



Title	高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒機能発現機構に関する理論的研究
Author(s)	坂田, 晃平
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/56076
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒
機能発現機構に関する理論的研究

坂田晃平

大阪大学大学院 理学研究科 化学専攻

2016年3月

謝辞

本研究は大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程において、博士前期課程在籍時から引き続いて2013年4月より2015年12月に奥村光隆教授の御指導の下、量子化学研究室で行ったものです。本研究を行う中で、数多くの方のご助力をいただきました。

初めに、熱心な御指導・ご助力を賜りました奥村光隆教授に厚くお礼申し上げます。研究内容に関する議論や示唆もさることながら、研究テーマのご提案いただいた事に始まり、数々の学会への参加機会、研究設備の拡充等、本当に多くの貴重な資金、労力、お時間を割いていただきました。また、山中秀介准教授、川上貴資助教、北河康隆現基礎工学研究科物質創成専攻准教授、齊藤徹特任助教に深く感謝いたします。基礎的な理論、研究生活での御指導を賜りました。加えて研究室の所有する計算機の維持管理にご尽力をいただき、研究遂行の基盤をご提供くださいました。そして、大阪大学大学院理学研究科化学専攻量子化学研究室の方々に心から感謝申し上げます。特に同期生でもある多田幸平博士には、研究室配属当初から研究内容においても研究室での生活においても、数々の助言、助力をいただきました。また、安渡佳典君には本研究での計算の一部において貢献いただきました。

他研究室、他大学の方にもご支援をいただきました。九州大学理学研究院化学部門の徳永信教授、首都大学東京大学院都市環境科学研究科分子応用化学域の石田玉青特任教授に心よりお礼申し上げます。データのご提供、実験的視点から数多くのご助言をいただきました。お二人との共同研究の成果に基づき、本稿の一部は成り立っています。

筑波大学計算科学研究センター生命科学研究部門の重田育照教授には、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻ご在籍時に分子動力学シミュレーションについてご助言をいただきました。また当時同研究室にご在籍していた馬場剛史博士には AMBER 分子動力学プログラムの使用法について、およそ1年間に亘りご指導、ご助言いただきました。厚くお礼申し上げます。金沢大学自然科学研究科計算科学コースの長尾秀実教授、齋藤大明助教には、研究室にお伺いして AMBER 分子動力学プログラムの使用法についてご説明いただいたことがあります。同研究室にご在籍していた学生の方々も含め、感謝申し上げます。

東京大学大学院理学系研究科化学専攻物理化学講座の佃達哉教授には、本研究の主な対象である高

0 謝辞

分子金ナノクラスター触媒で用いられた高分子のサンプルをご提供いただきました。そして、大阪大学大学院理学研究科高分子化学専攻の佐藤尚弘教授に実験設備をお貸しいただき、高分子サンプルの特性測定をさせていただきました。その際、同研究室の高橋倫太郎氏に実験装置の操作法と解析のご指導、ご助言をいただきました。感謝申し上げます。

また、本研究の結果の一部は大阪大学サイバーメディアセンター大規模計算機システム試用制度を使用して得られたものです。同センターの関係各位にも、感謝を表したいと思います。

そして、大阪大学大学院理学研究科化学専攻の岡田美智雄教授、同研究科構造熱科学研究センターの中野元裕教授には本論文を作成するにあたり懇篤なるご指導とご高閲を承りました。厚くお礼申し上げます。

最後に、課程在籍中の長年に亘りもつとも身近で支えてくれた家族に心からの感謝を申し上げ、末尾の言葉とさせていただきます。

目次

第 1 章	総論	7
1.1	金の触媒作用の発見	7
1.2	金ナノクラスターの触媒活性	10
1.3	コロイド状金ナノクラスター触媒	11
1.4	本研究の目的	13
第 2 章	理論背景	15
2.1	密度汎関数理論	15
2.1.1	Hohenberg-Kohn の定理	15
2.1.2	Levy の制限付き探索	17
2.1.3	Kohn-Sham 方程式	18
2.1.4	電荷密度解析	20
2.2	分子動力学	22
2.2.1	基礎方程式	22
2.2.2	運動方程式の解法	24
2.2.3	統計集団の発生	27
2.2.4	レプリカ交換分子動力学法	34
第 3 章	金ナノクラスターによる触媒反応機構	43
3.1	中性 Au ₆ 上でのアルコールの空気酸化反応	43
3.1.1	緒言	43
3.1.2	計算の詳細	44
3.1.3	結果と考察	44
3.1.4	結論	50

3.2	中性 Au ₆ クラスタ上での allyl alcohol の異性化	51
3.2.1	緒言	51
3.2.2	計算方法	51
3.2.3	結果と考察	52
3.2.4	結論	56
第 4 章	高分子保護金ナノクラスタ触媒の構造と活性の相関	59
4.1	Au:PVP と Au:PAA の触媒活性の差異: 電子供与能の違い	59
4.1.1	緒言	59
4.1.2	計算の詳細	60
4.1.3	結果と考察	60
4.1.4	結論	62
4.2	Au:PVP と Au:PAA の触媒活性の差異: 表面被覆の違い	62
4.2.1	緒言	62
4.2.2	計算の詳細	63
4.2.3	結果と考察	66
4.2.4	結論	68
第 5 章	結論	71
付録 A	金の力場パラメーター作成	73
A.1	計算の詳細	73
A.2	結果	73
A.2.1	原子タイプの設定	73
A.2.2	結合長および結合角パラメーター	74
A.2.3	二面角パラメーター	76
付録 B	REMD 計算結果の詳細	81
論文目録		93
参考文献		95

第1章

総論

1.1 金の触媒作用の発見

古来より、金は人類にとって価値の高い金属である。自然界にそのままの形で存在しているため、しばしば精錬が必要となる他の金属よりも早く発見された。その光沢と色合いは人々を魅了し、産出量の少なさも相まって有史以前から貴重な金属として扱われた。そして、いつまでも色あせることがない輝きに神秘を見出され、永遠の象徴、不老不死を獲得する糸口として研究されたことすらある。その後も他の貴金属や隕鉄とともに、装飾品、護符、富、そして貨幣通貨等の様々な意味合いを持ちながら利用され、今以てその重要性はいささかも衰えてはいない。

金が尊ばれた理由の一つであるその不変性は、バルクの性質に由来する。バルク状態で金は、高いイオン化ポテンシャルを有しており、不活性で安定である¹。他の分子に対する親和性に乏しく、熱、湿気、空気中の酸素、その他ほとんどの化学的腐食に対して非常に強い。この性質は、装飾品や貨幣の材料とするには非常に有用かつ重要であるが、錬金術による金の「合成」の試みが諦められてからは、金自体は触媒化学の対象としては重要視されてこなかった。理論的にも実験的にも様々な研究が行われ、 H_2 や O_2 といった小さな気体分子は金の固体表面に解離を伴って吸着することはなく^{2,3}、水素化や酸化の反応に対する触媒活性は高くないと一度は結論された^{1,4}。

しかし、その金も微粒子状にすることでその物性が劇的に変化する⁵。直径 $1\mu m$ 以下の金微粒子を適当な媒質に分散させたものは金コロイドと呼ばれ、特徴的な性質を持っている。金コロイドの利用自体の歴史は古く、ローマ帝国の時代からステンドグラスに赤色を着色する目的で使用されている。この赤は、ガラス中にコロイドとして分散した金微粒子が、表面プラズモン共鳴によって青の光を吸収することによって生まれる⁶。しかし、その原理は 1850 年代にかの Michael Faraday が解明するまで不明のままであった⁷。時代の進んだ現代では、金コロイドの性質は、粒径と形状によって変化

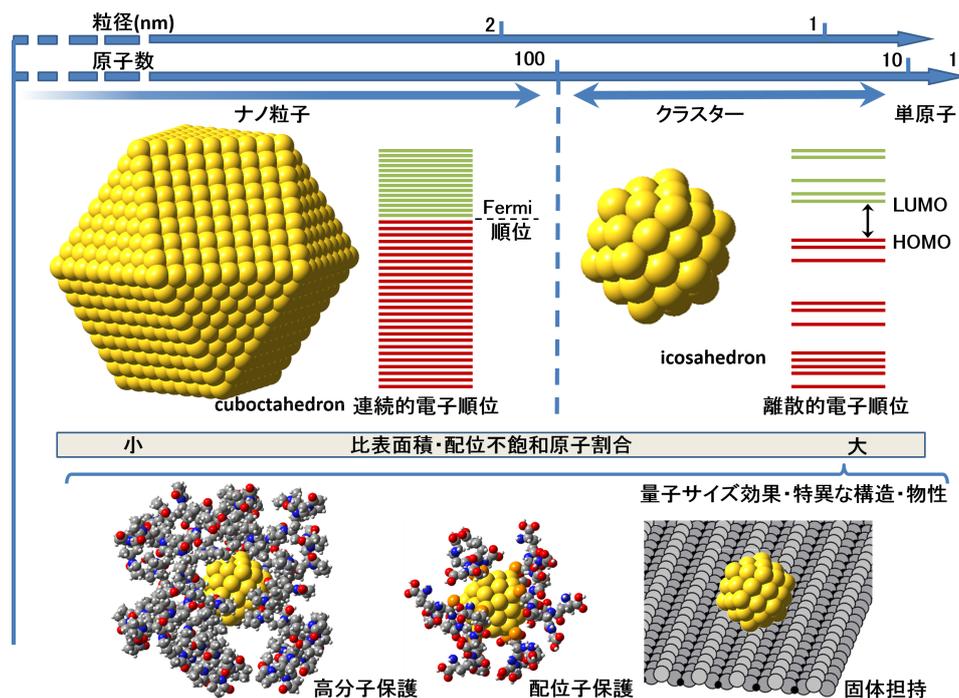


図 1.1 金属クラスターを用いた新規触媒の開発

することが知られるようになってきている (図 1.1)^{8,9}。このことは、粒径の制御によって金コロイドの物性を制御できることを意味しており、化学者たちの多大な関心と呼んだ^{10,11}。そして化学に広大な研究領域を開拓せしめたのである。

触媒分野では、ナノメートルサイズの粒径の Au ナノクラスター (Au NC) が関心を持たれている。金属酸化物担体に担持された Au NC (Au/support) が低温条件で CO の酸化反応を触媒するという春田らによる一連の報告^{11,43-50}以来、Au NC を触媒として利用するための様々な試みがなされた⁵¹⁻⁶⁰。



裸の Au NC は、熱力学的に不安定で、簡単に凝集してしまう⁶¹。そのため、実用上は配位子やアニオン種、高分子で保護したり、固体表面に担持したりといった固定化が必須であり、高分子や金属酸化物、炭素材料を用いた Au NC の固定化が試されてきた⁵²⁻⁶⁰。その結果、実用的にも興味深い数々の反応、例えばアルコールやオレフィンの選択的酸化^{51,61-63}、臭い物質の分解除去^{64,65}、C-C カップリング反応⁶⁶⁻⁶⁹、水性ガスシフト反応⁷⁰、 H_2 と O_2 から過酸化水素の直接合成^{71,72}、オレフィン^{37,73,74}やアルデヒド⁷⁵⁻⁷⁸の選択的水素化といった反応を触媒することが発見された (表 1.1)。

Au NC 触媒の実用化も、世界各国で行われている。日本では、2008 年から旭化成ケミカルズ株式会社がコア-シェル構造の Au/NiO/SiO₂ を触媒として、methacrolein から methyl methacrylate

表 1.1 Au NC によって触媒される反応 (参考文献 12, Table 3 より転載。ただし Ref については特に註のない限り本稿での参照番号に変更してある)

Type of reaction	Reactant	Temperature (K)	Support	Notes	Ref.
Complete oxidation	CO	200-400	Be(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , etc.	acidic metal oxides are excluded as a support.	13-16
	HCHO	300-450	TiO ₂	regenerable by sun light	119 ^{a)}
	CH ₃ OH	300-450	TiO ₂	regenerable by sun light	119 ^{a)}
Oxidative decomposition	CH ₄ , C ₃ H ₈	450-650	Co ₃ O ₄	as active as Pd, Pt catalysts	17
	trimethylamine	330-500	Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄	commercialized odor eater	for 86 ^{a)}
	chlorofluorocarbon	550-823	Co ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , LaF ₃	LaF ₃ for HCN synthesis	18, 19
	<i>o</i> -chlorophenol	450-550	Fe ₂ O ₃	integrated with Pt/SnO ₂ +Ir/La ₂ O ₃	110 ^{a)}
Reduction or decomposition of NO _x	dioxin	400-500	Fe ₂ O ₃	integrated with Pt/SnO ₂ +Ir/La ₂ O ₃	110 ^{a)}
	NO+C ₃ H ₆	450-800	Al ₂ O ₃	to N ₂ , mixed with Mn ₂ O ₃	20-22
	N ₂ O(+O ₂ +H ₂ O)	500-	Co ₃ O ₄	to N ₂	23
Oxidation or Reduction of CO _x	CO+H ₂ O	400-500	TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂	to CO ₂ +H ₂	24-26
	CO+2H ₂	400-500	ZnO	to methanol	27
	CO ₂ +3H ₂	400-500	ZnO	to methanol	27
	CO ₂ +3H ₂	400-500	TiO ₂	to CO	27
Selective oxidation	C ₃ H ₆ +H ₂ +O ₂	300-500	TiO ₂	to propylene oxide	28-34
	C ₃ H ₈ +O ₂ +H ₂	300-400	(anatase), Ti-SiO ₂ , TiO ₂	to acetone	28
	C ₄ H ₁₀ +O ₂ +H ₂	300-400	(anatase), TiO ₂	to butanol	28
Selective hydrogenation	Glycols	room temp.	activated carbon	to a-hydroxy acids, liquid phase	35, 36
	CH≡CH	400-500	Al ₂ O ₃	to ethylene	37
	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	400-500	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂	to butenes	10, 38, 39
	crotonaldehyde	500-550	ZnO	to crotyl alcohol	40
Hydrochlorination	acrolein	513-593	ZrO ₂	to allyl alcohol	41
	CH≡CH	373-393	AuCl ₃ /activated carbon	to vinyl chloride	42

^{a)} 原文まま。

(MMA) を合成 (直メタ法⁷⁹⁾ する商業プラントを運転している。また株式会社 NBC メッシュテックは、アルミナ繊維織物に卑金属酸化物粒子を被覆し、さらにその上に Au NC を担持して空気清浄器の触媒フィルターを開発した。スペインでも、Au NC 触媒を用いた選択酸素酸化による香料合成のプラントの稼働が始まっている。米国では、DuPont 社が Pd/Au 複合 NC 触媒を用いて、地下水の有機塩素化合物の分解除去のフィールド試験を始めている。

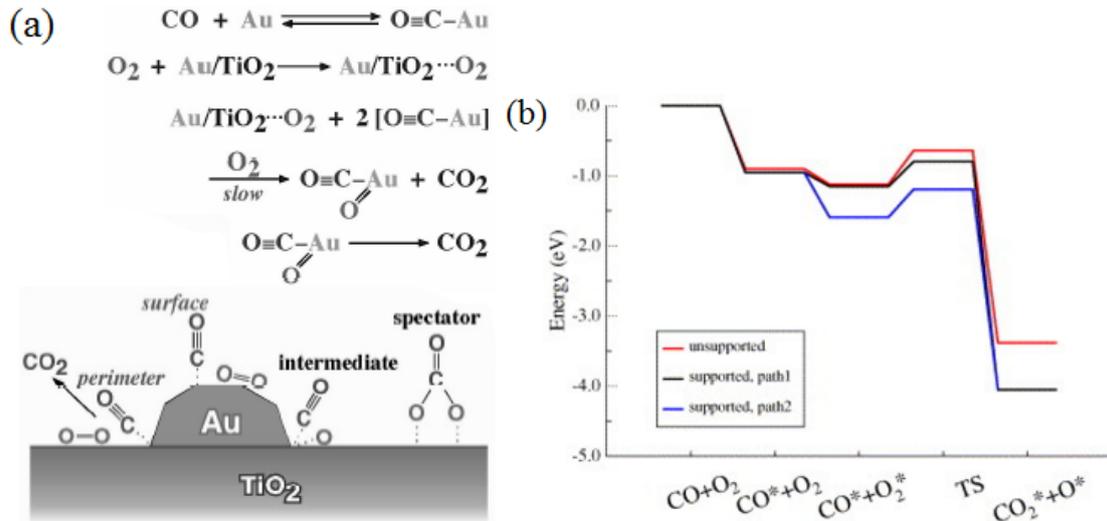


図 1.2 (a) Au/TiO₂ 触媒上における CO 酸化反応経路の模式図と考えられる活性サイト (参考文献 12, Figure 8. より転載。その際図内部のレイアウトを加工した)。(b) Au₁₀ クラスタ上での CO 酸化反応経路に沿ったエネルギー変化 (参考文献 63, Fig.3 より抜粋)。

1.2 金ナノクラスターの触媒活性

Au NC の触媒活性を左右する要因は、Au NC の粒径や形状による効果と、Au NC と固体担体や保護高分子、配位子との相互作用による効果に大別される。

Au NC の粒径や形状による効果には、比表面積や表面構造の効果 (例えば、表面原子配列や配位不飽和な原子の存在)、電子構造の離散化といったものが挙げられる。Au NC は、ナノスケールにまで小さくすることで比表面積が増大し、サイズに依存する性質が主となり、バルク状態での振る舞いとは非常に異なった性質を示すようになる。Au NC の粒径は、触媒活性発現と反応の選択性⁵²⁻⁵⁵を生む鍵となる因子の一つであり、Au NC の粒径が小さい (2-10nm) 時に、非常に高い触媒活性を示すことはよく知られている。粒径が減少すると共に触媒活性が向上するのは、微粒子のほうが配位不飽和な原子の濃度が高いことに関係していると言われている。例えば、金触媒の水素化活性は、配位不飽和な原子の数と直接的に相関があり⁵⁰、そこで、H₂ が O₂、CO、NO と同様に強く吸着し、活性化されるのである。また気相 Au NC は、そのサイズと荷電状態を正確に決定できるため、Au NC それ自体が持つ化学的性質を調べるための足がかりとして、気相 Au NC を用いた実験が行われた⁸⁰⁻⁸⁴。その結果から、小さな Au NC アニオン (Au_n⁻) が、大きめの Au NC カチオンよりも O₂ と高い反応性を示すことがわかっている。

Au NC と担体との相互作用による効果については、例えば TiO₂ や Fe₂O₃、CeO₂ といった酸化

物に担持された Au NC が、特に高い活性を持つという報告が数多くなされている^{11,43-49}。低温 CO 酸化反応では、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 といった水酸化物や酸化物に担持された Au NC が、高い触媒活性を持つ^{14,85-87}。特に、正二十面体形の Au_{13} クラスターを含む $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ は、非常に活性が高い⁸⁸。一方で、Goodman らは、 Au/TiO_2 モデル触媒の CO 酸化反応活性は Au NC の直径が 2nm のあたりに最大値を持つと報告している⁴⁴。したがって、ナノスケールの Au NC と担体の組み合わせが、Au NC の触媒活性に対する粒径依存性すら変化させるほどの本質的な影響をもたらしていると考えられる。そして同時にこのことは、固体担体や安定化剤を改良することで活性を高めることができるという傍証ともなっている。

活性を向上させる担体をデザインするためには、Au NC と担体との相互作用と触媒活性との相関、および触媒反応の機構について理解しなくてはならない。しかし、NC と担体の相互作用は非常に複雑なために、比較的単純な CO 酸化反応においてすら、反応機構の解明は困難なものとなっている。担体の役割が微粒子の安定化のみに限られているのか、カチオンの金表面サイトの形成にも関わっているのか、あるいは基質の活性化にも関与しているのかということは、今なお議論的である (図 1.2)⁸⁹⁻⁹²。

1.3 コロイド状金ナノクラスター触媒

近年になって、親水性高分子である poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) [PVP; $(\text{C}_6\text{H}_9\text{ON})_n$] によって Au NC の凝集を抑制し、安定化した触媒系 (Au:PVP) が佃らによって開発された⁵⁵。高分子保護 Au NC と呼ばれるその触媒は、反応物や生成物と共に均一に反応液に分散しているため、擬均一系触媒とも呼ばれる。Au:PVP クラスターは、水中で *p*-hydroxybenzyl alcohol (*p*-HBA) を対応するアルデヒドへと選択的に酸化することができ、さらにその触媒活性は、反応の進行によって劣化しない。その後の一連の論文を通して、Au:PVP クラスターは水中に分散させると、温和な条件で空気酸化や arylboronic acid のホモカップリング、ammonium formate からの H_2O_2 合成^{52-55,93-95}などの触媒として機能することが示された (図 1.3)。

高分子保護 Au NC が開発された背景には、Au NC 触媒のサイズ依存性や担体との相互作用を調べる上で気相 Au NC に対する実験結果と固体上に担持された Au NC 触媒に対する実験結果との橋渡しとなりうるモデル触媒を開発するという狙いがあった⁵⁵。高分子は、ヘテロ原子を介してクラスター表面に弱く配位することで、配位子としての役割を果たす⁹⁶。コア-シェル型の金属 NC では、高分子層は物理的⁹⁷あるいは化学的⁹⁸に金属核に吸着していると推測されており、このモデル触媒は、Au NC に本来備わっている性質に安定化剤からの大きな影響を受けていないと考えられてい

