

## 1P142

金属クラスターの触媒活性を決める電子物性のデータ科学的探索  
(北大院理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>, 北大院総化<sup>4</sup>, NIMS GREEN<sup>5</sup>,  
JST-CREST<sup>6</sup>) ○岩佐豪<sup>1,2</sup>, 小林正人<sup>1,2,3</sup>, 佐藤貴暁<sup>4</sup>, 高敏<sup>1,2</sup>, 高木牧人<sup>4</sup>,  
Andrey Lyalin<sup>5</sup>, 前田理<sup>1,2,6</sup>, 武次徹也<sup>1,2,5</sup>

### Informatics study for correlation between electronic properties and catalytic activities of metal nano-clusters

(Hokkaido Univ.,<sup>1</sup> Kyoto Univ. ESICB,<sup>2</sup> JST-PRESTO,<sup>3</sup> NIMS GREEN,<sup>4</sup>  
JST-CREST<sup>5</sup>) ○Takeshi Iwasa<sup>1,2</sup>, Masato Kobayashi<sup>1,2,3</sup>, Takaaki Sato<sup>1</sup>,  
Min Gao<sup>1,2</sup>, Makito Takagi<sup>1</sup>, Andrey Lyalin<sup>4</sup>, Satoshi Maeda<sup>1,2,5</sup>,  
and Tetsuya Taketsugu<sup>1,2,4</sup>

数個から数十個程度の原子から成るナノクラスターは、元素、サイズ、電荷、あるいは構造や環境に依存して様々な物性や反応性を示すため、新規な材料や触媒の源泉として期待されている。ただし、クラスターの反応性は構造異性体を含めた様々な因子に左右されるため[1]、触媒活性の決定的因子の解明が極めて困難である。そこで、本研究ではデータ科学的な手法を用いることで、ナノクラスターの構成元素の性質や得られたナノクラスターの電子物性と触媒活性の間の相関を調べ、決定的な因子の解明および新たな触媒設計の指針を立てることを目的とする。今回は銅クラスターCu<sub>13</sub>の3種類の構造異性体によるNO解離の触媒活性を対象とした結果を報告する。

電子状態計算は TURBOMOLE を使い、RI-BP86/def-SV(P)レベルで行った。図1に今回の研究対象としたCu<sub>13</sub>クラスター異性体の構造、および球面調和関数に射影した状態密度を示す。C<sub>2</sub>およびC<sub>s</sub>対称性の構造は、Basin-hopping (BH)法による構造探索で得た。BH計算には Atomic Simulation Environment を利用し、初期構造としてI<sub>h</sub>の正二十面体構造を用いた。図1より、C<sub>s</sub>およびC<sub>2</sub>クラスターはエネルギー的に縮退しており、その電子状態も酷似している。また GRRM プログラムに実装されている AFIR 法[2]を用いて求めた、C<sub>s</sub>とC<sub>2</sub>間の構造転移の障壁が

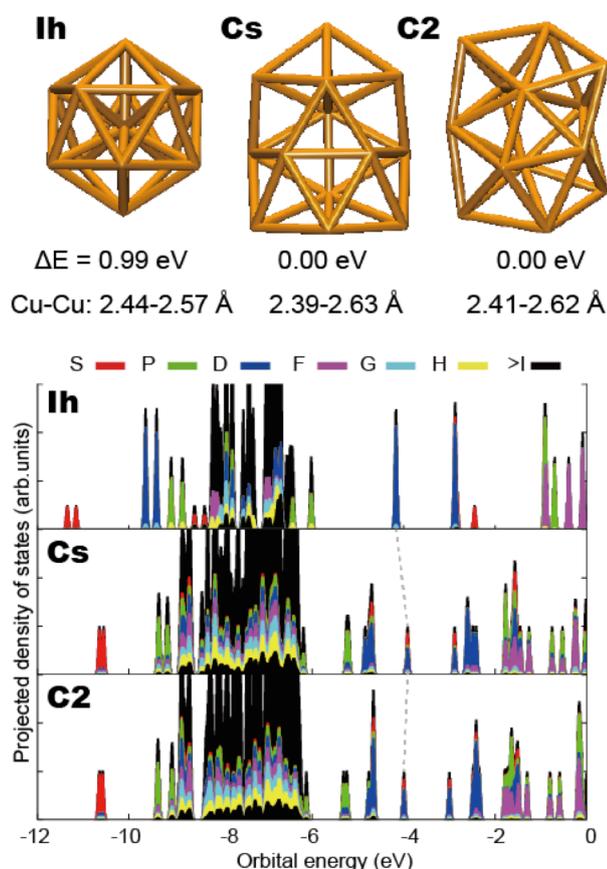


図1. (上段) Cu<sub>13</sub>クラスターの安定構造、全エネルギー差、Cu-Cu 結合距離。(下段) 球面調和関数に射影した状態密度。HOMO を点線で示す。

