

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^{1,2,3}、岩佐 豪^{1,3}、高 敏^{1,3}、高木 牧人⁴、前田 理^{1,3,5}、武次 徹也^{1,3}
(北大院理¹、JST さきがけ²、京大 ESICB³、北大院総化⁴、JST-CREST⁵)

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。

Cu₁₃ 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_{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。

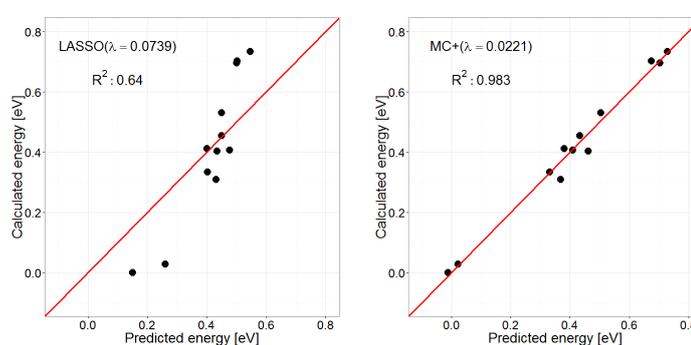


Fig. 1. Correlation between predicted and calculated TS energies.

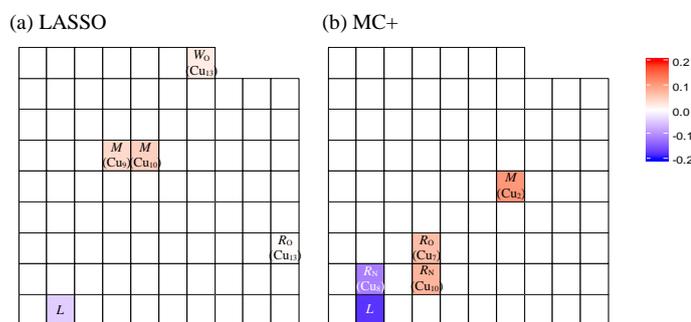


Fig. 2. Regression coefficients for 87 explanatory variables obtained by (a) LASSO and (b) MC+ regressions.

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、Cu₁₃ 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).