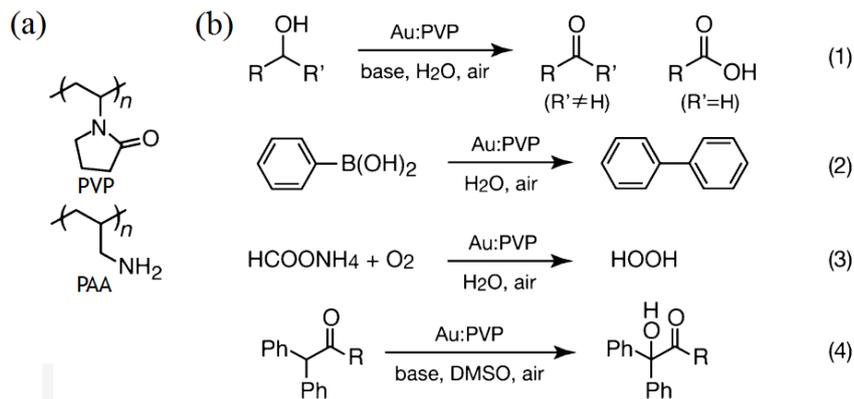


図 1.3 (a) PVP と PAA の化学構造。(b) Au:PVP が触媒する酸化反応 (参考文献 55, Scheme 1. より転載)

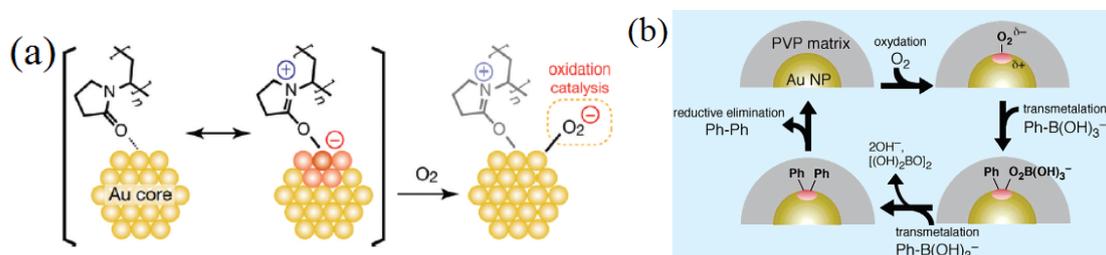


図 1.4 Au:PVP 内の Au NC 上における酸素分子活性化について提案されている機構の模式図 ((a) 参考文献 55, Chart 2. より、(b) 参考文献 93, Scheme 1. よりそれぞれ転載)

た。そのため、Au:PVP 触媒は空気酸化の実用的な擬均一系触媒として作用するだけでなく、反応機構を含め触媒の性質に関する種々の基本的な問題を、安定化剤の直接的影響を考慮せずに扱うためのモデルとして期待された。さらに、湿式合成法で簡便に微小サイズ (1.3-10nm) の単分散な Au:PVP クラスターを調製することができるため、触媒活性のサイズ依存性に関する研究を可能にするものもあった。

気相 Au NC に対する分光学的測定結果 Au:PVP クラスターに対する測定結果との類似性から、Au:PVP では超酸化物様の化学種が NC 表面への酸素分子の吸着によって生まれ、それがこれらの酸化反応で鍵となる役割を持つと提唱されている (図 1.4)^{52-55,93-95,99}。そのような活性酸素は、酸化反応では自身が酸化剤として反応し、また酸化的ホモカップリング⁹³⁻⁹⁵やアルコールやアミンのアルカンへの分子内付加^{54,99}といった他のルイス酸触媒反応においては、Au NC 表面の活性化を助ける働きをする。この酸素分子 (O_2) の活性化は、金触媒での空気酸化反応で重要なステップであることは、理論的研究^{100,101}によっても示され、広く受け入れられている。Au NC 表面では、金の最高占有軌道は局在化しており、NC 表面から外側につきだしている。それによって O_2 の π^* 軌道への電子移動がなされ、 O_2 と金の間には結合が形成される。Au NC から吸着 O_2 への電子移動によって、

過酸化ないし超酸化物様化学種を形成し、多くの基質の選択的酸化の活性種となる。

Au:PVP の注意深い特性分析の結果、Au NC は PVP からの電子供与によって負に帯電しており、それによって空気酸化反応の理想的な触媒として働くことが明らかとなった。この PVP と Au NC の間の相互作用 (ヘテロ接合) 効果について、奥村らによる理論的な研究によっても、PVP は金クラスターに対して電子供与体として働き、触媒活性を向上させていることが示された^{102,103}。しかし、ヘテロ接合が触媒へ与える影響は、必ずしも活性を向上させるものばかりではない。NC 内の配位不飽和な Au 原子は、O₂ ばかりでなく、高分子の格好の吸着サイトでもある。そのため保護高分子と強く結合し、それが反応サイトを妨げてしまう可能性もあるだろう¹⁰⁴。実際、どのような高分子を用いても同じように活性が出るわけではない。佃らは、PVP の代わりに poly(allylamine) [PAA;(C₃H₅NH₂)_n] を用いた触媒も作成し、その性能を比較した結果、PVP を用いた場合は高活性であるが、PAA ではその 10 分の 1 ほどの活性しか出ないと報告している⁵⁵。この差異を生む原因に対しては、保護高分子の電子供与性の違いによるという仮説が提唱されているものの、未だ詳細な研究は行われてはいない。

Au NC と保護高分子のヘテロ接合が触媒活性に与える影響、また保護高分子の違いが触媒活性に与える影響を解明することは、高分子保護 Au NC 触媒を気相 Au NC と金担持触媒との橋渡しをするモデル触媒として考える際にも、より活性で実用的な高分子 Au NC 触媒をデザインする上でも重要である。モデル触媒として考える際には、高分子が配位することで、気相 Au NC からどのように変化したかを考えることが必要となる。また、保護高分子の違いによる影響に関する知見は、より活性な触媒をデザインする上での指針となりうるからである。

1.4 本研究の目的

本研究は、担持されていない Au NC の触媒反応機構の解明と保護高分子の種類の違いが触媒活性に与える影響の解明を目的として行い、そして本稿はその結果を報告するものである。

理論的なモデル化は、触媒の活性サイトの同定や反応機構の決定といった基礎的な側面に関する情報を得る強力なツールである¹⁰⁵。また理論的手法では、Au NC の触媒活性に寄与する可能性のある要因を分析することが可能である。特に密度汎関数法 (DFT) 計算は、Au NC の活性と電子構造との関連に洞察を与えることができる。高分子に弱く配位されて安定化された Au NC コロイドを模したモデルを用いれば、保護高分子の吸着構造、それによる Au NC の電子構造への影響を詳細に解析することが可能である。また分子動力学 (MD) 計算では、DFT 計算では切り捨てられた高分子の構造と熱ゆらぎの効果を取り込んだモデル化が可能である。二つの手法を併用することで、高分子保

護 Au NC に対して異なる側面から光を当てることができる。

反応基質や中間体の吸着構造、活性化の仕方、目的物を作る経路や副生成物を作る経路、それらを構成する素反応の活性化障壁といった情報が、高選択的な触媒のデザインのために必要となる。現実の触媒に関して、それらの詳しい情報を得ることは理論的手法を用いても困難であるが、孤立状態の Au NC による触媒反応機構を高分子保護 Au NC、あるいはその先の Au NC 担持触媒における反応機構の第一近似的なモデルとなるものと考え。そして、保護高分子の違いが触媒活性に与える影響に関する知見によって、近似的なモデルからより現実に即したモデルへと発展させる際の指針を与えることができる。本研究で得た知見はより活性な新たな世代の金触媒をデザインする助けとなるだろう。

本稿は 5 章構成になっている。第 1 章である本章では研究の背景と目的を述べた。第 2 章では研究で用いた理論的手法の背景について述べる。第 3 章では担持されていない Au NC の触媒反応機構に関して量子化学計算を行った研究を二つ報告する。第 4 章では保護高分子の種類の違いが触媒活性に与える影響の解明に向けて量子化学計算と古典分子動力学計算を行った結果を報告する。そして最後の第 5 章で再度それらの結果のまとめを述べ、そして本研究全体を総括する結論を述べようと思う。

第 2 章

理論背景

化学現象を理論的に調べる際に用いられる手法は、現在大きく 3 つの分野に分けることができる。第一の手法は第一原理計算とも呼ばれる量子化学計算手法で、Schrödinger 方程式を数値的に解くことで分子の電子状態を評価する。第二の手法はコンピューターシミュレーション手法である。これは与えられた分子間相互作用から、液体や固体、ガラス、タンパク質などといった分子集団の性質を調べるもので、統計力学にその重きを置いている。第三はデータベースあるいはインフォマティクスと呼ばれる。この手法は、これまで集積してきた分子構造などの膨大なデータから新たな知見を見出すもので、情報工学的色合いが強い。

本研究はこれら 3 つのうち前者の二つに属する手法を用いて行った。そこで本章では、量子化学手法から密度汎関数理論について、シミュレーション手法から分子動力学について、それぞれ簡単に概観する。

2.1 密度汎関数理論

量子化学の分野で言う密度汎関数理論 (DFT) とは、系の基底状態のエネルギーは電子密度の汎関数で表すことができるという Hohenberg-Kohn の定理をもとに、電子の密度を最適化することでエネルギーを最小化することができるという理論、およびそれをもとにした計算手法である。なかでも、電子密度を表すのに軌道描写を使う Kohn-Sham 法が広く用いられている¹⁰⁶。

2.1.1 Hohenberg-Kohn の定理

DFT は、次の二つの定理¹⁰⁷の下成り立っている。

Hohenberg-Kohn の第一定理 (HK1) 縮退がない場合、基底状態のエネルギーは電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎

関数で表すことができる。

Hohenberg-Kohn の第二定理 (HK2) 基底状態のエネルギーは、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に対して、変分原理を満たす。

Born-Oppenheimer 近似のもとで一般の分子に対する全電子 Hamiltonian \hat{H}_{elec} は、

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ex}} \quad (2.1)$$

と書ける。ここで \hat{T}_e と \hat{V}_{ee} はそれぞれ電子の運動エネルギーと電子間クーロン反発エネルギーを表す。 \hat{V}_{ex} は外場によるポテンシャルエネルギーで、

$$\hat{V}_{\text{ex}} = \sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i) \quad (2.2)$$

というように、電子 i の感じる外場ポテンシャルエネルギー $\hat{v}(\mathbf{r}_i)$ の総和で表される。この Hamiltonian を使って Schrödinger 方程式を解いたとして、得られる基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{x}_1 \cdots \mathbf{x}_i \cdots \mathbf{x}_N)$ から電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が定義できる。

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^* \Psi d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_i \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.3)$$

HK1 は外場と電子密度が、定数項の寄与を除き 1 対 1 で対応するとも表現される。ここで、仮にある電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が異なる二つの外場 $\hat{v}(\mathbf{r}_i)$ と $\hat{v}'(\mathbf{r}_i)$ に対応して得られたと仮定する。この時の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i) + \hat{v}(\mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i) + \hat{v}'(\mathbf{r}_i) \quad (2.5)$$

となり、それぞれ対応する波動関数を Ψ 、 Ψ' とすれば仮定より

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^* \Psi d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_i \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.6)$$

$$= N \int \Psi'^* \Psi' d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_i \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.7)$$

である。エネルギー期待値は

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi^* | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi^* | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i) + \hat{v}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\ &= E_{\text{elec}} + \langle \Psi^* | \hat{v}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\ &= E_{\text{elec}} + \int \hat{v}(\mathbf{r}_i) \int \Psi^* \Psi d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_i \cdots d\mathbf{x}_N \\ &= E_{\text{elec}} + \frac{1}{N} \int \hat{v}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.8)$$

同様に

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi^* | \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_{\text{elec}} + \frac{1}{N} \int \hat{v}'(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.9)$$

となる。 Ψ と Ψ' がそれぞれ \hat{H} と \hat{H}' に対する基底状態であったとすると、変分原理より

$$E_0 = \langle \Psi^* | \hat{H} | \Psi \rangle \leq \langle \Psi'^* | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (2.10)$$

$$E'_0 = \langle \Psi'^* | \hat{H}' | \Psi' \rangle \leq \langle \Psi^* | \hat{H}' | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

だから、

$$\begin{aligned} E_0 &\leq \langle \Psi'^* | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi'^* | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi'^* | \hat{H}' | \Psi' \rangle - \langle \Psi'^* | \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \langle \Psi'^* | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \frac{1}{N} \int [\hat{v}(\mathbf{r}_i) - \hat{v}'(\mathbf{r}_i)] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.12)$$

逆も同様にすれば

$$E'_0 \leq E_0 + \frac{1}{N} \int [\hat{v}'(\mathbf{r}_i) - \hat{v}(\mathbf{r}_i)] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

となるので、結局

$$E_0 + E'_0 \leq E'_0 + E_0 \quad (2.14)$$

となる。この式が成立するのは等号の時のみであり、変分原理よりこの式の等号が成立するのは $\Psi = \Psi'$ の時に限られる。したがって $\Psi \neq \Psi'$ 、すなわち基底状態に縮退がないならば、異なる外場が与えられれば電子密度 ρ は必ず異なるということが言え、外場と電子密度の 1 対 1 対応が証明できた。またこれまでの式展開を見ても分かるように、系のエネルギー期待値 E は外場の汎関数となっているので、それによって HK1 が示されたことになる。

2.1.2 Levy の制限付き探索

ところで、HK1 には「基底状態に縮退がない」という制限がある。この制限は、Levy の制限付き探索と呼ばれる手順で外すことができる¹⁰⁸。電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が以下の条件を満たすものとする。

$$\rho(\mathbf{r}) > 0, \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \int |\nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r})}|^2 d\mathbf{r} < \infty \quad (2.15)$$

ある電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を与える波動関数の集合 $\{\Psi_i^\rho, i = 0, 1, \dots\}$ があるものとする。その中に真の波動関数 Ψ_0^ρ が存在するならば、変分原理より以下の式が成り立つ。

$$E_0 = \langle \Psi_0^{\rho*} | \hat{H} | \Psi_0^\rho \rangle \leq \langle \Psi_i^{\rho*} | \hat{H} | \Psi_i^\rho \rangle \quad (2.16)$$

Hamiltonian を展開すると

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0^{\rho*} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_0^\rho \rangle + \frac{1}{N} \int \hat{v}'(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &\leq \langle \Psi_i^{\rho*} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_i^\rho \rangle + \frac{1}{N} \int \hat{v}'(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \langle \Psi_0^{\rho*} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_0^\rho \rangle &\leq \langle \Psi_i^{\rho*} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_i^\rho \rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。つまり、電子密度が $\rho(\mathbf{r})$ となる波動関数のうち、 $\langle \Psi_i^{\rho*} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_i^\rho \rangle$ を最小とするようなものが真の基底状態である。この電子の運動エネルギーと電子間クーロン反発エネルギーの基底状態における期待値はしばしば $F[\rho(\mathbf{r})]$ と書かれ、普遍汎関数と呼ばれる。Levy の制限付き探索は、普遍汎関数の探索である。

ここまでで HK1 が一般的に証明されたため、HK2 は波動関数の変分から導くことができる。HK1 より基底状態のエネルギー E_0 は

$$\begin{aligned} E_0 &= \min E_0[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \min \left[\min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi_i^{\rho*} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_i^\rho \rangle + \frac{1}{N} \int \hat{v}'(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \\ &= \min \left[F[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{N} \int \hat{v}'(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

である。普遍汎関数の関数形が分かれば、いかなる系にもこの理論を適用することで正確な計算ができるようになる。しかし、この関数のあらわな表式は知られていない。そのため実際には様々な近似式で計算を行うことになる。

2.1.3 Kohn-Sham 方程式

DFT で数値計算を行うためのアプローチは様々あるが、その中でも標準的に用いられている方法が Kohn-Sham(KS) 法である。KS 法では、Slater 行列式を波動関数とした場合の電子密度を用いる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (2.19)$$

このとき Slater 行列式をつくる軌道を KS 軌道という。これは分子軌道 (HF 正準軌道) とは異なるものであるが、KS 軌道の固有値と分子軌道の軌道エネルギーはほぼ比例しており、また軌道の形状についても非常によく似ている。

Hohenberg-Kohn の定理より多電子系の基底状態のエネルギー密度は $\rho(\mathbf{r})$ を用いて次のように表せる。

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) \hat{v}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.21)$$

ここで、 $T[\rho]$ は運動エネルギー汎関数で、 $V_{ee}[\rho]$ は電子-電子相互作用のエネルギーをあらわす汎関数である。KS 法では、このようにエネルギー $E[\rho]$ を運動エネルギー $T_s[\rho]$ 、古典クーロンエネルギー $J[\rho]$ 、外場の効果 $\int \rho(\mathbf{r})\hat{v}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ と交換相関エネルギー汎関数 $E_{xc}[\rho]$ に分けて考える。

$$E(\rho) = T_s[\rho] + J[\rho] + \int \hat{v}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] \quad (2.22)$$

ここで、運動エネルギー $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ 、古典クーロンエネルギー $J[\rho(\mathbf{r})]$ 、外場の効果 $\int \rho(\mathbf{r})\hat{v}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ はそれぞれ厳密に定義できる。残りの交換相関エネルギー汎関数 $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ は、交換汎関数 E_X と相関汎関数 E_C に分けられる。

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = E_X[\rho(\mathbf{r})] + E_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.23)$$

これらはそれぞれ HF 法における交換エネルギーと HF 法では取り込めない電子相関エネルギーに対応する。

ここで式 2.22 のエネルギーが最小になるような KS 軌道を見つけるのが KS 法である。Lagrange の未定乗数法を用いると、規格直交条件より、Lagrangian は、

$$\hat{L} = E[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{i,j=1}^N \epsilon_{ji}\sigma_{ij} - \int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

となり、これによって次の式が得られる。

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}\right\}\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

$$V_{\text{eff}}^\sigma = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\sigma(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

この連立方程式を解けばよい（ただし、 $\sigma = \alpha, \beta$ である）。

Hybrid DFT 法

交換汎関数に HF 方程式の交換項を混ぜて計算を行う Hybrid DFT 法が現在広く使用されており、本研究でも使用している。

$$E_{XC} = P_2 E_X^{\text{HF}} + P_1 (P_4 E_X^{\text{Slater}} + P_3 E_X^{\text{non-local}}) + P_6 E_C^{\text{local}} + P_5 E_C^{\text{non-local}} \quad (2.27)$$

ここで、 E_X^{HF} は HF 交換項、 E_X^{Slater} は Slater 交換項（これは均一電子ガスの交換エネルギーをそのまま用いている）、非局所交換汎関数 $E_X^{\text{non-local}}$ 、局所相関汎関数 $E_C^{\text{non-local}}$ と 6 個のパラメーター $P_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ を選んで用いる。

代表的なものに本研究でも用いた B3LYP 法がある。これは 3 つのパラメーターを使ってベンチマーク分子でフィッティングを行ったものである。

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = 0.20 E_X^{\text{HF}} + (1 - 0.72) E_X^{\text{Slater}} + 0.72 E_X^{\text{B88}} + (1 - 0.81) E_C^{\text{VWN}} + 0.81 E_C^{\text{LYP}} \quad (2.28)$$

2.1.4 電荷密度解析

前節で述べた DFT などといった ab initio 計算あるいは量子力学 (QM) 計算と呼ばれる手法では、電子は波動関数、すなわち分子軌道として記述される。この分子軌道は分子の電子状態を理解するうえで重要な概念であり、たとえばフロンティア分子軌道論では分子軌道の形に基づき反応部位を議論する。しかし分子軌道それ自体を観測することは不可能であり、電子の確率振幅が空間にぼんやりと広がったイメージは伝統的な化学で使われるような化学結合や原子上の電荷の偏りといった概念とは対応しない。そこで分子軌道の絶対値の二乗によって計算される電子密度を規則に基づき各原子に割り付けることで原子上の電荷や結合というものを議論することがしばしば行われる。このような方法を密度解析という。

電子密度とスピン密度

Hartree-Fock 法や DFT のように波動関数が一つの Slater 行列式によって書かれるときには、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は分子軌道 $\psi(\mathbf{r})$ を用いて次のように与えられる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} n_i |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.29)$$

ここで n_i ($n_i = 1, 2, 3$) は i 番目の分子軌道の占有数であり、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は全空間にわたり積分を行うと分子の全電子数 N になる。

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1} n_i \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \sum_{i=1} n_i = N \quad (2.30)$$

開殻系ではこれに加え、不対電子の分布を考えると便利ことが多い。 α スピンの分子軌道を $\psi_{\alpha i}(\mathbf{r})$ 、 β スピンの分子軌道を $\psi_{\beta i}(\mathbf{r})$ とし、それぞれの数を N_α 、 N_β とする。スピン密度 $\rho_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ を空間の各点における α スピン電子の密度と β スピン電子の密度の差として次のように定義する。

$$\rho_{\text{spin}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\psi_{\alpha i}(\mathbf{r})|^2 - \sum_{i=1}^{N_\beta} |\psi_{\beta i}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.31)$$

これを使うと、不対電子の分布が α スピンが過剰な領域では正、 β スピンが過剰な領域では負の値として得られる。

Mulliken 密度解析

分子軌道 $\psi(\mathbf{r})$ を基底関数 $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$ によって展開することを考える。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