0.3 eV 程度であったため、室温程度であればこれらの安定構造間の相互変換が起こりうると考えられる。電子状態はそれぞれのクラスターの HOMO はどれも軌道角運動量が 2 の D 対称性の分布を持つことがわかる。およそ -10 eV 辺りの S 軌道および -6 eV あたりに P 軌道の間は 3d 軌道のバンドが存在する。ただし  $C_s$  と  $C_2$  構造には S 対称性の分布も混ざっており、これらのクラスターの反応には SD 混成的な超原子軌道が関与すると予測される。

図 2 にこれら 3 つの安定構造に対する NO 吸着解離経路を示す。吸着構造および反応経路の探索にも AFIR 法 [2] を用いた。過去の金クラスターの研究 [1] と同様に、反応障壁は構造異性体によって不規則に変化することが分かった。もっとも低い反応障壁は  $C_s$  クラスターの 1.18 eV であり、もっとも高い反応障壁は  $I_h$  クラスターの 1.75 eV であった。また  $C_s$  と  $C_2$  クラスターは孤立状態では縮退しており、その電子状態も非常に似ているにもかかわらず、障壁には 0.36 eV の差がある。これは化学反応には電子状態と幾何構造が協奏的に変化するため、わずかな違いが結果として反応障壁の無視できない違いとして現れたと考えている。Cu<sub>13</sub> 触媒を実現した場合、NO 解離は障壁の低い  $C_s$  クラスターを経由して解離に向かうと考えられる。

最後に、NO 解離反応の反応障壁の違いを決定づける因子を求めるため、上に示した 3 つの遷移状態に加えてそれぞれの構造において見つかった総計 12 個の遷移状態構造に対して、スパースモデリングの手法を用いたデータ解析を行った。説明変数には、結合距離、HOMO-LUMO ギャップエネルギー、自然電荷、マリケン電荷、電気モーメント、ワイバーク結合指数を用い、エネルギーとの相関を検討した。当日は、上記の詳細に加えて、他の物理量の導入、およびデータ解析のアルゴリズムの検討結果も含めて報告する。

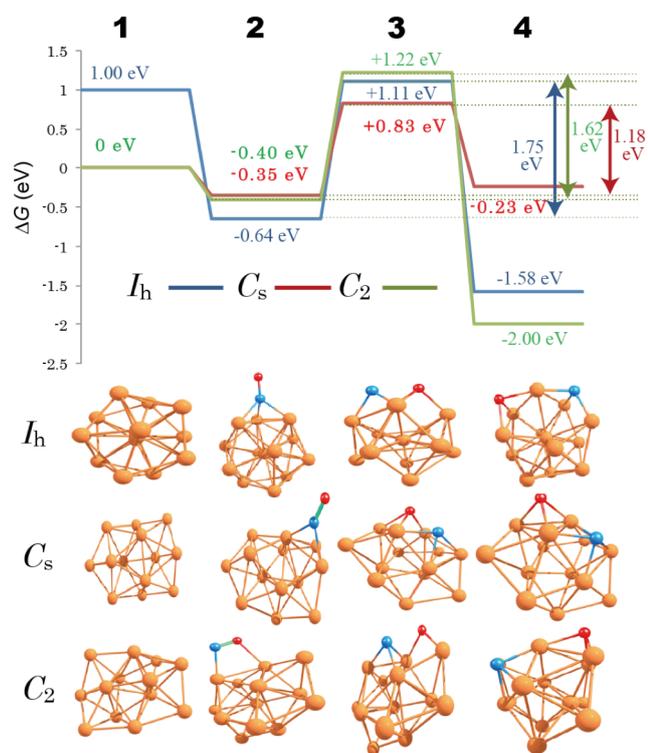


図 2. (上段) 各対称性の Cu<sub>13</sub> 上での NO 吸着解離経路のエネルギー図及び (下段) 反応経路上の (1) 初期、(2) 最安定、(3) 遷移状態、(4) 解離状態の分子構造。

[1] M. Gao, A. Lyalin, M. Takagi, S. Maeda, and T. Taketsugu, J. Phys. Chem. C 119, 11120 (2015).

[2] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013); S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma, J. Comput. Chem. 35, 166 (2014).