17 頁

subsurface Pt 是主導旋鈕

在這個階層裡,最主導的單一旋鈕,就是 subsurface Pt 的數量。橫軸是底下 Pt 個數、縱軸 ΔG_H*,相關 −0.64、大約每多一個 Pt 變化 −43 meV;底下 Pt 從 0 到 3,把位點一路帶過零點。但注意黑色的群組平均——趨勢雖明確,組內散布還是很大、佔了近六成的變異,這再次提醒我們它是一個族群。一句話:光是底下有幾個 Pt,就能預測氫吸附往哪走。

18 The electronics confirm the mechanism

A site-projected d-band-center effect, measured atom by atom



−0.86 r

ΔG_{H^*} vs surface-Pt d-band center

subsurface Pt ↑ → d-band center ↓ → Pt–H weakens → $\Delta G_{H^*} \to 0$

Figure 6. (a) ΔG_{H^*} vs surface-Pt d-band center (r = −0.86). (b) d-projected DOS for high vs low subsurface Pt.

KEY MESSAGE The descriptor is not a fit — it is the **d-band center** doing the work.

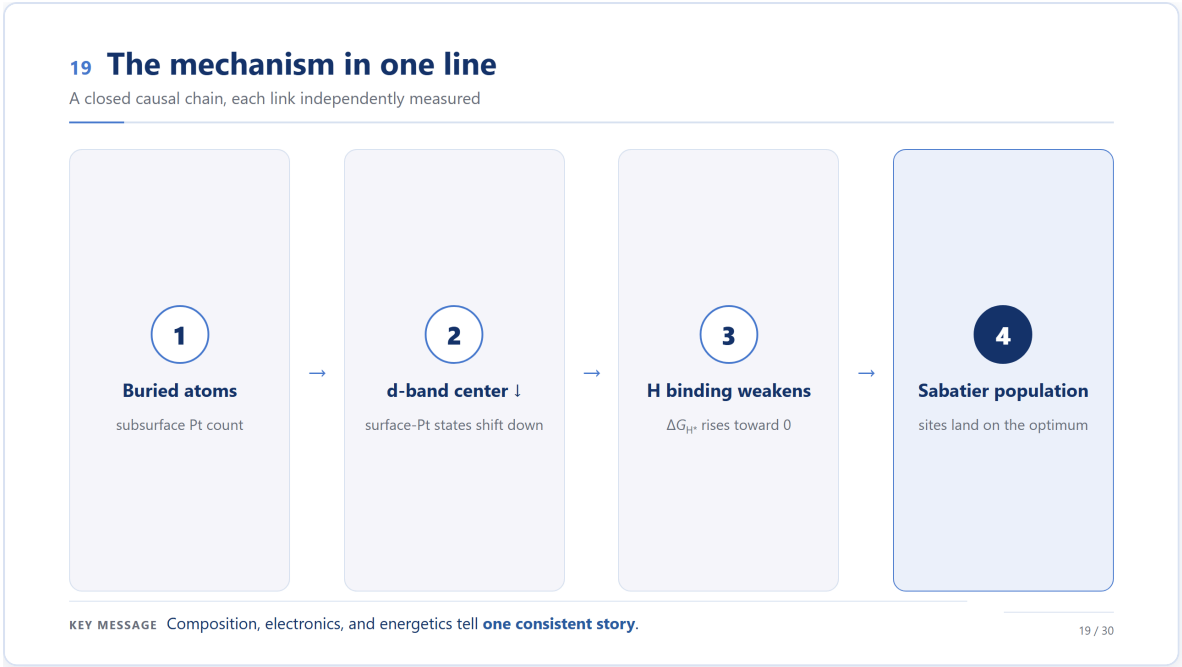
18 / 30

slide 18 / 30

第 18 頁

電子結構印證機制(d-band)

那背後的物理是什麼?是 d-band center。我們一顆一顆抽表面 Pt 的 d-band center,跟 ΔG_H* 的相關高達 −0.86;右邊 PDOS 也看得到,底下 Pt 多的時候,表面 Pt 的 d 態整個下移。所以這不是硬湊的擬合,真正在背後做功的,是 d-band center——這是整套框架的物理核心。