ただし $C_{\mu i}$ は展開係数である。これを式 2.29 で定義した電子密度に代入すると

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1} n_i \sum_{\nu} C_{\nu i}^* \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu, \nu} \left\{ \sum_{i=1} n_i C_{\mu i} C_{\nu i}^* \right\} \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad P_{\mu\nu} = \sum_{i=1} n_i C_{\mu i} C_{\nu i}^*\end{aligned}\tag{2.33}$$

ここで $P_{\mu\nu}$ は密度行列 (density matrix) と呼ばれる行列の $\mu\nu$ 成分を表す。基底 $\{\phi_{\mu}\}$ は必ずしも直交していないとし、重なり積分を $S_{\mu\nu}$ とする。密度行列を用いて書いた電子密度を全空間で積分すると、

$$N = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr } \mathbf{PS}\tag{2.34}$$

を得る。ここで現れる $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ は基底関数 ϕ_{μ} に属する電子の個数であると解釈することができ、このようにして電子を各基底関数に割り付ける方法を Mulliken の電子密度解析という。

ところで式 2.34 を見ると電子の割り付けの方法は一通りではないことがわかる。というのも $\text{tr } \mathbf{AB} = \text{tr } \mathbf{BA}$ であるから

$$N = \text{tr}(\mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{PS}^{1-\alpha})\tag{2.35}$$

が任意の α について成り立つ。そのため α の数だけ (つまり無限個の) 密度解析法があると言ってよく、そのすべてが人為的方法であり一長一短である。ここで $\alpha = 1$ と置いた場合に相当する Mulliken 密度解析は異なる基底関数同士で共有される電子はちょうど半分個するという簡単なイメージに対応しており、無数にある密度解析法の中でもっともよく利用される方法である。

基底関数はふつう、系に含まれる原子核ごとにそれぞれの原子核を中心とした関数が用意される。分子内のある原子に属する電子の個数はその原子の中心をおくすべての基底関数について割り付けられた電子数を足し合わせれば求めることができる。すると、ある原子 A が帯びている正味の電荷 (net charge) は、この原子 A に属する電子の個数と原子核 A の電荷 Z_A との差をとることで求められる。Mulliken 密度解析における正味の電荷 q_A は次式のように表される。

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu}\tag{2.36}$$

これを Mulliken 電荷と呼ぶ。ここで和の添え字 $\mu \in A$ は原子核 A に中心を置く基底関数についてだけ和をとることを表している。

2.2 分子動力学

分子動力学 (MD) 法とは、古典的な力学法則にしたがって運動する粒子の集合体が位相空間上に描く軌跡を逐次的に計算していく手法である¹⁰⁹。原子や分子、あるいはそれらの集合体を一つの質点であるとみなし、物質はそれらの点が相互作用を及ぼし合いながら運動している多質点系とする力学モデルを考える。質点間の相互作用を原子間ポテンシャルとして与え、その下に古典力学における Newton 方程式に従って動かしていくことで、系の静的、動的安定構造や、動的過程をシミュレーション・解析するものである。前述した DFT 等のような量子化学計算は、主に基底状態における電子の状態を量子力学に従って決定するものである。それに対して MD は、統計力学に従って原子やそれらの集合の性質を計算するものであるという点において量子化学計算とは毛色が異なっている。また、基礎方程式が基本的に古典的運動方程式であるということ、粒子間のポテンシャルを経験的パラメーターを含む力の場の形で与えることで量子化学計算よりもはるかに巨大な系を計算できる。

以下、分子動力学法の基礎的な事柄を簡単にまとめる。ただし分子動力学の分野は非常に広範である。ここでは普通の意味での原子一つを一つの質点として対応させる、全原子古典 MD シミュレーションを念頭に置いてまとめる。

2.2.1 基礎方程式

実際にシミュレーションに用いる運動方程式は対象とする系の統計集団によって、あるいは系を構成する粒子の種類によって異なる。ここではまず、 N 個の単純な質点から成る小正準集団 (NVE) を例にとって説明する。

i 番目の粒子について、その質量 m_i 、位置を \mathbf{r}_i 、外場および他の粒子から受ける力の総和を \mathbf{f}_i とすれば、この系を規定する運動方程式は次の Newton 方程式である。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i \quad (2.37)$$

これは粒子 i についてのみの方程式だが、系全体では同様の方程式がそこに含まれる粒子の数だけある連立方程式となる。MD シミュレーションではこれを数値的に積分していく事で、原子の運動を追跡する。

原子間の相互作用

よく知られてるように分子とは原子核と電子から成る粒子の集まりである。これらはすべて量子力学に従う粒子であり一般的な分子系は以下の Hamiltonian によって表現される。

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.38)$$

しかし電子と原子核はその質量が大きく異なり、電子の運動は原子核の運動に比べ圧倒的に速い。そのため原子核の座標を固定し電子についてだけ Schrödinger 方程式を解く、Born-Oppenheimer 近似が用いられる。電子問題を解けば、定常電子状態での全エネルギー $E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\})$ が原子核座標の関数として求められる。

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.39)$$

この関数の勾配に反対符号を付けたベクトルが原子核に働く力である。この力は保存力で、原子核の相対位置にのみ依存するポテンシャルエネルギーによって生じる。

MD で必要となる原子間ポテンシャルはこの話の延長上にあつて、想定上は式 (2.39) と同じものである。しかし、これもよく知られている通り、量子化学計算にはコストがかかる。そのため MD では、多くの場合原子間ポテンシャルを量子力学から求めることはせず、原子核位置を変数とする比較的単純な関数形を仮定して、実験あるいは場合によっては量子化学計算とよく一致するようにパラメーターを定めることで作る。元素ごと、あるいは同じ元素でも荷数や周囲の化学的環境によってパラメーターは異なる値を与える。これは元素ごとに電子の数やその軌道が異なる、そのことを反映するものである。このようにして作ったポテンシャル関数、あるいはそこから作りだされる力の場を分子力場と呼ぶ。

分子力場にはそもそもの関数形やパラメーターの設定の仕方によってさまざまな種類があるが、一般に次の形で表される。

$$\begin{aligned} V = & \sum_{\text{bonds}} V_{\text{bond}}(r) + \sum_{\text{angles}} V_{\text{angle}}(\theta) + \sum_{\text{dihedrals}} V_{\text{dihedrals}}(\phi) \\ & + \sum_i \sum_j V_{\text{int}}(x_i, x_j) + \sum V_{\text{vdW}}(R) + \sum V_{\text{Coulomb}}(R) \end{aligned} \quad (2.40)$$

ただし、ここで r, θ, ϕ はそれぞれ結合長、結合角、二面角を表し x_i はそれらのうちいずれかである。また R は非結合原子間距離で van der Waals 力や Coulomb 力に関係する。結合距離、結合角のポテ

ンシャルは調和振動子近似、van der Waals 力は Lennard-Jones 型の関数を用いるものが多い。ただし、必ずしもこの形と一致するとは限らない。結合距離のポテンシャルには Morse 関数

$$V_{\text{bond}}(r) = D_{ij}^e [\exp\{-2a_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)\} - 2 \exp\{-a_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)\}] \quad (2.41)$$

や Lipincott 関数

$$V_{\text{bond}}(r) = D_{ij}^e [1 - 2 \exp\{-k_{ij}r_{ij}^0(r_{ij} - r_{ij}^0)^2 / (2D_{ij}^0 r_{ij}^0)\}] \quad (2.42)$$

を用いていたり、水素結合を表現するポテンシャルや結合角のポテンシャルに 1-3 非結合間反発の項を加えることもある。例えば、代表的な力場の一種である AMBER 力場¹¹⁰は

$$V_{\text{tot}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \quad (2.43)$$

という関数形を採用していて、 K_r や r_{eq} 、 V_n 、 δ 、 A_{ij} 、 B_{ij} 、 q_i 、 ϵ といった量がパラメーターとして設定されている。AMBER 力場ではさらに、表 2.1 のように原子タイプの設定が細くなくされており、パラメーターはそれぞれで違う値を用いる。表 2.1 は、当初生体分子向けに設計された AMBER 力場を一般の有機分子に適用できるよう拡張した General AMBER Force Field (GAFF) のもので、炭素、窒素、酸素、水素、硫黄とフッ素、塩素、臭素、ヨウ素の 9 つの元素の”原子”についてのタイプ分けを示したものである。

2.2.2 運動方程式の解法

分子集団系に対して、原子一つ一つの運動を記述する運動方程式 (2.37) は、系の全自由度に対する連立微分方程式であり、解析的に解くことは一般に不可能である。そこで、ある時間刻みごとに逐次数値的に解いていくことになる。MD の心臓部とも言えるこの数値計算法は、微分方程式に対する数値積分法を運動方程式に適用したものであり、多数の変数に対して一定の精度を保ちつつ、かつ素早く解いていくことのできる方法が選ばれている。

MD 計算でよく用いられる数値積分法には大きく分けて差分近似法と予測子-修正子、時間発展演算子法がある。Runge-Kutta 法は精度は良いものの計算のコストが大きいため通常は用いない。ここでは中でも代表的な方法である差分近似法をいくつか説明する。

速度 Verlet 法

h を微小な時間間隔とする。粒子 i の座標 $\mathbf{r}_i(t \pm h)$ を時刻 t の周りで Taylor 展開すると、以下のようになる。

表 2.1 AMBER GAFF で用いられる原子タイプ (参考文献 110, Table 1. より転載)

Atom type	Description	Atom type	Description
Basic Atom Types			
c	sp2 C in C=O, C=S	o	sp2 O in C=O, COO-
c1	sp1 C	oh	sp3 O in hydroxyl group
c2	sp2 C, aliphatic	os	sp3 O in ether and ester
c3	sp3 C		
ca	sp2 C, aromatic		
n	sp2 N in amide	s2	sp2 S (p=S, C=S etc)
n1	sp1 N	sh	sp3 S in thiol group
n2	sp2 N with 2 subst. readl double bond	ss	sp3 S in -SR and SS
n3	sp3 N with 3 subst.	s4	hypervalent S, 3 subst.
n4	sp3 N with 4 subst.	s6	hypervalent S, 4 subst.
na	sp2 N with 3 subst	hc	H on aliphatic C
nh	amine N connected to the aromatic rings	ha	H on aromatic C
no	N in nitro group	hn	H on N
		ho	H on O
f	any F	hs	H on S
cl	any Cl	hp	H on P
br	any Br	p2	sp2 P (C=P etc)
i	any I	p3	sp3 P, 3 subst.
		p4	hypervalent P, 3 subst.
		p5	hypervalent P, 4 subst.
Special Atom Types			
h1	H on aliphatic C with 1 EW group;	cc(cd)	inner sp2 C in conj. ring systems
h2	H on aliphatic C with 2 EW group;	ce(cf)	inner sp2 C in conj. chain systems
h3	H on aliphatic C with 3 EW group;	cp(cq)	bridge aromatic C
h4	H on aromatic C with 4 EW group;	cu	sp2 C in three-membered rings
h5	H on aromatic C with 5 EW group;	cv	sp2 C in four-membered rings
		cx	sp3 C in three-membered rings
		cy	sp3 C in four-membered rings
n	aromatic nitrogen	pb	aromatic phosphorus
nb	inner sp2 N in conj. ring systems	pc(pd)	inner sp2 P in conj. ring systems
nc(nd)	inner sp2 N in conj. chain systems	pe(pf)	inner sp2 P in conj. chain systems
sx	conj. S, 3 subst.	px	conj. P, 3 subst.
sy	conj. S, 4 subst.	py	conj. P, 4 subst.

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t) + \frac{h^2}{2!m_i}\mathbf{f}_i(t) + \frac{h^3}{3!m_i}\frac{d\mathbf{f}_i(t)}{dt} + O(h^4) \quad (2.44)$$

$$\mathbf{r}_i(t-h) = \mathbf{r}_i(t) - h\mathbf{v}_i(t) + \frac{h^2}{2!m_i}\mathbf{f}_i(t) - \frac{h^3}{3!m_i}\frac{d\mathbf{f}_i(t)}{dt} + O(h^4) \quad (2.45)$$

ただしここで、 $\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \mathbf{v}(t)$ とし、位置 $\mathbf{r}(t)$ の二階微分は運動方程式 (2.37) を用いて置き換えた。この2つの式を足しあわせ、更に右辺に $(1/2)\mathbf{r}_i(t-2h) - (1/2)\mathbf{r}_i(t-2h)$ を加えて整理することで以下の式を得る。

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h \left\{ \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-2h)}{2h} + \frac{h}{m_i} \frac{\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t-h)}{2} \right\} + \frac{h^2}{2m_i}\mathbf{f}_i(t) \quad (2.46)$$

さらにここで、 $\mathbf{r}_i(t-h\pm h)$ の時刻 $t-h$ の周りでの Taylor 展開を考える。

$$\mathbf{r}_i(t-2h) = \mathbf{r}_i(t-h) - h\mathbf{v}_i(t-h) + \frac{h^2}{2!m_i}\mathbf{f}_i(t-h) - \frac{h^3}{3!m_i}\frac{d\mathbf{f}_i(t-h)}{dt} + O(h^4) \quad (2.47)$$

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t-h) + h\mathbf{v}_i(t-h) + \frac{h^2}{2!m_i}\mathbf{f}_i(t-h) + \frac{h^3}{3!m_i}\frac{d\mathbf{f}_i(t)}{dt} + O(h^4) \quad (2.48)$$

これらを差し引きすることで

$$\frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-2h)}{2h} = \mathbf{v}_i(t-h) \quad (2.49)$$

となる。さらに $\mathbf{v}_i(t-h)$ の時刻 t の周りでの Taylor 展開を考えることで、

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(t-h) + \frac{h}{m_i} \frac{\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t-h)}{2} \quad (2.50)$$

であることがわかる。ただしここで力 $\mathbf{f}_i(t)$ の一階微分は $\mathbf{f}_i(t-h)$ の Taylor 展開から後退差分によって近似した。以上を式 (2.46) に代入すれば、

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t) + \frac{h^2}{m_i}\mathbf{f}_i(t) + O(h^4) \quad (2.51)$$

このように粒子の座標が時間に関する漸化式として表わせることになる。この式 (2.51) と式 (2.50) を用いて粒子の座標と速度を時間に沿って計算していくのが速度 Verlet 法である。この速度 Verlet 法は Verlet 法と呼ばれる方法の欠点を改良するよう考案された。Verlet 法では式 (2.44) と式 (2.45) を足しあわせることで得られる、速度に依存しない粒子位置だけの漸化式を用いる。そのため簡便であるが、数値計算上は桁落ちの問題が起りやすく、速度 Verlet 法ではその点が改善された。また、粒子の運動を速度とともに追跡していくので、系の温度を一定に保つといった場合にも適用しやすく、一般的な分子動力学のアルゴリズムである。

蛙跳び法

速度 Verlet 法と並んで代表的な方法に蛙跳び法がある。この方法では粒子位置の Taylor 展開を時刻 t ではなく $t + h/2$ を中心とし、 $t + h$ と t の間で中央差分を取る。具体的には式 (2.44) と式 (2.45) において $t \rightarrow t + h/2$ 、 $h \rightarrow h/2$ とした式

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t+h/2) + \frac{h}{2} \frac{d\mathbf{r}_i(t+h/2)}{dt} + \frac{h^2}{2^2 \cdot 2!} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t+h/2)}{dt^2} + \frac{h^3}{2^3 \cdot 3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t+h/2)}{dt^3} + \dots \quad (2.52)$$

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t+h/2) - \frac{h}{2} \frac{d\mathbf{r}_i(t+h/2)}{dt} + \frac{h^2}{2^2 \cdot 2!} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t+h/2)}{dt^2} - \frac{h^3}{2^3 \cdot 3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t+h/2)}{dt^3} + \dots \quad (2.53)$$

を引き算し h^3 以上の項を無視する。途中で出る 1 階微分は速度なのでそれを考慮すると

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t+h/2) + O(h^3) \quad (2.54)$$

となる。速度については時刻 t を中心として $t + h/2$ と $t - h/2$ の間で同様に中央差分を取る。ここでも 1 階微分は力 \mathbf{f}_i を使って置き換えれば

$$\mathbf{v}_i(t+h/2) = \mathbf{v}_i(t-h/2) + \frac{h}{m}\mathbf{f}_i(t) \quad (2.55)$$

という式が得られる。式 (2.54) と式 (2.55) を用いて位置と速度を交互に求めながら時間を発展させていくのがこの蛙跳び法である。速度 Verlet 法同様に精度や安定性でも優れ、一般的な分子動力学のアルゴリズムとして知られる。

この方法では時刻 t における速度を求めないが、運動エネルギーの算出などでそれが必要になれば

$$\mathbf{f}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t+h/2) + \mathbf{v}_i(t-h/2)}{2} \quad (2.56)$$

によって求めることになる。またシミュレーションの最初には初期速度として $\mathbf{v}_i(-h/2)$ が必要になるが、これは式 (2.55) と式 (2.56) から

$$\mathbf{v}_i(t-h/2) = \mathbf{v}_i(t) - \frac{h}{2m}\mathbf{f}_i(t) \quad (2.57)$$

が簡単に導けるのでこれを使えば $\mathbf{v}_i(0)$ から求められる。

2.2.3 統計集団の発生

単に各原子について初期座標、初期速度を設定して方程式 $m_i\mathbf{a}_i = \mathbf{f}_i$ を解く場合、粒子数 N 、力学的エネルギー E 、系の体積 V が一定値の、小正準集団でのシミュレーションとなる。この場合温

度や圧力はどんな値になるかわからない。しかし、化学実験は多くの場合、温度や圧力が一定の環境下で行われるので、シミュレーションも同一の条件で行われなければならない。以下では、MD シミュレーションにおける温度や圧力の制御法について述べる。

シミュレーションで望みの統計集団を得るための基本的なアイデアは、外界(熱浴)との相互作用をどのように考慮するかによって大別される。

一つは温度すなわち運動エネルギーの平均値を一定に保つように束縛してしまう方法である。本来揺らいでいるはずの物理量に揺らぎを許さなくなるため、系の性質を正しくシミュレートできているかが問題となる。二つ目は確率論的な方法で、各質点にランダム力を加えることで外界の影響を取り入れる。もう一つ拡張系の方法と呼ばれる。外界に相当する仮想的な自由度を導入し、それを含めた系のシミュレーションをする。以下では代表的な方法をいくつか紹介する。

系の温度とその制御 1:速度スケールリング法

温度 T が与えられた系の場合、運動エネルギー K の集団平均は次のようになる。

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right\rangle = 3N \frac{k_B T}{2} \quad (2.58)$$

ただし \mathbf{p}_i は系中にある粒子 i の運動量である。この式は一自由度あたり $k_B T/2$ のエネルギーを有するという当分配の法則からも用意に理解できる。このことから、小正準集団のように温度が変動する場合、系の温度 T は次の式で定義される。

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk_B} \quad (2.59)$$

この式では粒子の自由度を $3N$ としたが、系全体の並進と回転が無いとするならば正確には分母の $3N$ は $3N - 6$ としなければならない。ただし慣例では $3N$ として処理することが多い。系の運動エネルギー

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{2m_i} \quad (2.60)$$

はシミュレーション中簡単に求めることが出来るから、これを温度 T の定義に代入すればその瞬間の系の温度を求めることが出来る。速度スケールリング法はこれが設定した温度になるように各時間ステップごとに全粒子の速度を一斉にスケールリングすることで強制的に定温を実現する方法である。

スケールリングの倍率 s は

$$s = \sqrt{\frac{T_c}{T}} \quad (2.61)$$

と取れば、スケールリングされた粒子の速度 $\mathbf{v}' = s\mathbf{v}$ によって求められるスケールリング後の温度は T_c に一致する。

もっとも簡単で直接的な方法ではあるが、このように人為的にシミュレーションに介入することは実際の原子のダイナミクスを阻害してしまう場合がある。そこで昇温時に制御をかけて目標温度で十分に平衡化した後本番のシミュレーションでは制御を外してしまうなど工夫が必要となる。

系の温度とその制御 2: 拡張系の方法

拡張系法は熱浴を含めた拡張系全体をシミュレートする方法であるが、原子系と熱溜めとのエネルギーのやり取りは力学的に行われる。

原子系とのエネルギー授受を担う無次元の自由度 ς を導入し、現実よりも時間の流れが ς 倍遅い仮想的な世界で拡張系の運動を考えてみる。

$$dt = \varsigma dt' \quad (2.62)$$

普通の t が現実系での時間、 t' が仮想系での時間である。以後仮想系での量には「'」を付けて表すことにしよう。現実系の量との関係は以下のとおりである。

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i \quad (2.63)$$

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{\varsigma} \quad (2.64)$$

ただし、 \mathbf{q}_i は粒子 i の位置、 \mathbf{p}_i は粒子 i の持つ運動量である。全系の Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{p}'_i}{2m_i \varsigma^2} + U(\mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_N) + \frac{p'_s{}^2}{2M_s} + (3N + 1)k_B T \ln \varsigma \quad (2.65)$$

と置く。右辺前半二項は原子系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーである。後半二項の一つめにある M_s は熱溜めの仮想的質量で、熱慣性に相当する。 p'_s は熱溜めの仮想的運動量で、右辺第三項は熱溜めの運動エネルギーに相当する。最後の一つは熱溜めのポテンシャルエネルギーで、この T が設定温度に相当する。熱溜めを含めて系全体が孤立系であると思って上の Hamiltonian から運動方程式を立てると以下ようになる。

