

## 遷移状態構造データベースを使った金属クラスター触媒活性因子の抽出

○小林 正人<sup>1,2,3</sup>、岩佐 豪<sup>1,3</sup>、高 敏<sup>1,3</sup>、高木 牧人<sup>4</sup>、前田 理<sup>1,3,5</sup>、武次 徹也<sup>1,3</sup>  
(北大院理<sup>1</sup>、JST さきがけ<sup>2</sup>、京大 ESICB<sup>3</sup>、北大院総化<sup>4</sup>、JST-CREST<sup>5</sup>)

数個から数十個程度の原子で構成される金属ナノクラスターは、新規触媒材料として注目されている。しかし、その反応性は構成元素だけでなく、サイズや環境、構造など様々なファクターに依存するため、触媒活性の決定的因子の解明は困難であった。本研究では、銅クラスター触媒による NO 解離反応を例に、反応経路自動探索法を用いて得られた遷移状態構造データベースとスパースモデリングの手法（具体的には LASSO 推定、SCAD 推定と MC+ 推定[1]）を併用した触媒活性因子の抽出を試みた。

Cu<sub>13</sub> クラスターによる NO 解離反応の反応障壁を決める因子が何であるか求めるため、AFIR 法で求めた 12 個の遷移状態 (TS) 構造のエネルギーに対してスパースモデリングの手法を用いた解析を行った。説明変数には、HOMO と LUMO のエネルギー ( $H$  と  $L$ )、電気双極子モーメント ( $D$ )、各原子の自然電荷 ( $N$ )、Mulliken 電荷 ( $M$ ) と  $N$  または  $O$  に関連する結合距離 ( $R$ )、Wiberg 結合指数 ( $W$ ) の合計 87 変数を用いた。13 個の Cu 原子は、 $N$  原子からの距離を基準にしてナンバリングを行った。図 1 に、LASSO 及び MC+ 推定で得られた非零の説明変数の数 ( $N_{\text{exp}}$ ) が 5 となるモデルによる TS エネルギーの推定値と計算値の相関を示す。

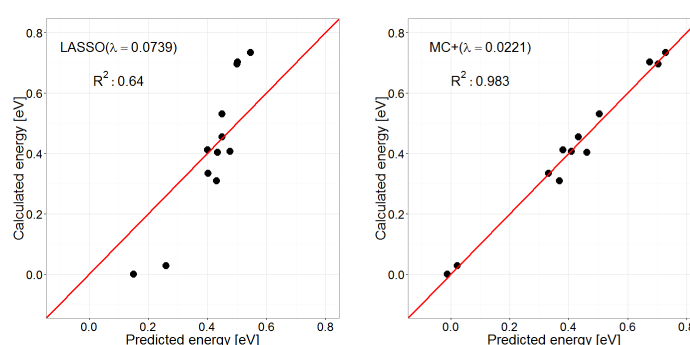


Fig. 1. Correlation between predicted and calculated TS energies.

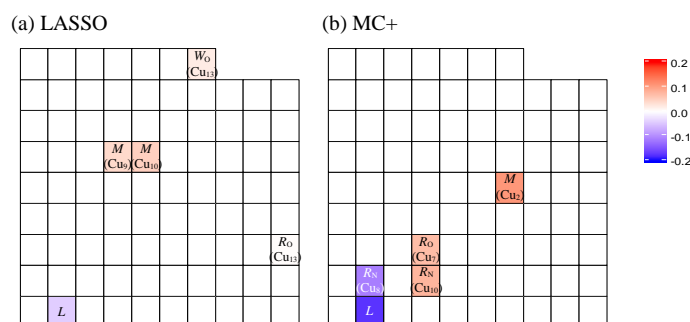


Fig. 2. Regression coefficients for 87 explanatory variables obtained by (a) LASSO and (b) MC+ regressions.

MC+ 推定は、主要説明変数に過剰な罰則が課される LASSO 推定の問題点を改善する方法である。相関係数  $R^2$  値は LASSO 推定が 0.640 に対し MC+ 推定が 0.983 であり、同じ変数の数でも MC+ 推定の方が LASSO 推定よりも適切にモデリング出来ていることがわかる。図 2 に各推定法で得られたモデルにおける 87 の説明変数の回帰係数を色で示した。どちらの推定法でも最も係数の絶対値が大きいのは LUMO のエネルギーであり、負の相関を示すことが確認された。この系では、Cu<sub>13</sub> クラスターから NO への電荷移動が起こり、NO の反結合性軌道が分裂して一部占有される。Cu クラスターとの相互作用により分裂が大きくなるほど、安定化は大きくなり、LUMO のエネルギーは高くなると期待されることから、このモデルの妥当性は定性的に説明することができる。

[1] C.-H. Zhang, *Ann. Stat.* **38**, 894 (2010).