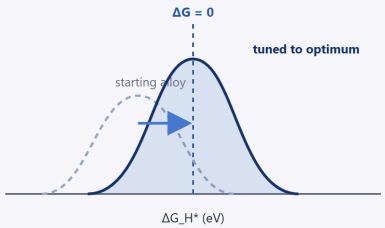
第 19 頁

一行講完機制

把整條因果鏈串成一句:底下 Pt 上升、表面 Pt 的 d-band center 下移、Pt–H 變弱、ΔG_H* 往零靠近,最後所有位點落在最佳點附近、形成族群。而且每一個環節我們都獨立量到了。成分、電子、能量,講的是同一個一致的故事——這也是我整場最喜歡的一頁。

20 The conceptual advance: engineer the active-site population

Shift the whole ΔG_{H^*} distribution — its centre and spread — with the buried composition, not one site at a time



Tune the subsurface Pt / Cu / Ni / Co / Fe balance to slide the whole population toward $\Delta G_{H^*} = 0$.

> **Buried composition → electronic structure → adsorption → active-site population.**

We stop optimizing one site and start **engineering the population**; the d-band center is the transferable bridge.

KEY MESSAGE Move from optimizing a single active site to **engineering the active-site population** — buried composition is the handle.

20 / 30

slide 20 / 30

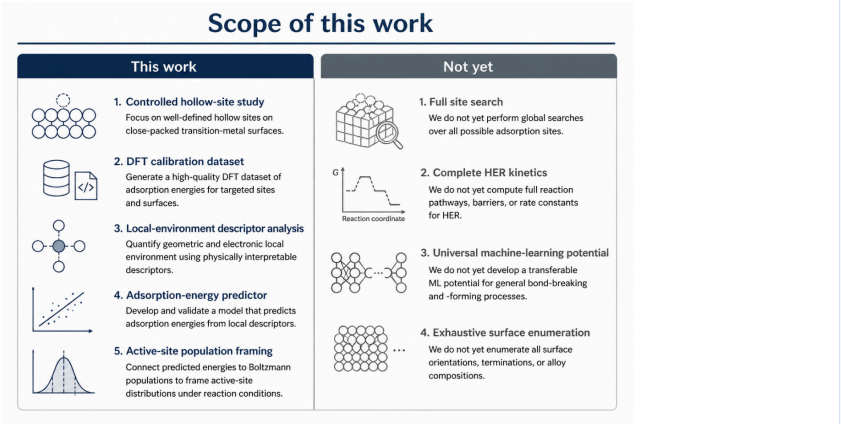
第 20 頁

觀念進展:設計位點族群 ★

如果整場只記一頁,我希望是這一頁——這是這份工作真正的觀念進展。既然底下成分透過 d-band 控制吸附,那設計的對象,就應該是整個 ΔG_H* 分布,它的中心和寬度,而不是某一個位點。請把這條鏈記起來:埋藏成分 → 電子結構 → 吸附 → 活性位點族群。我們不再優化一個位點,我們開始設計整個族群,而底下的成分,就是那個旋鈕。

21 **Scope: what this work is — and is not**

A controlled hollow-site calibration study and predictor framework — not a full search, kinetics, or MLP



KEY MESSAGE A **descriptor-based local adsorption-energy predictor** — the seed for active-site population estimation.

21 / 30

slide 21 / 30

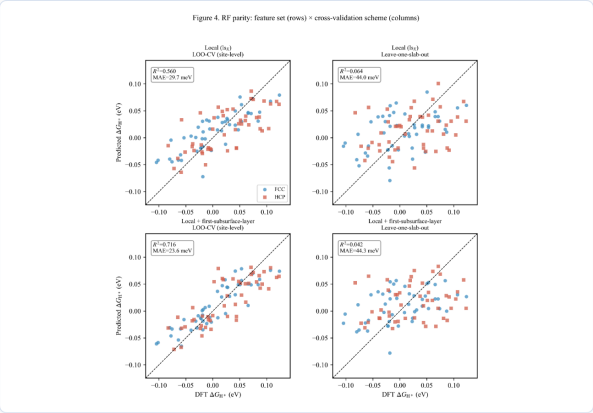
第 21 頁

範圍:是什麼、不是什麼

在給各位看「預測」之前,先誠實地畫好界線。這份工作是:一個受控的、hollow-site、局部環境的吸附能框架;它不是:完整的 MLP、不是完整的 HER 動力學、不是把所有位點窮舉的搜尋,跨成分的轉移也還沒驗證。接下來我講的每一句,都在這條界線之內。

22 Because the physics is simple, the population is predictable

A few local descriptors capture the d-band physics — so adsorption can be predicted, not enumerated



27–31 meV

prediction error from local descriptors — shared by every model tried

Many different models reach the **same small error** — evidence that a few physical descriptors, not any one algorithm, capture the landscape.