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{dt'}{dt} \frac{d\mathbf{q}'_i}{dt'} = \varsigma \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}'_i} = \varsigma \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i \varsigma^2} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.66a)$$

$$\frac{d\varsigma}{dt} = \frac{dt'}{dt} \frac{d\varsigma}{dt'} = \varsigma \frac{\partial H}{\partial p'_s} = \varsigma \frac{p'_s}{M_s} = \varsigma \frac{p_s}{M_s} \quad (2.66b)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \frac{dt'}{dt} \frac{d}{dt'} \left(\frac{\mathbf{p}'_i}{\varsigma} \right) = \varsigma \left(\frac{1}{\varsigma} \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} - \frac{\mathbf{p}'_i}{\varsigma^2} \frac{d\varsigma}{dt'} \right) = \varsigma \left(-\frac{1}{\varsigma} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}'_i} - \frac{\mathbf{p}'_i}{\varsigma^2} \frac{\partial H}{\partial p'_s} \right) \\ &= -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_s}{M_s} \end{aligned} \quad (2.66c)$$

次頁へ続く

$$\begin{aligned}\frac{dp_s}{dt} &= \frac{dt'}{dt} \frac{dp_{s'}}{dt'} = \varsigma \frac{\partial H}{\partial \varsigma} = -\varsigma \left(-\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}'_j \cdot \mathbf{p}'_j}{m_j \varsigma^3} + \frac{(3N+1)k_B T}{\varsigma} \right) \\ &= \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_j}{m_j} - (3N+1)k_B T\end{aligned}\quad (2.66d)$$

この連立一次微分方程式を解くことで原子系は十分大きな熱溜めと接触していることになり、統計力学的に温度が一定のいわゆる正準 (NVT) 集団を成す。

この方法が有名な能勢の方法で、たいていの動力学の教科書には記載されている。またこの方法はさらに拡張できて、熱溜めの変数に一つの自由度だけでなく分割した空間領域に対してそれぞれ独立した熱溜めを接触させたり、二重恒温槽など入れ子になったような熱溜めを当てることもできる。このとき運動方程式は

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.67a)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_i} - p_i \frac{p_{s_1}}{M_1} \quad (2.67b)$$

$$\dot{\varsigma}_1 = \frac{p_{s_1}}{M_1} \quad (2.67c)$$

$$p_{s_1} = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_j}{m_j} - (3N+1)k_B T - p_{s_1} \frac{p_{s_2}}{M_2} \quad (2.67d)$$

⋮

$$\dot{\varsigma}_k = \frac{p_{s_k}}{M_k} \quad (2.67e)$$

$$p_{s_k} = \left(\frac{p_{s_{k-1}}^2}{M_{k-1}} - k_B T \right) - p_{s_k} \frac{p_{s_{k+1}}}{M_{k+1}} \quad (2.67f)$$

⋮

$$p_{s_n} = \frac{p_{s_{n-1}}^2}{M_{n-1}} - k_B T \quad (2.67g)$$

ς_1 は分子系に接触させた熱溜め変数、それ以降は熱溜めに接触させた熱溜め変数で、このような温度制御形式を Hoover 形式という。

系の圧力とその制御 1: Andersen の方法

圧力はビリアル状態方程式として知られる式で表される。

$$P = \frac{N}{V} k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{q}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \right\rangle \quad (2.68)$$

ここで $\mathbf{q}_{ij} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$ 、 \mathbf{f}_{ij} は粒子 j が粒子 i に及ぼす力である。右辺第一項は粒子の運動による寄与、第二項は粒子間力に起因する項である。

系の圧力を一定に保つためには、容積が一定の容器ではなく重石を乗せたピストンのような蓋付の容器で容積を変化できるようにすればいい。圧力制御の Andersen の方法は、このような発想をもとに容器の蓋と重石を含めた拡張系全体について運動方程式を立てシミュレーションを行うものである。

ピストンの運動エネルギー K_V を次のように表せば

$$K_V = \frac{M\dot{V}^2}{2} \quad (2.69)$$

M はピストンの仮想的な質量であるが、次元は普通の質量とは異なる。また V は系の体積（具体的には周期境界条件の基本セルの体積）である。 V に関してピストンが持つポテンシャル U_V は

$$U_V = PV \quad (2.70)$$

となり、 P は設定圧力である。自由度を体積に与えているため、このピストンはすべての座標軸方向に同じ割合で伸縮する特殊なものという描像になっている。

粒子の位置が体積変化に影響されないように

$$\mathbf{q}'_i = \frac{\mathbf{q}_i}{V^{1/3}} \quad (2.71)$$

というように変数変換をしておく。すると全系の Hamiltonian は

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{p}'_i}{2m_i V^{2/3}} + U + \frac{p'_v{}^2}{2M_v} + PV \quad (2.72)$$

と求められる。ここで U は原子系のポテンシャルエネルギー、 p_v はピストンの運動量である。 \mathbf{p}'_i は粒子 i のスケールされた運動量であり、

$$\mathbf{p}'_i = V^{1/2} \mathbf{p}_i \quad (2.73)$$

により変換できるものとする。Hamiltonian から運動方程式を立てると

$$\frac{d\mathbf{q}'_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}'_i} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i V^{2/3}} \quad (2.74a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}'_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}'_i} \quad (2.74b)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_v} = \frac{p'_v}{M_v} \quad (2.74c)$$

$$\frac{dp_v}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial V} = \frac{1}{3V} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}'_j \cdot \mathbf{p}'_j}{m_j V^{2/3}} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}'_i} \cdot \mathbf{q}'_i \right) - P \quad (2.74d)$$

これらを実座標に再変換すると

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{q}_i}{3V} \frac{dV}{dt} \quad (2.75)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\mathbf{p}_i}{3V} \frac{dV}{dt} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (2.76)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{p_v}{M_v} \quad (2.77)$$

$$\frac{dp_v}{dt} = \frac{1}{3V} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_j}{m_j} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_j} \cdot \mathbf{q}_j \right) - P \quad (2.78)$$

となり、これが対象とする原子系の運動方程式となる。

ところで、運動方程式を実座標へ再変換するときのように位置の座標変換式の両辺を時間で微分するとその右辺は

$$\frac{\mathbf{p}_i}{V^{1/3}} - \frac{\mathbf{q}_i}{3V^{4/3}} \frac{dV}{dt} \quad (2.79)$$

となる。これを \mathbf{p}'_i にそのまま用いると拡張系の Hamiltonian に $\sum \mathbf{q}_i \dot{V}$ に関する項が現れる。一方で拡張系への統計力学的考察からはこの項は Hamiltonian に含まれない。そこで Andersen は第二項を無視した Hamiltonian に基づく系について検討することとしている。

系の圧力とその制御 2:Parrinello-Rahman の方法

Parrinello-Rahman の方法は Andersen の方法をより一般的にしたものと言える。Andersen の方法では各座標軸方向に同じ割合で伸縮する特殊なピストンを用いるような描像であったものを、自由度の数を増やしセルを平行六面体として各方向に独立に伸縮できるように改良した。まず系の三辺のベクトルを $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ とし、次の行列 \hat{h}

$$\hat{h} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^T \\ \mathbf{b}^T \\ \mathbf{c}^T \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

を用いて

$$\mathbf{q}_i = \hat{h} \mathbf{q}'_i \quad (2.81)$$

と座標変換をする。Hamiltonian は

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{2m_i} + U + \frac{M_v}{2} \text{tr}(\dot{\hat{h}}^T \dot{\hat{h}}) + PV \quad (2.82)$$

である。ここで \mathbf{q}'_i と h の正準共役な運動量 \mathbf{p}'_i と p_h は

$$\mathbf{p}'_i = m_i \hat{h}^T \dot{\hat{h}} \mathbf{q}'_i \quad (2.83)$$

$$\mathbf{p}_h = M_v \dot{\hat{h}} \quad (2.84)$$

となる。これを用いて運動方程式を立てると次のようになる。

$$\frac{d\mathbf{q}'_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}'_i} = \frac{1}{m_i} \hat{G}^{-1} \mathbf{p}'_i \quad (2.85a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}'_i} = \sum_{j=1, j \neq k}^N \frac{\partial u_{jk}}{\partial q_{jk}} \frac{\hat{G} \mathbf{q}'_{jk}}{|\hat{h} \mathbf{q}'_{jk}|} \quad (2.85b)$$

$$\frac{d\hat{h}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_h} = \frac{\mathbf{p}_h}{M_v} \quad (2.85c)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}_h}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \hat{h}} = & -\sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \{(\hat{h}^T)^{-1} \mathbf{p}'_j\} \otimes \{(\hat{h}^T)^{-1} \mathbf{p}'_j\} (\hat{h}^T)^{-1} \\ & - \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{\partial u_{jk}}{\partial q_{jk}} \frac{(\mathbf{q}'_{jk})}{|\hat{h} \mathbf{q}'_{jk}|} \otimes \mathbf{q}'_{jk} - PV(\hat{h}^T)^{-1} \end{aligned} \quad (2.85d)$$

ただし

$$\hat{G} = \hat{h}^T \hat{h} \quad (2.86)$$

である。また、 $\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$ はベクトルの二項積あるいは直積と呼ばれる演算で

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}, \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} \quad \text{のとき} \quad \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_x b_x & a_x b_y & a_x b_z \\ a_y b_x & a_y b_y & a_y b_z \\ a_z b_x & a_z b_y & a_z b_z \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

である。現実系に変換すると

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{q}_h \hat{h}^{-1} \mathbf{q}_i}{M_v} \quad (2.88a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \sum_{j=1, j \neq k}^N \frac{\partial u_{kj}}{\partial q_{kj}} \frac{\mathbf{q}_{kj}}{q_{kj}} - \frac{(\hat{h}^T)^{-1} \mathbf{p}_h^T \mathbf{p}_i}{M_v} \quad (2.88b)$$

$$\frac{d\hat{h}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_h}{M_v} \quad (2.88c)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_h}{dt} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} (\mathbf{p}'_j \otimes \mathbf{p}'_j) (\hat{h}^T)^{-1} - \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{\partial u_{jk}}{\partial q_{jk}} \frac{(\mathbf{q}'_{jk})}{q'_{jk}} \otimes \mathbf{q}'_{jk} (\hat{h}^T)^{-1} - PV(\hat{h}^T)^{-1} \quad (2.88d)$$

が得られる。

相変態のようにセル形状が変化する場合や界面を含む系のように圧力が一定でも当局的な形状変化が期待できない場合でも圧力制御下でのシミュレーションができることがこの方法の大きな利点である。

温度と圧力の同時制御：定温定圧統計集団

温度と圧力を同時に制御し、定温定圧 (NPT) 集団をシミュレーションする場合には、これまでに述べたそれぞれの制御法を組み合わせることで運動方程式を立てればよい。両者を組み合わせた Hamiltonian

から運動方程式の導出を考える方法もあるが、能勢法と Parrinello-Rahman の方法はどちらも拡張系の方法であり相性がよく、次のように単純に両者の方程式を組み合わせても良好に制御できる。

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{q}_h \hat{h}^{-1} \mathbf{q}_i}{M_v} \quad (2.89a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \sum_{j=1, j \neq k}^N \frac{\partial u_{jk}}{\partial q_{jk}} \frac{\mathbf{q}_{jk}}{q_{jk}} - \mathbf{p}_i \frac{p_s}{M_s} - \frac{(\hat{h}^T)^{-1} \mathbf{p}_h^T \mathbf{p}_i}{M_v} \quad (2.89b)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \zeta \frac{p_s}{M_s} \quad (2.89c)$$

$$\frac{d\hat{h}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_h}{M_v} \quad (2.89d)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_j}{m_j} - (3N + 1)k_B T \quad (2.89e)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_h}{dt} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} (\mathbf{p}'_j \otimes \mathbf{p}'_j) (\hat{h}^T)^{-1} - \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{\partial u_{jk}}{\partial q'_{jk}} \frac{\mathbf{q}'_{jk}}{q'_{jk}} \{ \mathbf{q}'_{jk} \otimes \mathbf{q}'_{jk} \} (\hat{h}^T)^{-1} - PV (\hat{h}^T)^{-1} \quad (2.89f)$$

2.2.4 レプリカ交換分子動力学法

前節では MD シミュレーションで統計集団を発生させるための手法をいくつか見てきた。それらの手法を用いてシミュレーションを行うことで、原理的にはその統計集団における系の統計的性質を調べることができる。しかしながら、統計平均をとる際は得られた軌跡が位相空間の一部に偏っていないかに気を付けなければ正しい見積もりとはならない。実際に高分子などといった多自由度系では、通常の正準集団による MD ではエネルギーの局所安定点に系がとられるなどして偏ったサンプリングになってしまうことが多い¹¹¹。

そこでそういった困難を避けより効率よく状態を生成するべく、次のような多段階に拡張された手法が開発されている。

- マルチカノニカル MC/MD (McMC/MD) 法
- エントロピーサンプリング (ES) 法
- 焼き戻し (ST) 法
- レプリカ交換 (RE) 法

and etc.

これらの方法は拡張アンサンブル法¹¹¹や非物理的サンプリング法¹⁰⁹などと総称される手法である。

本研究では人工のランダムコイル高分子に対して MD シミュレーションを行っている。その際サンプリングの工夫として、レプリカ交換 MD 法を用いた。以下ではその方法について説明する。

レプリカ交換法 (RE 法) は焼き戻し法の改良版とされる方法で、もともとはモンテカルロ (MC) 法における手法として開発された。その起源は Swendsen と Wang によって 1986 年に著された Ising モデルスピングラスに関する論文¹¹²にまで遡るとされるが、当時用いられた方法は現在なじみあるものとは違い系の一部分の配置を交換するものであった。系の配置を完全に交換するタイプの方法は 1991 年に Geyer によって定式化された¹¹³。しかしその後 4 年ほどの間にいくつかのグループがおそらく独立に同様の手法を開発したがために RE 法には現在、多重マルコフ鎖法や parallel tempering など呼び名が複数存在する。RE 法という名はおそらく福島らによる 1996 年の論文¹¹⁴にさかのぼる。

RE 法の基本的なアイデアは以下の通りである。

体積 V で N 個の粒子からなる系の性質を調べたいとすると、RE 法ではこの系のレプリカ、つまり複製を M 個 (= 多数) 用意しそれらを異なる温度で一斉にシミュレーションを行う。この時それぞれのレプリカは典型的な正準集団を成すようにし、普通は互いに相互作用をしないものとする。そしてある一定の間隔をおいて、適当に選んだレプリカ二つの間で粒子の配置、あるいは温度を交換する。

一般に高温状態では位相空間の広い範囲をサンプルすることができる。対して低い温度では位相空間を密にサンプルする代わりに局所安定点にハマってしまいやすい。異なる温度でシミュレーションがされているレプリカの間で粒子配置を完全に交換してしまう操作は、低温で局所安定点に捕われていた系を高温にすることでそこからの脱出を促し、それによって効率のよいサンプリングを実現するものとなっている。このことに関するイメージを Fig.2.1 に模式的に示した。

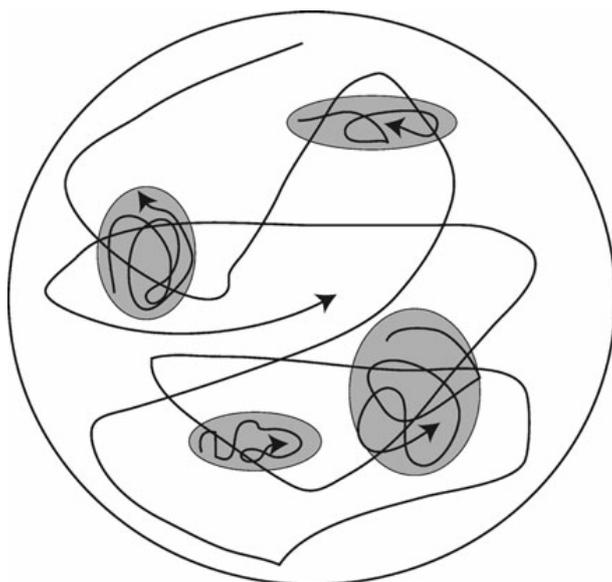


図 2.1 位相空間を動き回る系の模式図 (参考文献 113, Fig.1 より転載)

M 個のレプリカを同時並行でシミュレーションすることは一つのオリジナル系をシミュレーションするよりも M 倍の計算機コストがかかるかと思われる。RE 法は当初あまり広く使われはしなかったようだが、その理由の一つがこれだとされる¹¹³。しかし実際は正準シミュレーションで RE 法と同精度の結果を出そうとすると、RE 法の計算機コストの $1/M$ にはならない。それはやはり、温度一定の条件で系が局所安定点を脱出するまでにかかる平均的時間が長いということに起因している

レプリカ交換 MC 法

RE 法はもともと MC 法の分野において発展した手法である。そこでまず大本である REMC 法で説明する。今、対象とする系が体積 V で N 個の粒子からなる定積定温の正準集団を成すとする。この系のレプリカを M 個、そして互いに温度の異なる熱浴をそれと同数用意する。すべてのレプリカはシミュレーション中常にこの熱浴のいずれかと熱の授受を行うため、シミュレーションのステップそれぞれで温度とレプリカには 1 対 1 対応が成り立つ。そこでレプリカのインデックスを $i = 1, \dots, M$ 、熱浴のインデックスを $m = 1, \dots, M$ としてこれらの置換関係を以下のように書く。

$$\begin{cases} i = i(m) = [m] & m \text{ を変数と見た時} \\ m = m(i) = [i] & i \text{ を変数と見た時} \end{cases} \quad (2.90)$$

この関係は一方を単純な変数とした時にもう一方がその関数と見なせるということで、レプリカと熱浴どちらに沿って確率過程を見るのかを示すものである。

M 個のレプリカをひとまとめにしたものを新たな系とみなし、これをレプリカ拡張系と呼ぶ。拡張系の状態を、各レプリカの接する熱浴温度 $\beta_m (= 1/k_B T_m)$ とマイクロな粒子配置 $r^i (= r^{[m]} = r^{i(m)})$ を使って、 $R = \{\beta_1 r^{[1]}, \dots, \beta_M r^{[M]}\}$ で表すことにする。レプリカ同士は相互作用をしないので、状態 R の出現確率 (Markov 過程の極限分布) を与える重み因子 $W_{RE}(R)$ は各レプリカのマイクロ状態から計算される Boltzmann 因子の積として次式のように与えられる。

$$W_{RE}(R) \propto \exp \left\{ - \sum_{i=1}^M \beta_{[i]} U(r^i) \right\} = \exp \left\{ - \sum_{m=1}^M \beta_m U(r^{[m]}) \right\} \quad (2.91)$$

ここで U は各レプリカのポテンシャルエネルギーを表す。

接している熱浴の温度がそれぞれ T_m と T_n に対応する二つのレプリカがその粒子配置を交換する状態遷移を考える。

$$R = \{\dots, \beta_m r^{[m]}, \dots, \beta_n r^{[n]}, \dots\} \rightarrow R' = \{\dots, \beta_m r^{[n]}, \dots, \beta_n r^{[m]}, \dots\} \quad (2.92)$$

このような遷移を起こすことで温度 T_m で局所安定点に捕われていた構造がより高温である T_n になってそこから抜け出し、また温度 T_n で発見された構造が T_m の時系列に新たに導入される。拡張

系が状態 R から R' になる遷移が起こる確率を $P(R' | R)$ と書くことにする。この遷移確率が詳細釣り合いの原理

$$P(R' | R)W_{RE}(R) = P(R | R')W_{RE}(R') \quad (2.93)$$

を満たす様なものであるならば、拡張系はマルコフ鎖を形成し多数回の遷移の繰り返しの果てには式 2.91 に従う分布で状態がサンプリングされるはずである。すなわち、式 2.93 を変形すれば

$$\begin{aligned} \frac{P(R' | R)}{P(R | R')} &= \frac{W_{RE}(R')}{W_{RE}(R)} \\ &= \frac{\exp[-\beta_m U(r^{[n]})] \exp[-\beta_n U(r^{[m]})]}{\exp[-\beta_m U(r^{[m]})] \exp[-\beta_n U(r^{[n]})]} \\ &= \exp[\Delta_{mn}] \end{aligned} \quad (2.94a)$$

$$\Delta_{mn} = (\beta_m - \beta_n)[U(r^{[m]}) - U(r^{[n]})] \quad (2.94b)$$

であるから、一様乱数 ξ が

$$\xi \leq \min[1, \exp(\Delta_{mn})] \quad (2.95)$$

を満たすとき粒子配置の交換を行うようにすればよいと結論される。

具体的には、シミュレーションはまず熱浴の温度 T_m , ($T_1 < T_2 < \dots < T_M$) を与え次の過程 (a)、(b) を交互に繰り返すことで進行する。

- (a) すべてのレプリカについて短いシミュレーションを正準集団を成す通常 MC 法で独立に実施する。
- (b) 予め設定した時間間隔 Δt_{RE} ごとに、ランダムに選ばれたレプリカ $[m]$ と温度の隣接するレプリカ ($[m+1]$ か $[m-1]$) の間で、上述の確率に基づき配置を交換する。

遷移の起る確率は因子 $\exp(\Delta_{mn})$ によって決まるので、配置の交換が起こりやすいように $n = m \pm 1$ に選び、温度差 $\beta_m - \beta_n$ が小さくなるようにする。シミュレーション進行のイメージ図を Fig.2.2 を示した。

レプリカ交換 MD 法

REMD 法は基本的に REMC 法で行っていた通常の正準 MC 法を正準 MD 法で置き換えたものである。ただし MD を用いる場合は系の状態としてその粒子配置 r だけではなく、粒子の運動量 p も同時に考慮せねばならない。REMD 法はおそらく杉田と岡本によるもの¹¹⁵が最初であろうと思われるが、彼らは以下のような方法を提案している。

拡張系の状態を、REMC 法で考えた粒子の配置に各粒子の運動量を付け加えた各レプリカのミクロ状態 $x_m^{[m]} = x_m^{i(m)} \equiv (r^{i(m)}, p_m^{i(m)})$ を使って、 $X = \{x_1^{[1]}, \dots, x_M^{[M]}\}$ で表すことにしよう。そうす

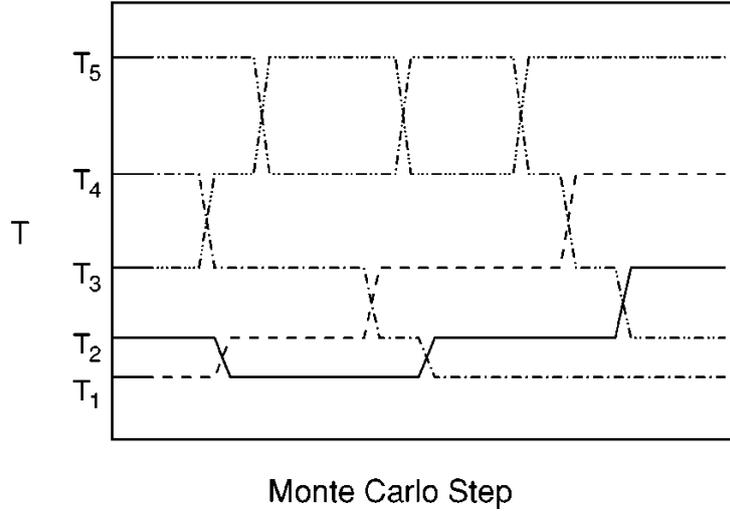


図 2.2 隣接温度にあるレプリカとの配置交換。交換試行が行われた後、次の交換試行までは一定温度の MC 法による状態の更新が行われる。(参考文献 113, Fig.2 より転載)

ると、状態 X の出現確率を与える重み因子は次式のようにになる。

$$W_{RE} = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^M \beta_{[i]} H(x_{[i]}^i) \right\} = \exp \left\{ - \sum_{m=1}^M \beta_m H(x_m^{[i]}) \right\} \quad (2.96)$$

ここで H は各レプリカのハミルトニアンを現す。接している熱浴の温度がそれぞれ T_m と T_n に対応する二つのレプリカがその粒子配置を交換する状態遷移

$$X = \{\dots, x_m^{[m]}, \dots, x_n^{[n]}, \dots\} \rightarrow X' = \{\dots, x_m^{[n]}, \dots, x_n^{[m]}, \dots\} \quad (2.97)$$

を考えるが、この遷移をもう少し詳しく書くと次のようになる。

$$\begin{cases} x_m^{[m]} \equiv (r^{[m]}, p_m^{[m]}) \rightarrow x_m^{[n]} \equiv (r^{[n]}, p_m^{[n]}) \\ x_n^{[n]} \equiv (r^{[n]}, p_n^{[n]}) \rightarrow x_n^{[m]} \equiv (r^{[m]}, p_n^{[m]}) \end{cases} \quad (2.98)$$

この時運動量について

$$\begin{cases} p_m^{[n]} = \sqrt{\frac{T_m}{T_n}} p_n^{[n]} \\ p_n^{[m]} = \sqrt{\frac{T_n}{T_m}} p_m^{[m]} \end{cases} \quad (2.99)$$

という一様ナリスケールを施すことになっている。状態遷移確率 $P(X' | X)$ について詳細釣合を考えると

$$P(X' | X)W_{RE}(X) = P(X | X')W_{RE}(X')$$

$$\begin{aligned} \frac{P(X' | X)}{P(X | X')} &= \exp \left\{ -\beta_m U(r^{[n]}) - \beta_m \frac{T_m}{T_n} K(p_n^{[n]}) - \beta_n U(r^{[m]}) - \beta_n \frac{T_n}{T_m} K(p_m^{[m]}) \right. \\ &\quad \left. + \beta_m U(r^{[m]}) + \beta_m K(p_m^{[m]}) + \beta_n U(r^{[n]}) + \beta_n K(p_n^{[n]}) \right\} \\ &= \exp(\Delta_{mn}) \end{aligned} \quad (2.100a)$$

$$\Delta_{mn} = (\beta_m - \beta_n)[U(r^{[m]}) - U(r^{[n]})] \quad (2.100b)$$

となり、REMC 法の時とまったく同じく一様乱数 ξ が

$$\xi \leq \min[1, \exp(\Delta_{mn})] \quad (2.101)$$

を満たすとき状態の交換を行うようにすればよい。

具体的手順はやはり REMC 法の時と同じく、まず熱浴の温度 T_m , ($T_1 < T_2 < \dots < T_M$) を与え次の過程 (a)、(b) を交互に繰り返す。

- (a) すべてのレプリカについて短いシミュレーションを正準集団を成す通常の MD 法で独立に実施する。
- (b) 予め設定した時間間隔 Δt_{RE} ごとに、ランダムに選ばれたレプリカ $[m]$ と温度の隣接するレプリカ ($[m+1]$ か $[m-1]$) の間で、上述の確率に基づき状態の交換 (式 2.97-2.99) を行う。

物理量の計算

シミュレーションが終わった後で得られた粒子配置データの集合を用いて物理量の期待値を計算できる。RE 法は基本的に正準集団の系に対して適応されるので、そこからわかる物理量も正準集団のときのものとなる。ある物理量 A の温度 T_m , ($m = 1, \dots, M$) における平均値は

$$\langle A \rangle_{T_m} = \frac{1}{N_{\text{sim}}} \sum_{t=1}^{N_{\text{sim}}} A(r^{[m]}(t)) \quad (2.102)$$

によって計算される。この時は必ず熱浴 m を固定して見たときの時系列で計算を行わなければならない。またこのように単純な算術平均の式が適用されるのはシミュレーションの最初に設定した M 個の熱浴温度に対してだけである。上記の式を使えば REMD 法の結果得られたトラジェクトリーから色々な物性を計算する事が可能だが、時間依存性に関する量だけは正しい見積もりとはならない。なぜならレプリカの交換という操作は「非物理的な」運動となるからである。REMD 法を用いた場合それは粒子の配置をサンプリングしただけであり本物の分子動力学シミュレーションをした事にはならない¹¹³。

温度の梯子

レプリカはいくつ用意すべきか。また各レプリカの温度はどのように設定すればいいか。これらはとても重要な問題である。一番高い温度はどのレプリカも局所安定構造に捕われない事が保障できるくらいに高くなくてはならない。そして隣り合うレプリカ同士の交換が起こりやすいよう温度幅を十

分近く取らなくてはならない。そのため注目する低温領域までカバーするためにはレプリカの個数をそれだけ多く用意する必要があるだろう。この事は各温度でのエネルギーヒストグラムが互いに重なりを持たなくてはならないと言い変える事もできる (Fig.2.3)。エネルギーの分布は系の粒子数 N

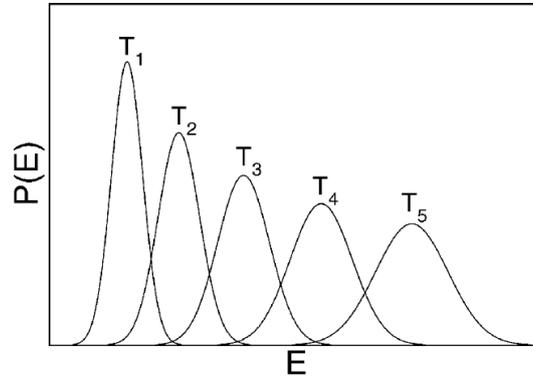


図 2.3 5つの異なる温度におけるエネルギー分布の模式図。隣接する温度における分布同士が重なっていれば配置交換が採択されやすい。(参考文献 113, Fig.3 より転載)

の増加とともに狭まるので、その事も考慮し採択率が系のサイズに依らないようにしなければならない。また、温度によって交換の採択率は一定にしなければならない。それぞれのレプリカがどの温度にあっても隣の温度のレプリカとの配置交換が同程度に起こる様にする事で、各レプリカは温度空間を酔歩するようになりサンプリングの効率も向上する。これらの要求を満たすべく、色々なグループによって様々な最適温度方法が提案されている。

福島らによる REMC 法での考察¹¹⁴では逆温度 $\beta_{m+1} = \beta_m + \delta$ と置き、式 2.94b で表わされる採択率の指数について

$$\Delta_{(m+1)m} = \delta(H(x_{m+1}^{[m+1]}) - H(x_m^{[m]})) \sim \delta^2 \frac{d}{d\beta} E \quad (2.103)$$

という近似を行っている。この近似はあるレプリカ $[m]$ の状態 $x_m^{[m]}$ は温度 T_m において実現されたものであるということから、その状態でのエネルギー $H(x_m^{[m]})$ をその温度における位相空間全体に亘る平均

$$E(\beta_m) = \int H(x_m^{[m]}) \exp(-\beta_m H(x_m^{[m]})) dx_m^{[m]} \quad (2.104)$$

によって置き換えさらに、 δ が小さいときの極限を取ることで以下の関係を得ている。

$$E(\beta_{m+1}) - E(\beta_m) = \delta \frac{E(\beta_{m+1}) - E(\beta_m)}{\delta} \sim \delta \frac{d}{d\beta} E \quad (2.105)$$

このときの E は熱力学でいう内部エネルギーであり、内部エネルギーは示量変数であるから系の粒子数 N に対して $E \sim O(N)$ というオーダーを持つ。したがって採択率が系のサイズに依らない、すなわち $\Delta \sim O(1)$ となるためには隣り合う熱浴の温度差 δ は $1/\sqrt{N}$ のオーダーの量である必要がある

ると結論される。言いかえれば、必要なレプリカあるいは熱浴の必要個数が $(T_M - T_1)/\delta$ より \sqrt{N} に比例して増える。

このことに関して、伊庭はより詳細な議論を次のように行っている¹¹⁶。式 2.94b において、レプリカ $[m]$ が状態 $r^{[m]}$ を取る確率の部分を

$$w_m(r^{[m]}) = w(r^{[m]}; \beta_m) = \exp[-\beta_m U(r^{[m]})] \quad (2.106)$$

と書くことにする。交換の採択率の対数 $\Delta_{m(m+1)}$ の統計平均を考えると

$$\begin{aligned} \langle \Delta_{m(m+1)} \rangle &= \int dr^{[m]} dr^{[m+1]} w_m(r^{[m]}) w_{m+1}(r^{[m+1]}) \ln \left(\frac{w_m(r^{[m+1]}) w_{m+1}(r^{[m]})}{w_m(r^{[m]}) w_{m+1}(r^{[m+1]})} \right) \\ &= - \left\{ \int dr w_m(r) \ln \frac{w_m(r)}{w_{m+1}(r)} + \int dr w_{m+1}(r) \ln \frac{w_{m+1}(r)}{w_m(r)} \right\} \end{aligned} \quad (2.107)$$

と変形される。この式で波括弧 $\{ \}$ の内は Kullback-Leibler 情報量の和 $D(w_m || w_{m+1}) + D(w_{m+1} || w_m)$ という形になっている。この情報量はこの場合 β の関数で、 $\delta_m = \beta_{m+1} - \beta_m$ が十分小さいとき近似的に次のように書ける。

$$\langle \Delta_{m(m+1)} \rangle \sim -I(\beta_m) \delta_m^2 \quad (2.108)$$

ここで $I(\beta_m)$ は

$$I(\beta_m) = - \left. \int dr w_m(r) \frac{\partial^2 \ln w_m(r)}{\partial \beta^2} \right|_{\beta=\beta_m} = \left\langle \frac{\partial^2 \ln w_m(r)}{\partial \beta^2} \right\rangle_{\beta=\beta_m} \quad (2.109)$$

で、統計学で Fisher 情報量と呼ばれる量である。また $\langle \dots \rangle_{\beta=\beta_m}$ は確率分布 $w_m(r)$ による平均を表す。確率分布に Boltzmann 因子を想定している今の場合では、Fisher 情報量 $I(\beta_m)$ は β_m に対するエネルギーの分散 $\sigma_E^2 = d\langle E \rangle_\beta / d\beta$ に等しく、これは定積比熱 $C_V = (\beta/N) \sigma_E^2$ によって置き換えられる。すなわち系の配置積分を $Z(\beta)$ とすると次のような関係にある。

$$I(\beta_m) = \left. \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} \right|_{\beta=\beta_m} = \sigma_E^2 = N \frac{C_V}{\beta_m^2} \quad (2.110)$$

従って δ_m が先の要求を満たす採択率を与えるようにするには、

$$I(\beta_m) \delta_m^2 = \text{const.} \quad (2.111)$$

であればいい。よって

$$\delta_m \propto \sqrt{I(\beta_m)^{-1}} = \sqrt{\sigma_E^{-2}} = \frac{\beta_m}{\sqrt{N C_V}} \quad (2.112)$$

となる。式 2.112 からは二つの重要なことが分かる。一つ目は上記の福島らによる考察と同様に定積比熱 C_V が一定の場合、必要なレプリカ数は系のサイズ N が増えるとそれに伴い温度間隔を \sqrt{N} に反比例して狭める必要がある、換言すれば必要なレプリカ数が \sqrt{N} に比例して増える。二つ目は σ_E^2 あるいは $I(\beta_m)$ が大きな値となる温度付近ではより多くのレプリカを用意しなければならないということである。

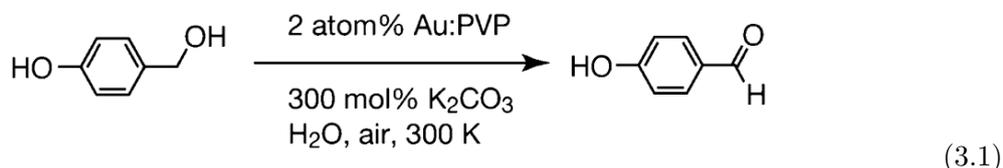
第3章

金ナノクラスターによる触媒反応機構

3.1 中性 Au₆ 上でのアルコールの空気酸化反応

3.1.1 緒言

poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) [PVP;(C₆H₉ON)_n] で安定化された Au NC (Au:PVP) は、水溶液中で劣化することなく、*p*-hydroxybenzyl alcohol (*p*-HBA) を選択的に対応するアルデヒドへ酸化することができる。



Au:PVP 触媒の特性に関する実験的研究⁵³や、奥村らによる理論的研究¹⁰³から、Au NC に吸着した PVP は、電子供与体として働くことが示され、Au NC 上で酸素分子を活性化するためには、Au NC が負電荷を持っていることが重要であるといわれる。したがって、Au NC と金属酸化物担体の組み合わせが、金触媒の活性発現にとって本質的であると考えられる。また、江原らによって Au₈⁻ や Au₂₀⁻ での空気酸化反応が理論的に調べられ^{117,118}、アニオン状態の Au NC での methanol の空気酸化反応機構が示された。一方で、中性の Au NC は不活性であると考えられるが、その空気酸化触媒活性は、いまだ理論的に詳細には調べられていない。中性の Au NC による *p*-HBA の空気酸化反応を確かめるため、中性 Au₆ クラスターモデル触媒に対して、理論計算を実施した。

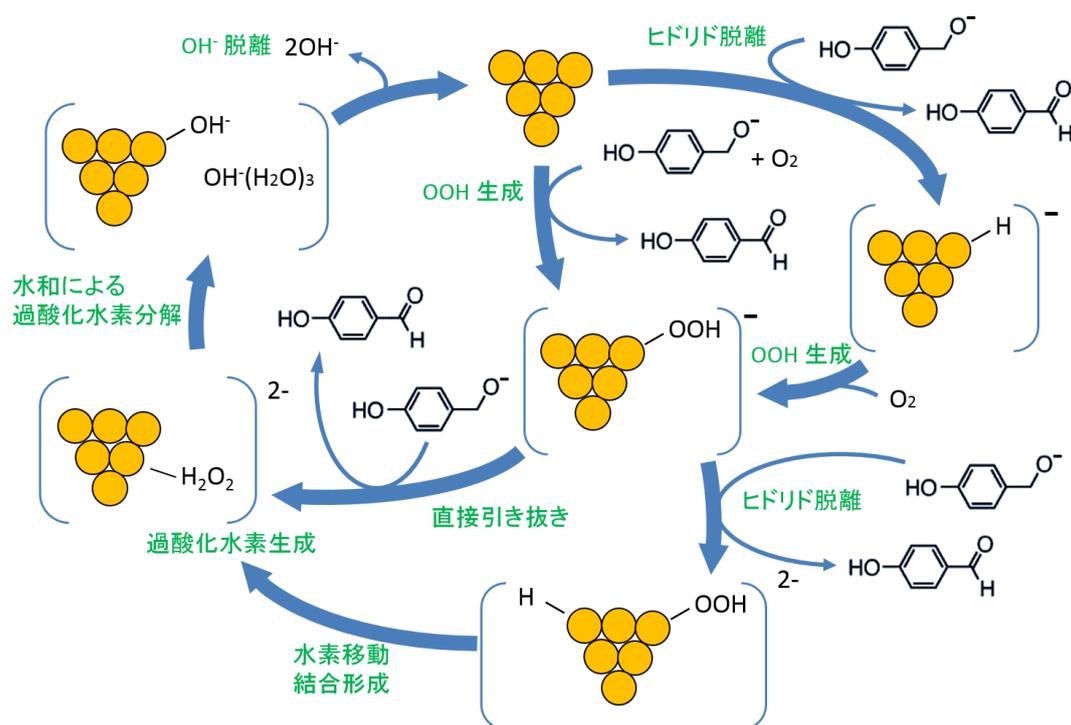


図 3.1 計算から提案された触媒の反応サイクル。

3.1.2 計算の詳細

Au NC による *p*-HBA の空気酸化の触媒作用を調べるため、Au₆ クラスターを、モデル系として選んだ。このクラスターは、頂点と辺にあたる原子を両方持つ、等方的で安定な最小のクラスターである。すべての計算で、交換相関汎関数に PBE0 を使ったハイブリッド DFT で実施した。相対論効果の一部を取り込んだ有効核ポテンシャル (ECP) と、ダブルゼータ型基底関数 (LANL2DZ) をすべての金原子に使い、水素、炭素、酸素には、6-31+G(d) 基底関数を用いた。モデル系の反応過程の構造では構造最適化を行い、遷移状態と局所安定状態の最適化構造には、振動数解析を実施した。また、全反応過程に対して、固有反応座標 (IRC) 経路計算を実行した。これらの計算は、GAUSSIAN09 プログラムパッケージ¹¹⁹を用いて行った。

3.1.3 結果と考察

計算の結果、図 3.1 のような反応サイクルを提案することができた。以下では各過程について一つずつ説明していく。

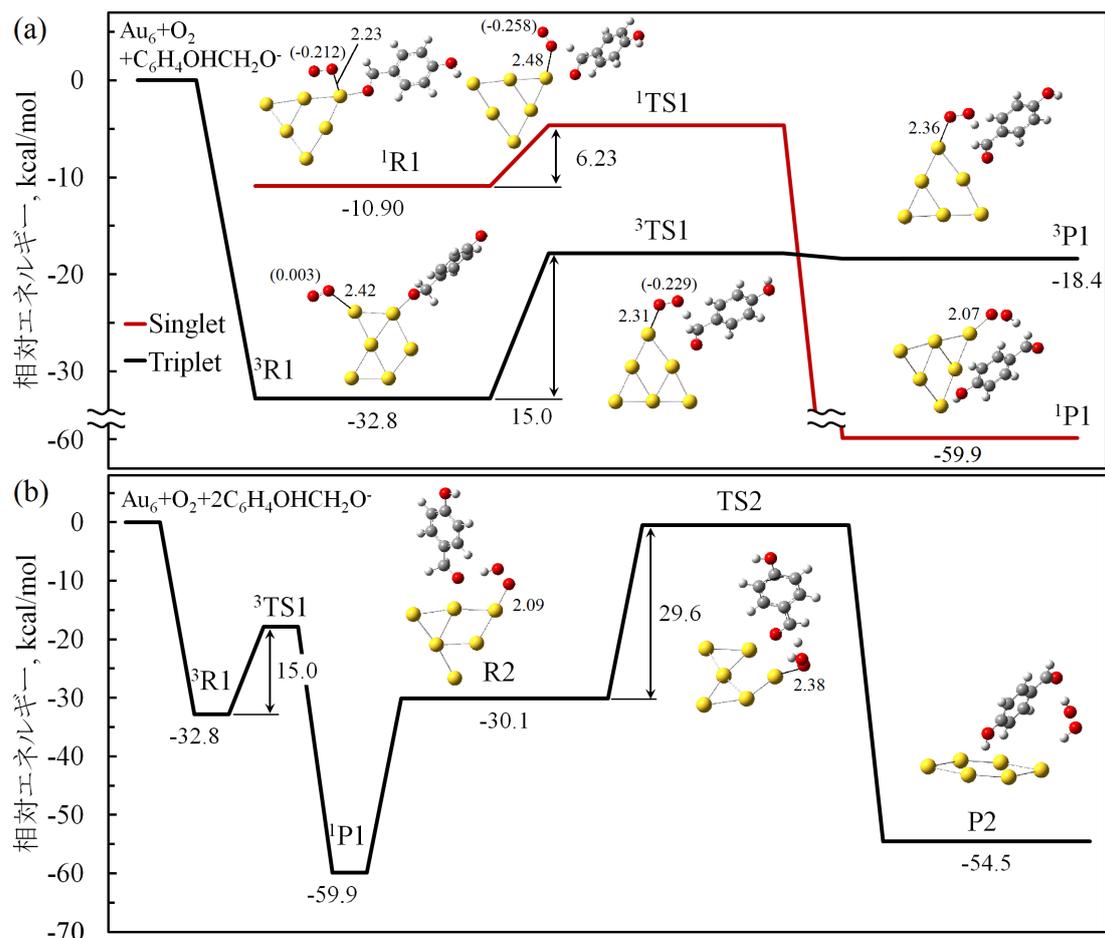


図 3.2 (a) 酸素分子による p -HBA からの水素引き抜きと HOO 生成過程に伴うエネルギー変化と各状態における最適化構造。(b) 酸素分子による p -HBA からの水素引き抜きを経由する p -hydroxybenzyl aldehyde 生成反応に沿ったエネルギー変化と最適化構造。縦軸は 298 K における ΔG を表している。また黄色、赤、白、灰色の球はそれぞれ Au、O、H、C 原子を表している。最適化構造には結合長 (Å 単位) と O_2 上の Mulliken 電荷の総和 (括弧内) も示した。