Figure 4. Predicted vs DFT ΔG_{H^*} from local descriptors (leave-one-out cross-validation).

KEY MESSAGE The mechanism is simple enough that **local descriptors predict adsorption** — ML is the evidence, not the point.

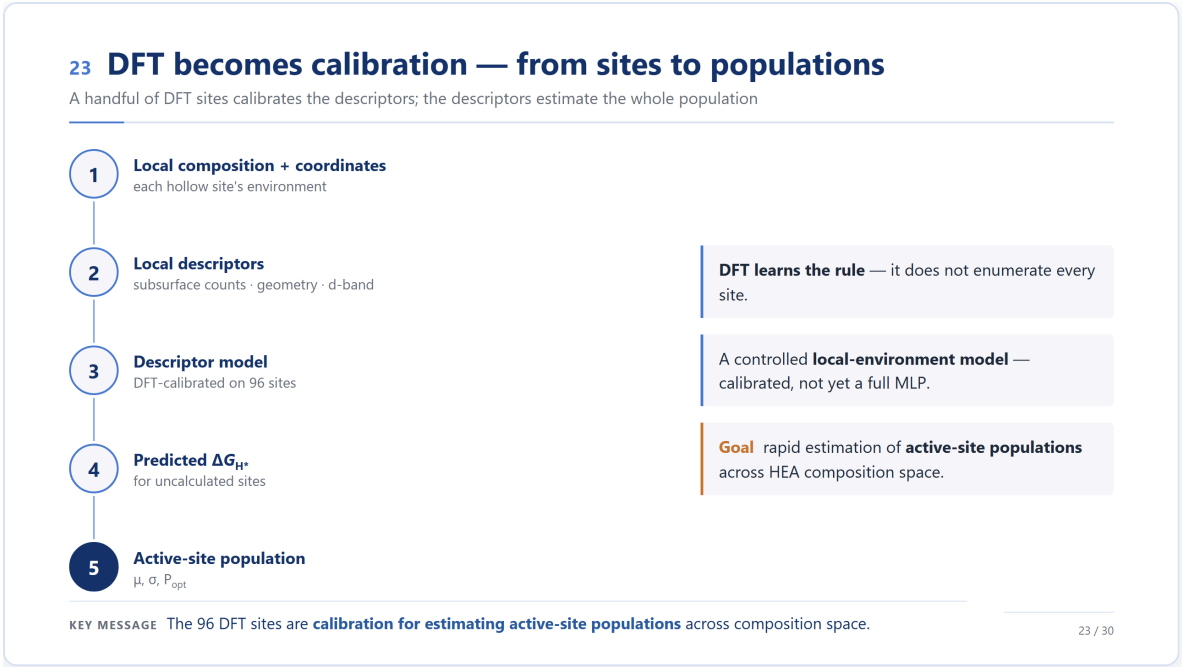
22 / 30

slide 22 / 30

第 22 頁

物理簡單,所以族群可預測

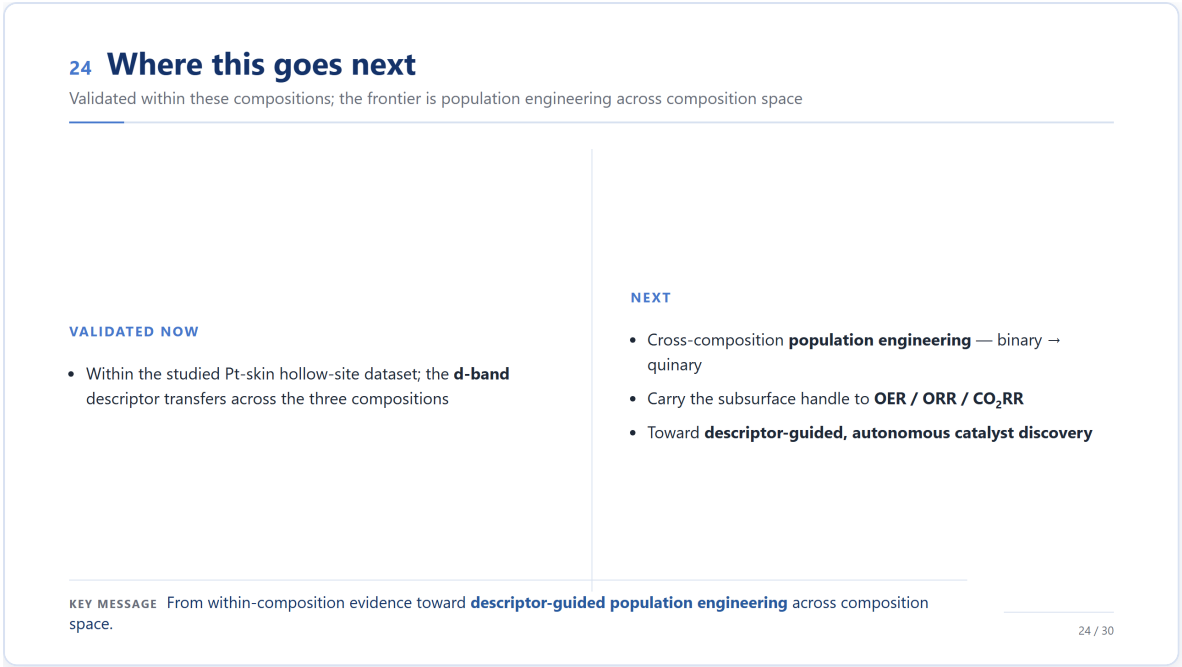