酸素分子による p -hydroxybenzyl alcohol からの水素引き抜きを経由する p -hydroxybenzyl aldehyde の生成

Au NC による p -HAB の空気酸化触媒作用で可能な一つの経路として、Au NC 上でのヒドロペルオキシド (OOH^-) 基の生成を確かめた。得られた反応経路と各状態の安定構造あるいは遷移状態の構造は、図 3.2(a) にまとめてある。この結果によれば、反応は脱プロトン化した p -HBA と O_2 が、 Au_6 クラスタに吸着するところから始まる (図 3.2(a) 3R1)。続いて、 p -HBA の 1 位の炭素に位置する C-H 結合の開裂が酸素分子による水素引き抜きによって起こる (図 3.2(a) 3TS1)。計算結果によればこの反応障壁は比較的 low、その値は 15.0 kcal/mol だった。結果として、ヒドロペルオキシド基

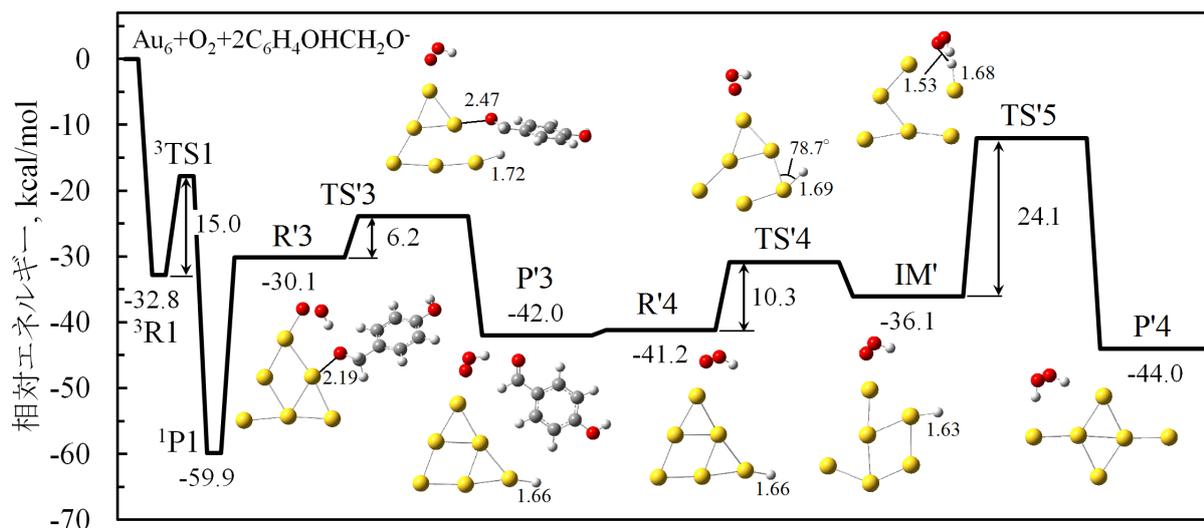


図 3.3 O_2 による *p*-hydroxybenzyl alcohol からの水素引抜とそれに続く hydride 脱離機構を経由する *p*-hydroxybenzyl aldehyde 生成に伴うエネルギー変化と各状態における最適化構造。縦軸は 298 K における ΔG を表している。また黄色、赤、白、灰色の球はそれぞれ Au、O、H、C 原子を表している。最適化構造には結合長 (Å 単位) と O_2 上の Mulliken 電荷の総和 (括弧内) も示した。

が Au_6 クラスタ上に生成した (図 3.2(a) $^3\text{P}1$)。最終的な生成物は一重項状態 (図 3.2(a) $^1\text{P}1$) のほうが三重項状態よりも安定であるが、遷移状態では三重項状態 (図 3.2(b) $^3\text{TS}1$) のほうが一重項状態 (図 3.2(e) $^1\text{TS}1$) よりもエネルギー的に安定である。したがって、この過程では一重項状態と三重項状態の系間交差 (ISC) が発生する。

Au_6 クラスタ上でヒドロペルオキシド基が生成した後は、二つ目の脱プロトン化した *p*-HBA が Au_6OOH^- クラスタに吸着する (図 3.2(b) R2)。そして、一つ目の時と同じように *p*-HBA の 1 位の炭素に結合している水素が、OOH 基によって引抜かれる (図 3.2(b)TS2)。この反応の活性化エネルギーは、29.6 kcal/mol だった。OOH 生成の活性化エネルギーは 15.0 kcal/mol だったから、この段階での水素引抜が全体の律速段階であると考えられる。全体の反応経路とそれに関連する構造を、図 3.2(b) まとめてある。最終的に、*p*-hydroxybenzyl aldehyde と過酸化水素が生成され、 Au_6 クラスタは -2 の電荷を帯びることになる (図 3.2(b)P2)。

O_2 による *p*-hydroxybenzyl alcohol からの水素引抜とそれに続く Au_6 クラスタ上での *p*-hydroxybenzyl alcohol からの hydride 脱離機構を経由する *p*-hydroxybenzyl aldehyde の生成

この節では hydride 脱離反応の可能性を確かめる。この機構は *p*-hydroxybenzyl aldehyde が生成可能な、先とは異なる機構である。この節で調べた反応経路は 3 段階で進行する。*p*-HBA からの O_2

による水素引抜、*p*-HBA からの hydride 脱離、H₂O₂ の生成の 3 段階である。*p*-HBA からの O₂ による水素引抜段階は、先の節で説明した機構に含まれている。そのため、図 3.3 に示した反応経路の初期段階は、前節のものと同じである。つまり、図 3.3 における ³R1、³TS1、¹P1 は、図 3.2(a) における ³R1、³TS1、¹P1 の構造とそれぞれ同じである。

その次の段階では *p*-HBA の 1 位の炭素に結合している水素が hydride として脱離して、Au₆OOH⁻ クラスタへと移動する。それらの結果は図 3.3 にまとめた。それによれば、この段階は 6.2 kcal/mol の高さの活性化障壁を超えて進行し、図 3.3 P'3 に示したように、HOOAu₆H⁻² クラスタを生成する。この活性化障壁は、*p*-HBA の O₂ による水素引抜のものよりも相対的に低い。次の段階では H₂O₂ が Au₆ クラスタ上に生成する。この段階は 2 つの遷移状態を経て進行する。一つ目は Au₆ クラスタの頂点サイトから辺サイトへ水素が移動する過程であり (図 3.3 TS'4)、二つ目は H と HOO 基が Au₆ 上で結合し H₂O₂ が生成する過程 (図 3.3 TS'5) である。それらの素反応の活性化障壁は、それぞれ 10.3、24.1 kcal/mol だった。このことから Au₆ クラスタ上での hydride 脱離機構も室温で起こりうる反応であることが分かる。この活性化障壁は、前節で説明した H₂O₂ 生成の障壁よりも若干小さい。また、過酸化水素の生成段階がこの機構でも律速となることが分かった。加えて、hydride 脱離もまた Au₆ 上での *p*-hydroxybenzyl aldehyde 生成の可能な反応機構であると結論できる。

hydride 脱離機構での *p*-hydroxybenzyl aldehyde 生成

この節では *p*-HBA からの hydride 脱離、O₂ と H⁻ によるヒドロペルオキシド基の生成、そして H₂O₂ 生成という、3 段階機構で進行する反応経路を調べた。得られたエネルギー変化と構造を図 3.4 にまとめた。なお、図 3.4 中の R'3、TS'3、P'3、R'3、TS'4、IM'、TS'5、P'4 の構造は、それぞれ図 3.3 の R'3、TS'3、P'3、R'3、TS'4、IM'、TS'5、P'4 と同じである。Au₆ 上での *p*-HBA からの hydride 脱離機構に対する計算の結果、反応の初期段階 (図 3.4 の TS'1) の活性化障壁は 9.0 kcal/mol であるとわかった。この値は、前節で調べた hydride 脱離 (図 3.3TS'3) の活性化障壁である 6.2 kcal/mol よりも若干大きい。次にヒドロペルオキシド基の生成を確かめた。計算の結果から、Eley-Rideal(ER) 機構がこの反応経路において Au₆ モデルクラスタ上で OOH が生成する妥当な機構であろうと考えられる (図 3.4 ³R'2、³TS'2、³P'2、¹P'2)。対して、Au₆-H への O₂ の安定な吸着状態は存在しない。この過程の活性化障壁は 12.1 kcal/mol だった。HOO 上の総スピンのほぼ 1 であることから、HOO ラジカルが存在していることがわかる。HOO ラジカルが生成した後は ISC を伴って Au₆⁻ と OOH の再結合が起こるものと考えられる。最終的に、HOOAu₆⁻ クラスタ (図 3.4 の ¹P'2) が残る。OOH の生成過程の後には、先と同様の機構で二つ目の *p*-HBA から hydride が

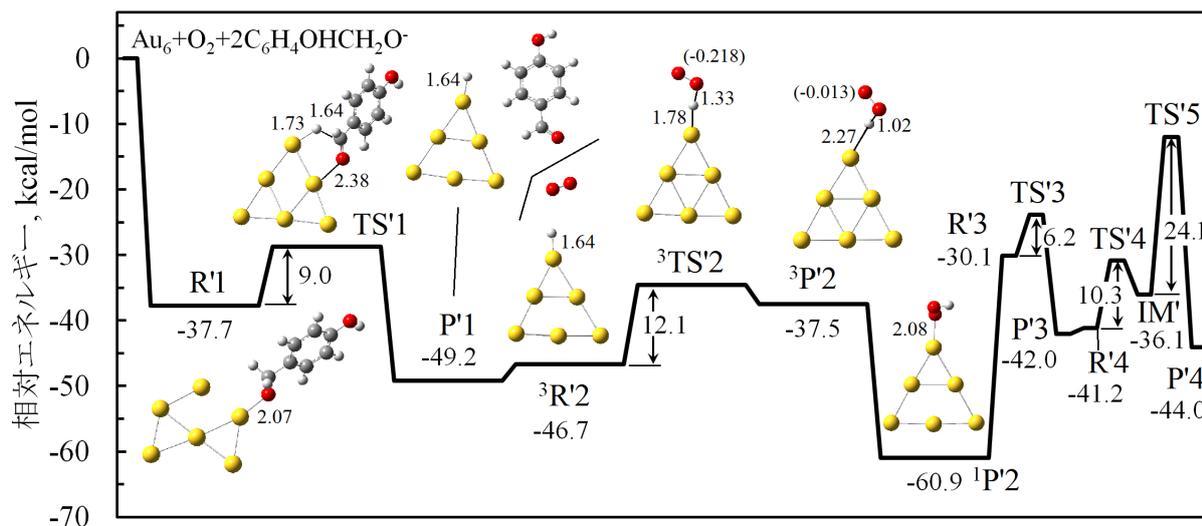


図 3.4 *p*-hydroxybenzyl alcohol からの hydride 脱離機構のみによる *p*-hydroxybenzyl aldehyde 生成に伴うエネルギー変化と各状態における最適化構造。縦軸は 298 K における ΔG を表している。また黄色、赤、白、灰色の球はそれぞれ Au、O、H、C 原子を表している。最適化構造には結合長 (Å 単位) と O₂ 上の Mulliken 電荷の総和 (括弧内) も示した。

脱離し、Au₆ クラスタ上で H₂O₂ が生成する。この過程は、前節で調べた反応経路の後半と同じである。これらの計算から、過酸化水素生成過程が、この経路全体で最も高い活性化障壁を持ち、律速段階となることが分かった。

Au₆ クラスタ上での過酸化水素分解

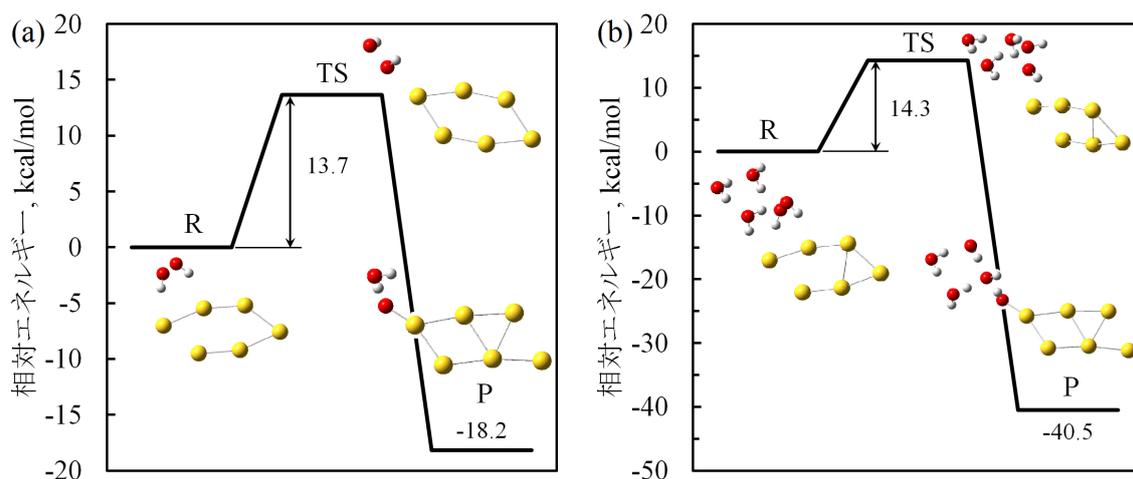


図 3.5 (a) 図 3.2 P2 の Au₆⁻² クラスタ上での H₂O₂ 分解反応と (b) それに 3 つの水分子を追加した時の H₂O₂ 分解反応のエネルギー変化と最適化構造。縦軸は 298 K での ΔG を表している。

表 3.1 Au₆ クラスタに対する OH⁻ の吸着エネルギー

Model	$R(\text{Au-O}), \text{\AA}$	$E_{\text{ads}}^{\text{a)}$ kcal/mol
Au ₆ OH ⁻	2.02	53.3
Au ₆ OH ⁻ -3H ₂ O	2.06	16.2
Au ₆ OH ⁻ -3H ₂ O (pcm)	2.09	-0.1

$$\text{a) } E_{\text{ads}} = E(\text{Au}_6\text{OH}^-) + E(\text{OH}^- - 3\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Au}_6\text{-OH} + 3\text{H}_2\text{O}) \text{ in } \Delta G(298.15\text{K}).$$

表 3.2 もう一方の Au₆ クラスタに対する OH⁻ の吸着エネルギー^{a)}.

Model	$R(\text{Au-O}), \text{\AA}$	$E_{\text{ads}}^{\text{b)}$ kcal/mol
Au ₆ OH ⁻	2.02	58.3
Au ₆ OH ⁻ -3H ₂ O	2.06	23.6
Au ₆ OH ⁻ -3H ₂ O (pcm)	2.09	1.9

a) 図 3.6(c) と (d) に示した構造。

$$\text{b) } E_{\text{ads}} = E(\text{Au}_6\text{OH}^-) + E(\text{OH}^- - 3\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Au}_6\text{-OH} + 3\text{H}_2\text{O}) \text{ in } \Delta G(298.15\text{K}).$$

図 3.2 P2 と図 3.3 P'4 に示したように、Au₆²⁻ クラスタの構造は異なる二つが得られている。しかし、どちらの反応経路でも H₂O₂ と Au₆²⁻ クラスタが最終的に生成した。そこで最後に、Au₆ クラスタ上での H₂O₂ の分解を調べた。図 3.5(a) に示したように、図 3.2 P2 の Au₆²⁻ クラスタは H₂O₂ を水と 2 価の酸素アニオンに分解する。この結果はおそらく、Au₆ 上での *p*-HBA の空気酸化の触媒サイクルを完成させることは困難であるということを示している。そのため、3 つの水分子を H₂O₂-Au₆²⁻ クラスタに追加し、液相での周囲の水分子による水和効果を取り込むことにした。水和された H₂O₂ は、OH⁻ と Au₆-OH⁻ に分解される。そして、その活性化障壁は、図 3.5(a) にある H₂O 分解の障壁と比べ、さほど変わってはいない (図 3.5(b))。次に、Au₆ クラスタからの OH⁻ の脱離を調べた。計算の結果は、表 3.1 にまとめられている。それによれば、OH⁻ の Au₆ クラスタへの吸着エネルギーは、53.3 kcal/mol ある。これは、Au₆ クラスタから OH⁻ を直接脱離させることは困難であるということを示す結果である。そのため、Au₆ クラスタからの OH⁻ の脱離に対しても、水和効果を確認した。計算結果から、水和効果は、Au₆ クラスタからの OH⁻ の脱離を促進することがわかった。また、連続体溶媒モデル (PCM) も Au₆OH⁻-3H₂O モデル系に対して適用したところ、OH⁻ の Au₆ クラスタへの吸着エネルギーは、-0.1 kcal/mol となり、容易に脱離することが示唆された。もう一方の反応経路で、我々は異なる構造の Au₆²⁻ クラスタを得ている。その構造 (図 3.3 P'4) でも、H₂O₂ の分解を調べた。得られた結果は、表 3.2 と図 3.6 にまとめられている。この Au₆ クラスタでの H₂O₂ の分解と OH⁻ 脱離は、上述の Au₆ クラスタでのそれと同じ傾向を示した。加えて、OH⁻ が脱離したのちの Au₆ は、本来の中性 Au₆ と同じ構造になった。このことから、標準状態液相で、OH⁻ は、Au₆ クラスタから容易に脱離し、触媒サイクルが完成すると結論できる。

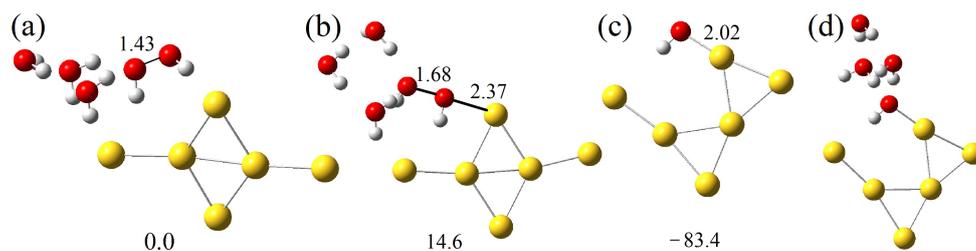


図 3.6 水和水を追加した Au_6^{2-} クラスタ上での H_2O_2 分解反応中の最適化構造。(a) $[\text{H}_2\text{O}_2\text{-}3\text{H}_2\text{O-Au}_6]^{2-}$ の安定構造。(b) $[\text{H}_2\text{O}_2\text{-}3\text{H}_2\text{O-Au}_6]^{2-}$ の遷移状態。(c) $[\text{HOAu}_6]^-$ の安定構造。(d) $[\text{HO-}3\text{H}_2\text{O-Au}_6]^-$ の安定構造。結合長 (Å 単位) と相対エネルギー (298 K における $\Delta G[\text{kcal/mol}]$) も同時に表示した。

Au_6 クラスタの特性評価および Au_6 クラスタ上での *p*-hydroxybenzyl alcohol の空気酸化反応機構

中性の Au_6 クラスタは、酸素分子を活性化する能力を持たないが、 Au_6 クラスタに脱プロトン化した *p*-HBA や hydride が共吸着することで、酸素分子は活性化されうる。これはそれらアニオン吸着種からの電子供与による。先行研究から、高分子保護 Au NC 触媒においては、PVP やその他の保護高分子が、Au NC の凝集抑制剤としてだけでなく、Au NC への電子供与体としても機能していることが示唆されている。これらの結果から、保護高分子だけではなく本節で議論したアニオン吸着種も、Au NC への電子供与体として重要な役割を担うことが分かった。

3.1.4 結論

本研究では、3つの可能な反応経路を、理論的に調べた。それらは、図 3.2 と 3.3、3.4 にまとめられている。計算の結果から、酸素分子による *p*-HBA からの水素引抜と、*p*-HBA からの hydride 脱離は、どちらも通常の条件下で妥当な反応であることが分かった。どの機構の反応でも開始段階は容易に進行する。しかし、3つのどの反応経路でも、過酸化水素の生成段階が、それ以前の反応段階よりも大きな活性化障壁を持つ。したがって、 H_2O_2 の生成は、これらの反応の律速段階である。また、hydride 脱離機構での過酸化水素生成過程のほうが、 O_2 による *p*-HBA からの水素引抜による過酸化水素生成過程よりも、活性化障壁が低い。そのため、*p*-HBA からの hydride 脱離を経由した過酸化水素生成を含む反応経路が、主たる反応経路となっているだろうと考えられる。またどの反応経路でも、過酸化水素生成段階では Au_6^{2-} クラスタが発生しており、それが過酸化水素を2つの OH^- に分解する。最終的に、中性の Au_6 が OH^- が脱離した後に再生成され、触媒サイクルが完成する。クラスタ上で過酸化水素が OH^- に分解する際に、過酸化水素が水和されていることが重要

であるということも、計算結果から示唆された。

3.2 中性 Au₆ クラスタ上での allyl alcohol の異性化

3.2.1 緒言

allyl alcohol の対応する飽和カルボニル化合物への転換は、工業プロセスにおいて重要な反応のひとつである^{120,121}。この反応は、伝統的に 2 段階の逐次的な酸化と還元によって行われているが、物質収支の観点からすると、allyl alcohol の異性化は、1 段階での転換が可能な反応である。そのため、これを実現するために、Ru や Rh を含む様々な触媒が開発された¹²⁰⁻¹³⁰。また、この反応は、触媒を用いて allyl ester を不可逆的に加水分解することによっても可能である¹²²。これには不均一触媒の報告例がある¹³¹⁻¹³⁶。この方法では H₂ を用いるのが一般的であるが、過剰な H₂ の存在は、C=C 結合の水素付加を促進し、飽和アルコールを生成してしまう。

最近では、アルコールを脱水素化してアルデヒドにする反応が、O₂ の不在条件下で Au NC 触媒を用いることによっても実現された¹³⁷⁻¹³⁹。Au 触媒上での水素借用 (hydrogen-borrowing) 戦略を用いた One-pot 反応は、最初アルコール脱水素化によって、次段階の還元を用いる水素原子を工面する方法だが、こういったアプローチも近年なされている¹⁴⁰⁻¹⁴³。徳永らは、*trans*-2-octen-1-ol の Au NC 触媒による異性化に、この戦略を適用した¹⁴⁴。その触媒反応はよい活性を示してはいるものの、Au NC 触媒の触媒反応機構の詳細は明確には解明されていない。そこで、孤立状態の Au クラスタによる *trans*-2-hexen-1-ol の hexanal への異性化反応機構を理論的に調べた。

3.2.2 計算方法

allyl alcohol の異性化反応を調べるために、Au₆ クラスタを Au NC 触媒のモデル系として使った。このクラスタは頂点と辺にあたる原子を両方持つ、等方的で安定な最小のクラスタである。また、計算負荷を低減するために、*trans*-2-hexen-1-ol をモデル基質として用いた。すべての計算は、交換相関汎関数に B3LYP を使ったハイブリッド DFT で行った。相対論効果を一部取り込んだ有効核ポテンシャル (ECP) とダブルゼータ基底関数 (SSD) をすべての金原子に使い、水素、炭素、酸素には 6-31+G(d) 基底関数を用いた。モデル系の反応過程の構造には構造最適化を行い、遷移状態と局所安定状態の最適化構造には、振動数解析を実施した。また、全反応過程に対して、固有反応座標 (IRC) 経路計算を実行した。これらの計算は、GAUSSIAN09 プログラムパッケージ¹¹⁹を用いて行った。

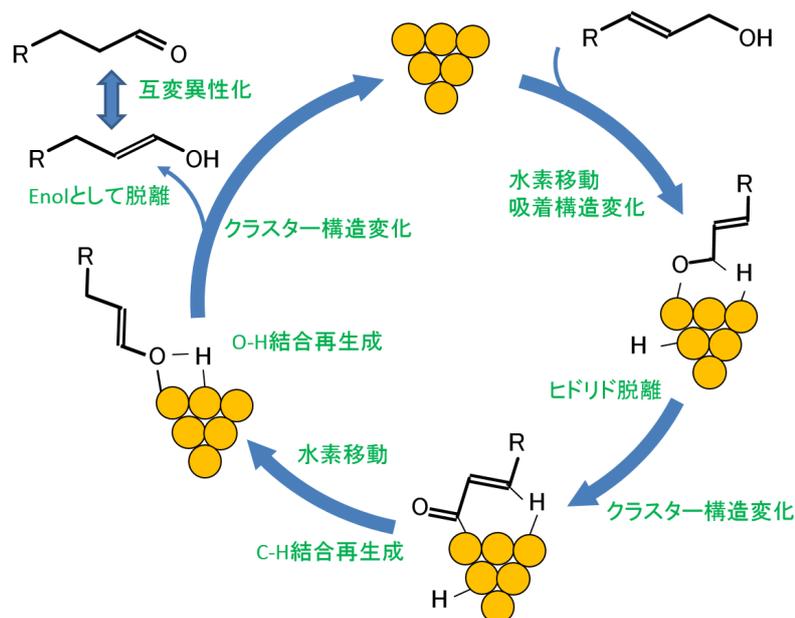


図 3.7 計算から提案された触媒の反応サイクル。

3.2.3 結果と考察

計算の結果、図 3.7 のような反応サイクルを提案することができた。以下では各過程について一つずつ説明していく。

まず初めに、 Au_6 と *trans*-2-hexen-1-ol との相互作用を調べた。最適化構造は、図 3.8 IM1 のようになった。図から分かるように、基質は Au_6 クラスターの頂点サイトに吸着した。吸着エネルギーは、5.78 kcal/mol だった。*trans*-2-hexen-1-ol の異性化の初めの段階は、基質 OH 基の脱水素化である。この生成物の最適化構造とエネルギー変化は、図 3.8 にまとめてある (IM1 から IM2 まで)。計算の結果から、この素反応の活性化障壁は 52.3 kcal/mol であり、分離した H と残りの基質は、頂点 Au 原子を挟んで隣接する架橋サイトに吸着した。次に、モデルクラスター上で水素の移動が起こった。計算結果は、図 3.8 にまとめた (IM2 から IM3 まで)。この過程の活性化障壁は 43.0 kcal/mol であり、 Au_6 の構造が大きく変化した。

3 番目の過程では、残りの基質の Au_6 上での吸着構造が変化し、二つ目の水素引抜が確認できた。その結果は、図 3.9 にまとめた。基質の吸着構造が、Au-O-Au の架橋型から Au-O と Au-H の 2 サイト型吸着に変化した (IM3 から IM4 まで)。この過程の活性化エネルギーは、12.2 kcal/mol だった。それに引き続いて、図 3.9 の後半 (IM4 から IM5) に示したように、基質の 1 位の C 原子の水素が、非常に小さな活性化障壁で引き抜かれた。

その後、 Au_6 クラスターの構造変化があった。最適化構造とエネルギー変化は、図 3.10 に示した

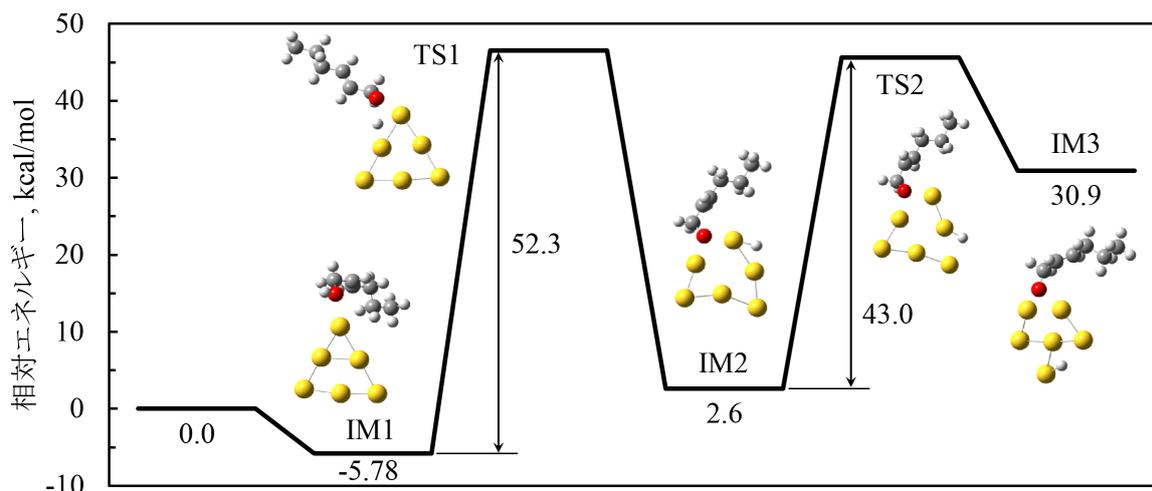


図 3.8 IM1 から IM3 までの遷移に伴うエネルギー変化と各状態での最適化構造。エネルギーの値は、全エネルギーとゼロ点エネルギーの和を用いた。

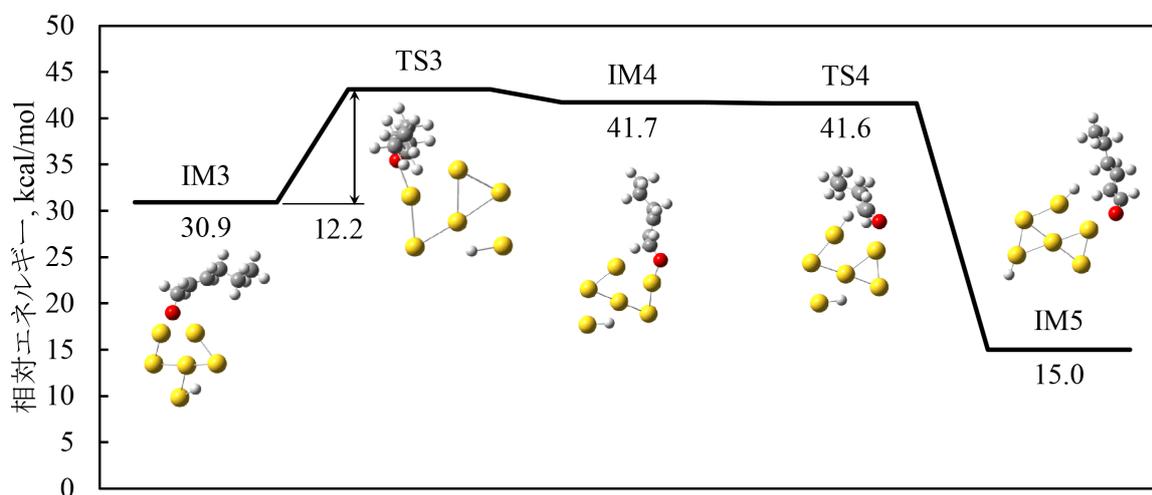


図 3.9 IM3 から IM5 までの遷移に伴うエネルギー変化と各状態での最適化構造。エネルギーの値は、全エネルギーとゼロ点エネルギーの和を用いた。

とおりである (IM5 から IM6 まで)。この過程の活性化エネルギーは小さい。これに続いて、水素と基質の再結合が進行した。図 3.10 に最適化構造とエネルギー変化をまとめてある (IM6 から IM8)。水素と基質の再結合の際には、水素は基質の 3 位の C 原子と結合した。その活性化障壁は、15.5 kcal/mol だった。水素の移動に伴い、ここでも Au₆ クラスタの大幅な構造変化が見られた。それによって、比較的安定な中間状態が得られた (IM8)。

異性化の最終段階として、水素移動過程と二回目の水素再結合過程が見られた。それに関する構造とエネルギー変化は、図 3.11 にまとめた。この水素移動過程における初期段階の活性化障壁は、33.0 kcal/mol だった。この値は、以降の過程の中では最も大きい、異性化反応全体の中では、最

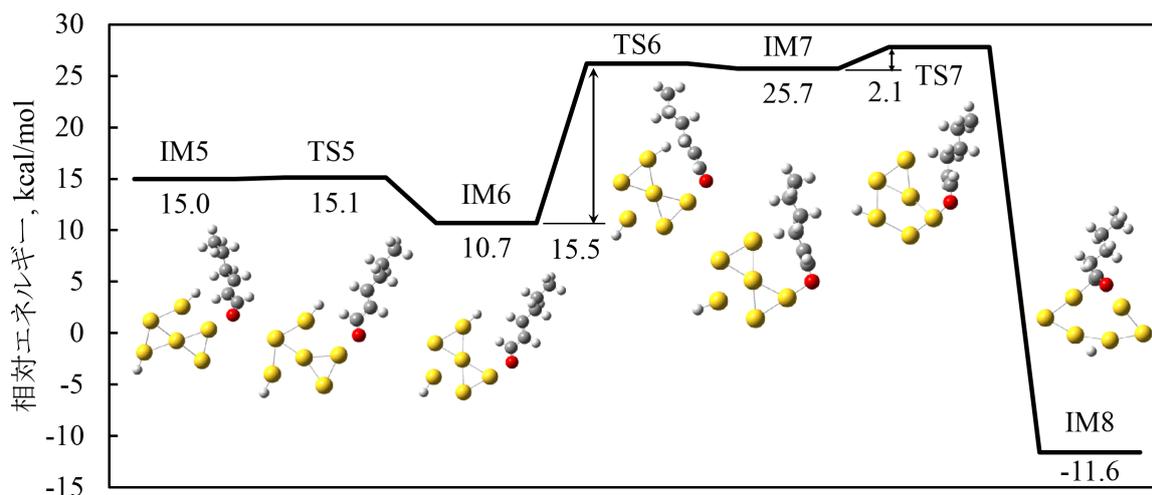


図 3.10 IM5 から IM8 への遷移に伴うエネルギー変化と各状態での最適化構造。エネルギーの値は、全エネルギーとゼロ点エネルギーの和を用いた。

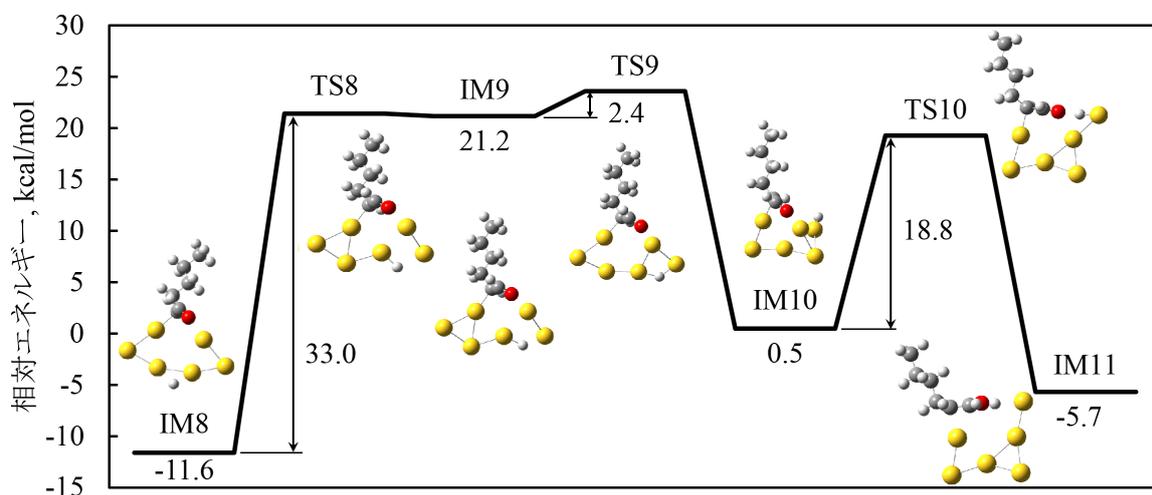


図 3.11 IM8 から IM11 への遷移に伴うエネルギー変化と各状態での最適化構造。エネルギーの値は、全エネルギーとゼロ点エネルギーの和を用いた。

初の OH 基の脱水素にかかる活性化障壁のほうが大きい。図 3.11 IM10 にみられるように、この段階で Au₆ クラスターの構造は、平面的な (2D) 構造から立体的 (3D) な構造に変化している。

残りの反応は、水素原子と基質の再結合である。この段階に関しての結果も、図 3.11 にまとめられている。ここでも、Au₆ クラスターの構造変化を伴いながら、水素と基質の再結合が進行する。活性化エネルギーは、18.8 kcal/mol だった。

最終的に、Au₆ クラスターの構造が大きくゆがんでしまっているため、生成物の脱離を進行させるために、クラスターの構造を変化させなければならない。その過程を図 3.12 に示した。

これらの結果から、Au₆ クラスターの構造変化の過程で最も高い活性化障壁は、16.1 kcal/mol で

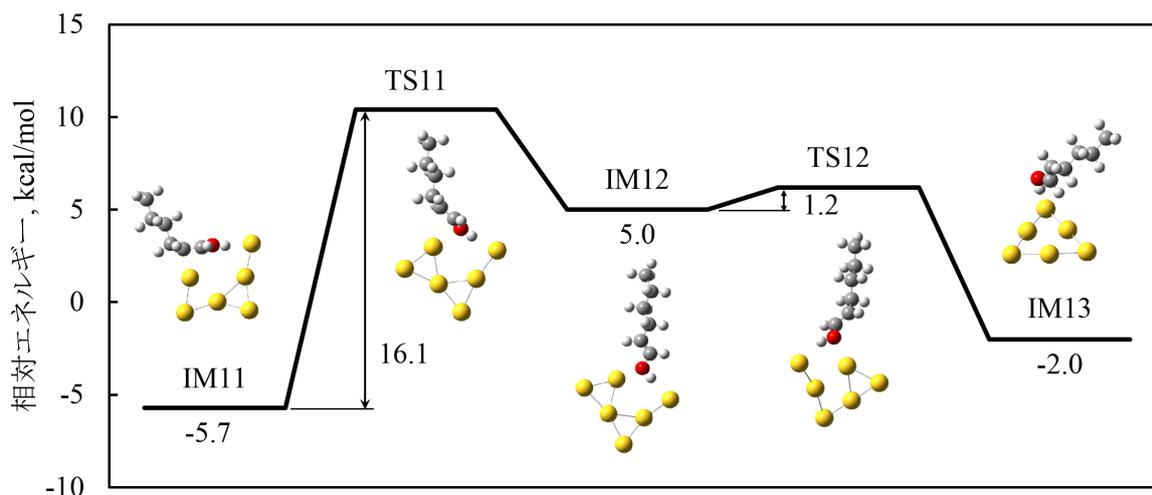


図 3.12 IM11 から IM13 への遷移に伴うエネルギー変化と各状態での最適化構造。エネルギーの値は、全エネルギーとゼロ点エネルギーの和を用いた。

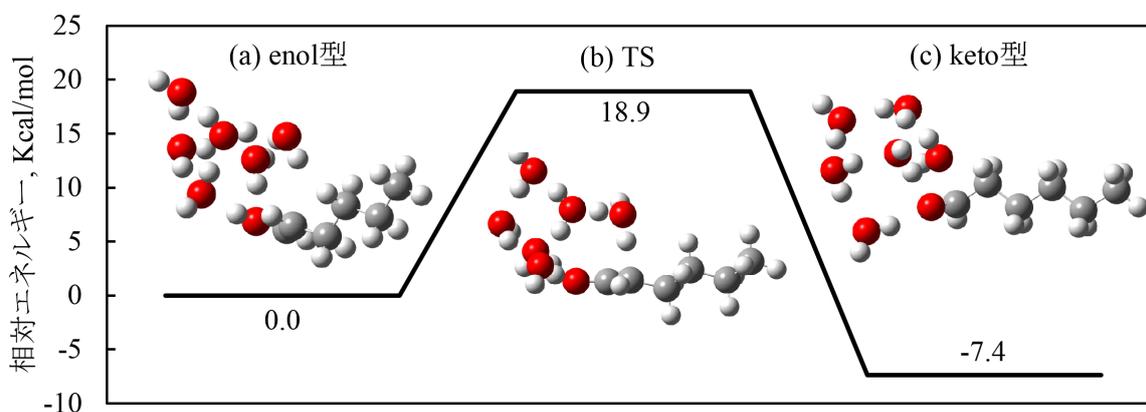


図 3.13 1-hexen-1-ol の最適化構造と相対エネルギー。(a) enol 型、(b) keto-enol 互変異性化の TS、(c) keto 型。

あることが分かった。したがって、最後の水素再結合段階は容易に進行し、Au₆ 上に生成物が enol 型で得られると結論できる。脱離後は keto-enol 互変異性が進行すると考えられる。6 つの水分子を水和水としてモデルに追加し計算を行うと (図 3.13)、互変異性化の活性化障壁は、18.9 kcal/mol である。さらに、keto 型の基質は enol 型よりも安定であることも、計算結果から分かる。

以上の計算から、Au NC 触媒での allyl alcohol の対応するアルデヒドへの異性化は、脱水素化と水素付加の両方で進行することが分かった。しかし、初期の脱水素化段階は、困難であるといえる。また、Au₆ クラスタ上での *trans*-2-hexen-1-ol の異性化反応における律速段階は、最初に *trans*-2-hexen-1-ol の OH 基から脱水素化する段階であると結論された。