正因為背後的物理這麼簡單,吸附才變得可以預測。少數幾個局部描述符就抓住了 d-band 的物理,所以我們不需要把每個位點都算過。我試了很多種模型,它們都收斂到差不多 30 meV 的誤差——重點不是用了幾種演算法,而是:不管用哪一種,誤差都一樣小,代表是物理描述符在說話,不是某個演算法的功勞。機器學習在這裡是證據,不是主角。



第 23 頁

DFT 變成校準

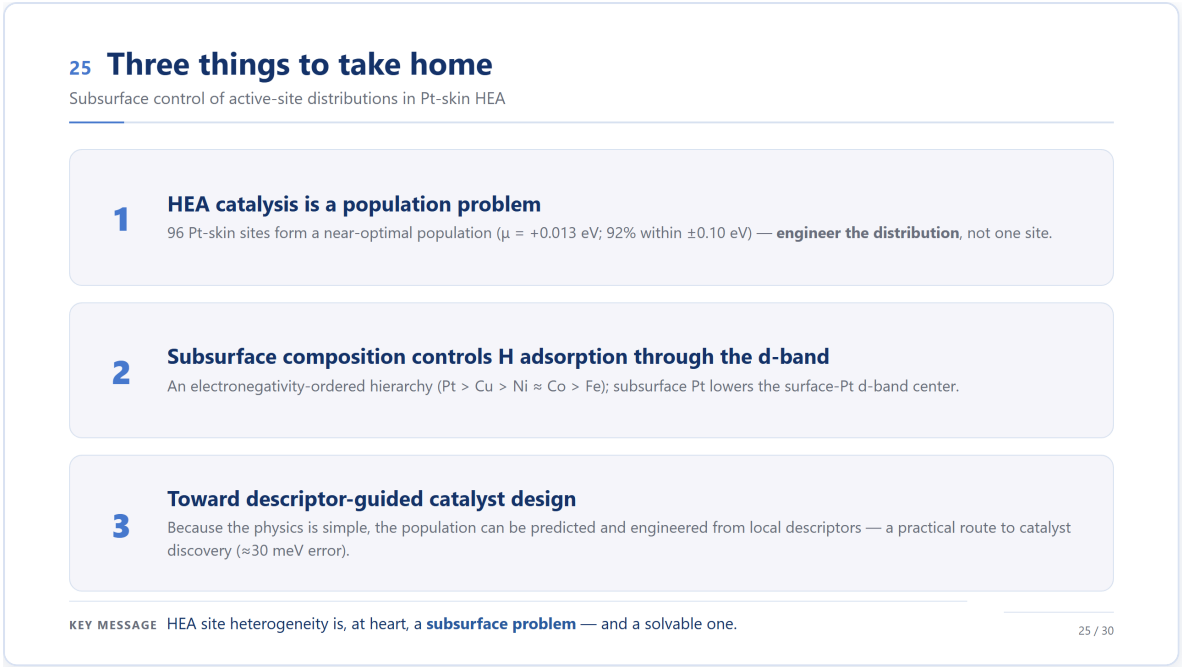
所以 DFT 的角色,正式從「普查」變成「校準」。流程是:每個 hollow 的局部成分跟座標、抽描述符、用少數 DFT 位點校準、再去估計沒算過的位點,最後拼出整個族群的 μ、σ、最佳位點比例。我再強調一次界線:目前它是一個受控的局部環境模型,還不是完整 MLP。這 96 個 DFT 位點,是用來校準、估計族群的資料,不是終點。



第 24 頁

下一步

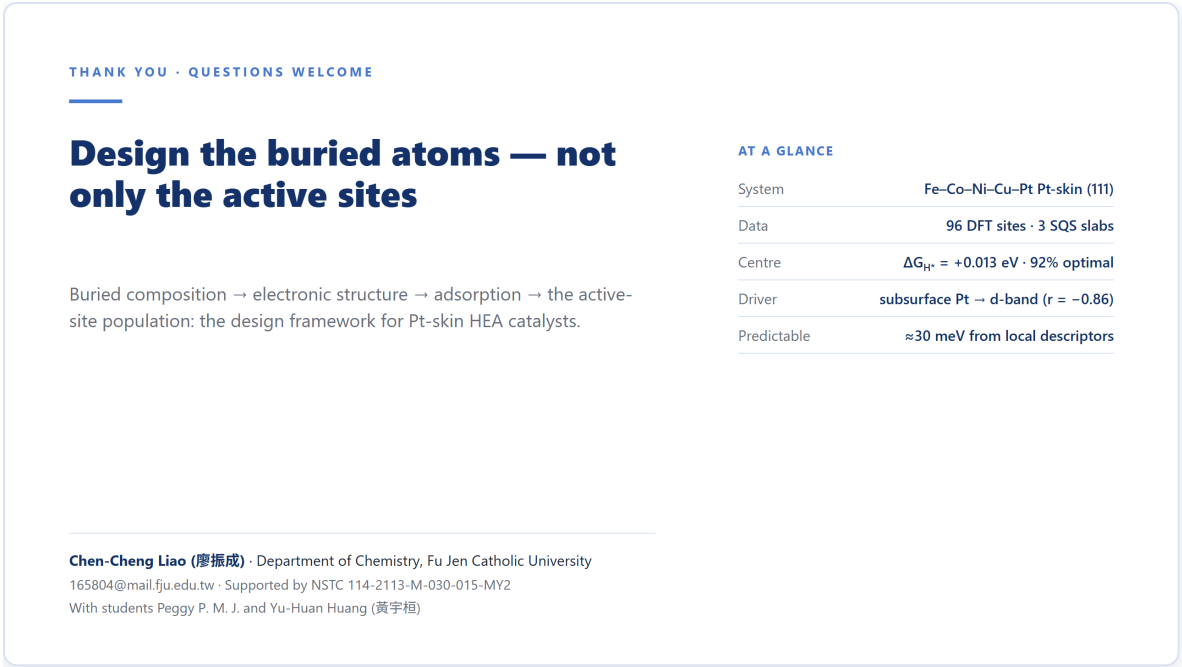
那接下來呢?目前確定的:在我們研究的這幾個成分、hollow-site 範圍內成立,而且只有 d-band 這個描述符看起來能跨成分轉移。下一步:把這套族群工程推到跨成分——從二元一路到五元;把 subsurface 這個旋鈕帶到 OER、ORR、CO_2RR;最終走向描述符引導的、自動化的催化劑探索。



第 25 頁

帶走的三件事

如果今天帶三件事走:第一,高熵合金的催化是一個族群問題——要設計的是分布,不是單一位點。第二,底下的成分透過 d-band 控制吸附,給出一個電負度排序的階層 Pt > Cu > Ni ≈ Co > Fe。第三,正因為物理簡單,族群可以從局部描述符被預測、被設計,通向描述符引導的催化劑設計。



第 26 頁

結語:設計埋藏的原子

總結成一句話,也是我今天最想留給各位的:設計那群埋在底下的原子,而不只是表面的活性位點。埋藏成分 → 電子結構 → 吸附 → 活性位點族群,這就是 Pt-skin 高熵合金的設計框架。謝謝大家,也歡迎指教;這份工作感謝 NSTC 的支持與我的學生們。

BACKUP · FOR Q&A

Backup — how the SQS is constructed

Supporting detail for Q&A: choosing the arrangement, and the Monte-Carlo annealing that finds it.

第 27 頁

Backup · SQS 怎麼建

以下是 backup,留給 Q&A。如果有人問 SQS 到底怎麼被找出來,我們可以翻到這裡:怎麼挑排列、以及用蒙地卡羅退火怎麼找到它。

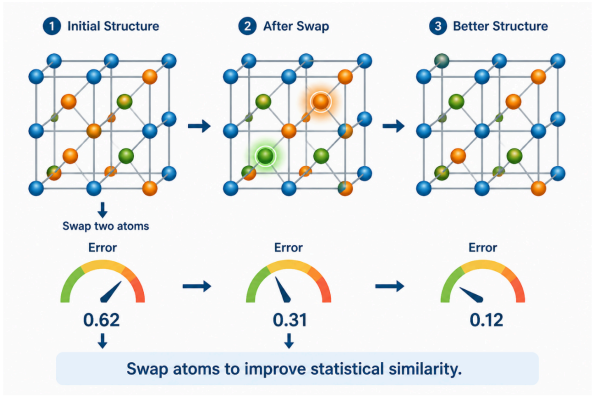
第 28 頁

怎麼挑 SQS(backup)

挑 SQS 的關鍵是看鄰居。同樣成分有很多排法:團簇的跟隨機差很遠,部分有序的好一點,鄰居統計最接近隨機的那個才是 SQS。我們用 Warren–Cowley 參數量化落差、讓它趨近零。重點:SQS 是用鄰居統計挑的,不是用眼睛看的。

29 **Finding an SQS is an optimization**

Swap two atoms, re-score the neighbour statistics, keep what gets closer to random



Each swap proposes a candidate structure; the **correlation mismatch (error)** falls as the arrangement approaches a random alloy.

KEY MESSAGE An SQS is found by **minimising the mismatch** between its neighbour statistics and a true random alloy.

29 / 30

slide 29 / 30

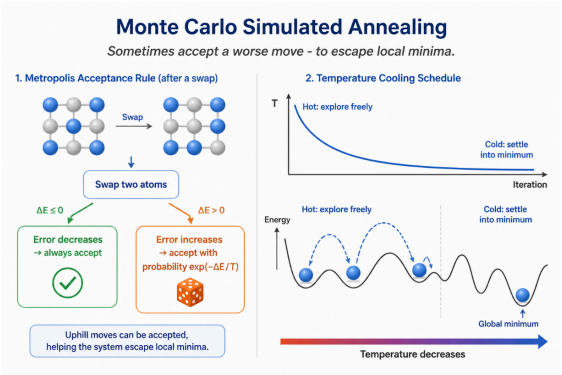
第 29 頁

找 SQS 是最佳化(backup)

而「挑」本身就是一個最佳化。隨機交換兩個原子、重算鄰居統計的誤差,變好就保留——你看誤差從 0.62、0.31 一路降到 0.12。找 SQS,就是最小化我的結構跟真隨機合金之間的統計落差。

30 Monte Carlo annealing finds the global best

Always accept improving swaps; accept worsening ones with probability exp(−Δ*E*/*T*), cooling slowly



Simulated annealing accepts occasional **uphill moves** and lowers the "temperature" gradually, so the search escapes local minima and converges to the smallest statistical error.

KEY MESSAGE Annealing reaches the SQS with the **lowest correlation mismatch** — not just a nearby local minimum.

30 / 30

slide 30 / 30

第 30 頁

蒙地卡羅退火(backup)

但只接受變好的交換會卡在 local minimum。所以我們用蒙地卡羅退火:變好一定接受,變差也以 exp(−ΔE/T) 的機率接受,溫度再慢慢降;這樣才能找到統計誤差全域最低的結構,而不是停在附近的小坑。這就是我們產生 SQS 的方式。