そこで、律速段階の活性化障壁を下げるために、カチオンの Au₆ クラスタも検討することにした。しかし、その計算の結果、Au₆⁺ クラスタ上で *trans*-2-hexen-1-ol の OH 基から脱水素化する

反応の障壁は、49.4 kcal/mol だった。律速段階の活性化障壁は確かに下がったものの、その下がり方はわずかで、依然として高い障壁であることには変わらない。Au₆ クラスターの荷電状態の変化が反応に与える影響は少ない。

今回の計算では Au₆ クラスターしか用いなかったが、Au クラスターのサイズ効果は、Au NC 触媒を開発する際には最も重要となる因子の一つである。ただ、Au NC のサイズに依存して各素反応の活性化障壁は変化するだろうとは推測されるが、しかし、律速段階の傾向は同じであろうとも考えられる。それは、この反応の律速段階における活性化障壁は、反応段階を通して最大であるし、Au NC 触媒を用いて異性化反応の実験を行う上で、金属酸化物担体は欠くべからざるものだからである。したがって、この計算結果は、孤立状態の Au NC を触媒として用いた allyl alcohol の異性化反応の、一般的傾向を示していると考えられる。加えて、モデルクラスターに対するすべての計算は、真空条件で行われた。反応は特定の有機溶媒で進行するものであるから、実際の条件では、Au NC 触媒と基質は有機溶媒の分子に取り囲まれている。したがって、有機溶媒分子の使用による溶媒効果が、これ以降の研究では考慮されるべきである。さらに言えば、glucose の OH 基からの水素脱離は、塩基性条件で促進され、高分子保護 Au NC 触媒による glucose の空気酸化の反応速度が速くなることはよく知られている。しかしながら、異性化反応は有機溶媒で進行する。したがって、この触媒反応に塩基を用いることは困難である。このことは、触媒内の Au NC の電子状態がほぼ中性か、若干負電荷を持っている事を示唆しており、塩基性条件下において高い触媒活性を示す高分子保護 Au NC 触媒は、異性化反応に対しては不適であることを意味している。よって、金属酸化物担体や他の貴金属やその他といった添加物が、*trans*-2-hexen-1-ol の OH 基から脱水素化する初期の反応の活性点として必要であり、孤立状態の Au NC は、その初期反応を起こすうえで適当ではないと、この結果から結論される。

Au NC 上で起こる異性化反応を調べるうえで、allyl alcohol の OH 基から水素引拔を行うために適当な金属酸化物担体と Au NC とのヘテロ接合にする理論的研究を、次の段階では考えていかなければならない。

3.2.4 結論

Au₆ クラスター上での allyl alcohol の異性化反応に関して理論的研究を行った。Au NC それ自身の性質を調べるために、孤立状態の Au₆ クラスターをモデル触媒として用いた。理論計算の結果、反応の律速段階は allyl alcohol(2-hexen-1-ol) の OH 基の脱水素化であり、生成物として enol(1-hexen-1-ol) が生成することが分かった。1-hexen-1-ol は、最終的に互変異性化反応によって対応するアルデヒドに変換されることが確かめられ、その活性化障壁は allyl alcohol の OH 基の脱水

素化よりもずっと低い。したがって、Au₆ クラスターを触媒として allyl alcohol からアルデヒドを得ることは可能である。しかしながら、反応初期の allyl alcohol の OH 基の脱水素化にかかる活性化障壁が比較的高く、触媒活性は低いだろうと推測される。この律速段階の活性化障壁を下げるために、また全体の反応プロセスの合理化のために、反応に適した金属酸化物担体の導入が必要である。

第4章

高分子保護金ナノクラスター触媒の構造と活性の相関

4.1 Au:PVP と Au:PAA の触媒活性の差異: 電子供与能の違い

4.1.1 諸言

佃と共同研究者らによって開発された高分子保護 Au NC 触媒の一種である Au:PVP は、水溶液中で *p*-HBA を対応するアルデヒドへ選択的に酸化する反応において高い触媒活性を持つ^{55,145}。この触媒反応では、超酸化物様の化学種が NC 表面への酸素分子の吸着によって生まれ、それが反応の活性種であると提唱されている (図 1.4)^{52-55,93-95,99}。また、保護高分子の役割は単に Au NC の保護にとどまらず Au NC の触媒活性を向上させているとも佃らは述べている⁵⁵。Au NC に対する保護高分子のこのヘテロ接合による効果は、モデル系に対する奥村らによる理論的計算¹⁰³によっても支持されている。吸着した PVP のモデル分子 (ethylpyrrolidone; EP) から Au₁₃ への電子供与が Au₁₃-EP₄ 上で負に帯電した O₂ を生成することが計算によって示された。PVP は Au NC に対して弱く、しかし多点で吸着することにより Au NC の電子構造に影響をもたらし、これに負電荷を与えている。

しかし、ヘテロ接合が触媒へ与える影響は、必ずしも活性を向上させるものばかりではない。NC 内の配位不飽和な Au 原子は、O₂ や反応基質ばかりでなく、高分子の格好の吸着サイトでもある。そのため保護高分子と強く結合し、それが反応を妨げてしまう可能性もあるだろうことも指摘されている¹⁰⁴。実際に、同じく高分子保護 Au NC 触媒の一種である Au:PAA は、Au:PVP と同じ条件下で *p*-HBA を対応するアルデヒドに選択的に酸化できるものの、その活性は Au:PVP よりもずっと低い⁵⁵。

この差異を生む原因に対しては、上記の知見に基づき保護高分子の電子供与性の違いによるという仮説が提唱されているものの、未だ詳細な研究は行われてはいない。そこで電子供与能の違いを低分子モデル系に対する DFT 計算によって評価し、Au:PVP と Au:PAA を比較した。

4.1.2 計算の詳細

高分子のモデル分子と Au NC とのヘテロ接合効果を調べるために B3LYP を交換相関汎関数に用いて DFT 計算を実施した。相対論効果を一部取り込んだ有効核ポテンシャル (ECP) とダブルゼータ基底関数 (LANL2DZ) をすべての金原子に用い、水素、炭素、酸素には 6-31G(d) 基底関数を用いた。また酸素分子の O 原子については 6-31G(d) 基底関数を用いた。対象としたモデル系は、Au 原子、cuboctahedral 型の Au₁₃、ethylpyrrolidone (EP; C₆H₁₁ON) と propaneamine (PA; C₃H₇NH₂)、Au-EP、Au-PA、Au₁₃-EP_m (*m* = 1, 2, 4)、Au₁₃-PA_m (*m* = 1, 2, 4)、Au₁₃-EP_m-O₂ (*m* = 1, 4)、Au₁₃-PA_m-O₂ (*m* = 1, 4) を用いた。EP と PA はそれぞれ PVP と PAA のモデルである。実在系サイズの高分子を理論的にとり扱うことは非常に困難であるため低分子のモデルを用いた。モデル系の構造は O₂ 吸着モデルを除き全体の構造最適化を行い、最適化構造には振動数解析を実施した。O₂ 吸着モデルについては、Au₁₃-EP_m や Au₁₃-PA_m 部分の構造を固定し、吸着した O₂ の位置のみを最適化した。これらの計算は GAUSSIAN09 プログラムパッケージ¹¹⁹を用いて行った。

4.1.3 結果と考察

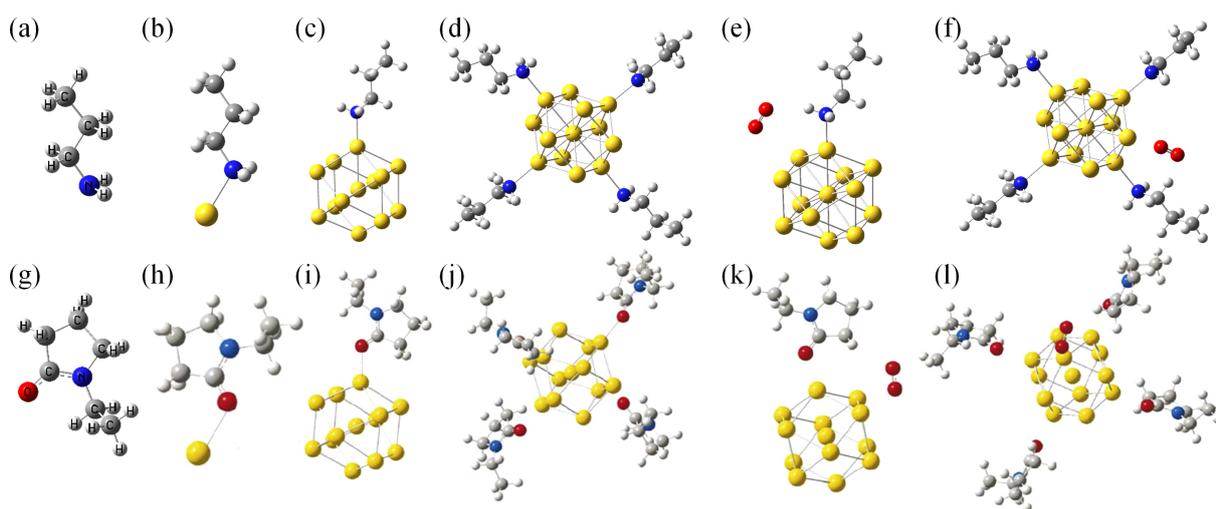


図 4.1 各モデル系の最適化構造。(a) PA, (b) Au-PA, (c) Au₁₃-PA, (d) Au₁₃-PA₄, (e) Au₁₃-PA-O₂, (f) Au₁₃-PA₄-O₂, (g) EP, (h) Au-EP^a, (i) Au₁₃-EP^a, (j) Au₁₃-EP₄^a, (k) Au₁₃-EP-O₂^a, (l) Au₁₃-EP₄-O₂^a。 ^a 参考文献 103, Fig.1 から引用。

表 4.1 Au NC モデル系の特性。Au_n 上の Mulliken 電荷の総和と垂直イオン化ポテンシャル (IP)、吸着数一つあたりの相互作用エネルギー (E_{ad}) を示した。

Model	Gross Mulliken charge on Au _n	IP, eV	$E_{ads}^a)$, kcal/mol
Au	-	9.42(9.225)	-
Au-EP	-0.214 ^{b)}	7.14 ^{b)}	3.93 ^{b)}
Au-PA	-0.268	6.89	15.1
Au ₁₃	-	6.91	-
Au ₁₃ -EP	-0.305 ^{b)}	6.16 ^{b)}	14.9 ^{b)}
Au ₁₃ -EP ₂	-0.402 ^{b)}	5.65 ^{b)}	12.2 ^{b)}
Au ₁₃ -EP ₄	-1.100 ^{b)}	4.59 ^{b)}	10.2 ^{b)}
Au ₁₃ -PA	-0.348	6.23	25.0
Au ₁₃ -PA ₂	-0.658	5.77	23.2
Au ₁₃ -PA ₄	-1.248	4.83	21.8
Au ₁₃ -H ₂ O	-0.225	6.51	14.2

^{a)} $E_{ads} = [\{E(\text{Au}_n) + E(\text{L}) \times m\} - E(\text{model})] \div m$, L = EP, PA. m は L の吸着数。 ^{b)} 参考文献 103, Table 1. より引用。

モデル系の最適化構造と対応する計算結果を図 4.1 と表 4.1 にそれぞれまとめてある。Au 原子と PA の間の相互作用エネルギーは 15.1 kcal/mol、Au 原子上の電荷密度は -0.268 a.u. だった。この結果から、PA から Au への電荷移動があることがわかる。Au-PA の垂直イオン化ポテンシャル (IP) は 6.89 eV だった。この値は孤立状態にある Au 原子の 9.42 eV よりもずっと低い。

Au₁₃-PA と Au₁₃-PA₄ の最適構造を図 4.1 の (c) と (d) に示した。Au₁₃-PA_m ($m = 1, 2, 4$) で Au₁₃ と PA との吸着 1 つあたりの相互作用エネルギーはそれぞれ -25.0、-23.2、21.8 kcal/mol だった。これらの値はどれも Au-PA よりも安定化が大きいことを示している。またこれらのモデルで Au₁₃ 上の総電荷密度は -0.348、-0.658、-1.248 a.u. であり、Au-PA の時よりも Au 上に負電荷が多くなっている。垂直イオン化ポテンシャルも PA の吸着数が増えるに連れ下がっていった。以上に加え、Au₁₃-PA₄ モデル系がアニオン様の O₂ を生み出しうるかどうか確かめるために Au₁₃-PA₄ と O₂ の相互作用についても調べた。モデル系に対する吸着エネルギーとモデル系に吸着した時の O₂ 上の電荷密度の総和はそれぞれ 3.04 kcal/mol、-0.167 a.u. だった。したがって Au₁₃-PA₄ モデル系にはその表面で活性な O₂ を生成する能力があると結論できる。

図 4.1 の (h)-(j) と表 4.1 には奥村らによる Au_n-EP_m に対する理論的計算¹⁰³の結果もまとめてある。それによると、Au NC と EP との相互作用のエネルギーは 15 kcal/mol 以下であり、PA の Au NC との相互作用よりも弱い。

表 4.2 Au₁₃-EP_m-O₂ と Au₁₃-PA_m-O₂ ($m = 1, 4$) の最適化構造とモデルに対する O₂ の吸着エネルギー (E_{ad})

Model	spin state	$R(\text{Au-O}), \text{\AA}$	$R(\text{O-O}), \text{\AA}$
O ₂	Triplet	-	1.215
Au ₁₃ -EP-O ₂	Doublet ^{b)}	3.175 ^{b)}	1.218 ^{b)}
Au ₁₃ -EP ₄ -O ₂	Doublet ^{b)}	2.390 ^{b)}	1.263 ^{b)}
Au ₁₃ -PA-O ₂	Doublet	3.361	1.220
Au ₁₃ -PA ₄ -O ₂	Doublet	2.394	1.262

Model	Gross Mulliken charge on O ₂	$E_{\text{ad}}^{\text{a)}} [\text{kcal/mol}]$
Au ₁₃ -EP-O ₂	0.031 ^{b)}	0.73 ^{b)}
Au ₁₃ -EP ₄ -O ₂	-0.164 ^{b)}	3.45 ^{b)}
Au ₁₃ -PA-O ₂	0.002	0.92
Au ₁₃ -PA ₄ -O ₂	-0.167	3.04

^{a)} $E_{\text{ad}} = \{E(\text{Au}_{13}\text{-L}_m) + E(\text{O}_2)\} - E(\text{model})$, L = EP, PA。 m は L の吸着数。

^{b)} 参考文献 103, Table 2 より引用。

4.1.4 結論

本節では、Au:PVP 触媒および Au:PAA 触媒における Au NC と保護高分子とのヘテロ接合に関して、DFT 計算による理論的研究を行った。ヘテロ接合効果のうちの一つとして考えられる、Au NC に対する保護高分子からの電子供与を調べるために、Au 原子および Au₁₃ クラスターと、PVP と PAA それぞれのモノマーモデル分子である EP および PA、そしてそれらの複合モデルを用いた。理論計算の結果、この小クラスター-低分子モデル系においては、PAA も PVP も Au NC に対して物理吸着と化学吸着の中間程度の強さで吸着するものの、PAA の方が強く吸着した。また、PVP も PAA も Au NC に吸着することで電子供与体として作用し、側鎖官能基自体の電子供与能は、両者とも同程度であることが示唆された。

4.2 Au:PVP と Au:PAA の触媒活性の差異: 表面被覆の違い

4.2.1 諸言

高分子保護 Au NC 触媒では、保護高分子の役割は単に Au NC の保護にとどまらず、Au NC に対して弱く、しかし多点で吸着することで Au NC に電子供与し、Au NC の触媒活性を向上させている^{55,103}。Au:PVP と Au:PAA の活性の差異の起源が保護高分子の Au NC への電子供与能の違い

いにあるとした仮説は、この知見を踏まえたものであった。しかしながら前節で述べた通り、小クラスター-低分子モデル系に対する DFT 計算では PVP と PAA の側鎖官能基自体の電子供与能は、両者とも同程度であることが示唆された。

Au NC と保護高分子のヘテロ接合が触媒へ与える影響は必ずしも活性を向上させるものばかりではなく、例えば反応の活性サイトとなり得る Au NC 内の配位不飽和な Au 原子が保護高分子と強く結合してしまうことで、触媒活性を下げる原因となる可能性もあるだろう¹⁰⁴。あるいは、保護高分子が Au NC を密に包み込む事で、*p*-HBA などのような反応基質が Au NC 表面の活性サイトへ到達しづらくなってしまふという事も考えられる。

そこで第 2 の仮説として、Au:PVP と Au:PAA の触媒活性の差異を生む原因は高分子による Au NC 表面の被覆度合いの違いによって生じるという仮説を設定した。その仮説の検証のため、DFT 計算と MD シミュレーションを用いて Au:PVP と Au:PAA の特性を調べ、比較した。

4.2.2 計算の詳細

水分子と保護高分子との共吸着に関する DFT 計算

高分子のモデル分子と Au NC とのヘテロ接合効果を調べるために B3LYP を交換相関汎関数に用いて DFT 計算を実施した。相対論効果を一部取り込んだ有効核ポテンシャル (ECP) とダブルゼータ基底関数 (LANL2DZ) をすべての金原子に用い、水素、炭素、酸素には 6-31G(d) 基底関数を用いた。また酸素分子の O 原子については 6-31G(d) 基底関数を用いた。対象としたモデル系は、 H_2O 、 $\text{Au}_{13}\text{-(H}_2\text{O)}_m$ ($m = 1, 2, 4$)、 $\text{Au}_{13}\text{-EP}_m\text{(H}_2\text{O)}_{4-m}$ ($m = 1, 2, 3$)、 $\text{Au}_{13}\text{-PA}_m\text{(H}_2\text{O)}_{4-m}$ ($m = 1, 2, 3$) を用いた。EP と PA はそれぞれ PVP と PAA のモデルである。実在系サイズの高分子を理論的にとり扱うことは非常に困難であるため低分子のモデルを用いた。モデル系の構造は全体を最適化し、最適化構造には振動数解析を実施した。これらの計算は GAUSSIAN09 プログラムパッケージ¹¹⁹を用いて行った。

保護高分子による Au NC 表面被覆に関する MD シミュレーション

すべての MD シミュレーションは AMBER14 プログラム¹⁴⁶を用いて行った。高分子に対しては AMBER GAFF 力場 (Version 1.7, Nov 2013) を用い、水分子には TIP3P モデルを適用した。また Au の van der Waals パラメーターは参考文献 147, Table 5 にある値を単位を換算して使用し、その他の Au に関するパラメーターは DFT 計算により作成した^{a)}。

a) 詳細は補遺を参照。

表 4.3 MD シミュレーションの Au:PVP と Au:PAA のモデル系に含まれる水分子の数

モデル系	N_{water}	モデル系	N_{water}
Au ₁₃ (PVP36) ₁	2284	Au ₁₃ (PAA36) ₁	3407
Au ₁₃ (PVP18) ₂	2288	Au ₁₃ (PAA18) ₂	3419
Au ₁₃ (PVP12) ₃	2283	Au ₁₃ (PAA12) ₃	3399
Au ₁₃ (PVP9) ₄	2282	Au ₁₃ (PAA9) ₄	3418
Au ₅₅ (PVP100) ₁	5656	Au ₅₅ (PAA100) ₁	5909
Au ₅₅ (PVP50) ₂	5616	Au ₅₅ (PAA50) ₂	5929
Au ₅₅ (PVP33) ₃	5604	Au ₅₅ (PAA33) ₃	5990
Au ₅₅ (PVP25) ₄	5677	Au ₅₅ (PAA25) ₄	5957

用いたモデル系は、Au₁₃(PVP n') _{m} 、Au₁₃(PAA n') _{m} 、Au₅₅(PVP n) _{m} 、Au₅₅(PVP n) _{m} ($m = 1, 2, 3, 4, n = 100/m, n' = 36/m$) という計 16 個を用意した。ここで n 及び n' は各モデル系での高分子の重合度である。また各モデルは表 4.3 に示した個数の TIP3P 水モデル分子を含み、切頭八面体型の周期境界条件を課した。

シミュレーションはまずはじめに系中の水分子のみ構造緩和を 5000 ステップ行い、その後全系の構造緩和を 5000 ステップ行った。続いて NPT 条件で 300 K まで系を加熱し、平衡化の MD を行った。最後にレプリカ交換分子動力学法 (REMD)¹⁴⁸ 計算を NVT 条件で 4 ns 分実行した。レプリカの個数はすべてのモデル系で 36 個とし、温度範囲は Au₁₃(PVP n') _{m} モデル系と Au₁₃(PAA n') _{m} モデル系には 291 K から 553 K、Au₅₅(PVP n) _{m} モデル系と Au₅₅(PVP n) _{m} モデル系には 294 K から 441 K の範囲とした。なおすべての温度範囲は 300 K の熱浴を含むように取った。すべての MD シミュレーションで時間刻みは 1 fs とした。以上のシミュレーションを各モデルごと別個に行った。

動径占有率分布の計算の詳細

REMD で得た 300K の熱浴に対応するトラジェクトリーのうち後半 2ns 相当分を用いて、高分子保護 Au NC モデル系での高分子の動径占有率分布 (radial occupancy distribution; ROD) を以下のように計算した。

まず半径が r の球を考え、その体積を $V(r)$ とする。 $V_{\text{occ}}(r)$ をその球内部で系を構成する原子が占める体積とする。この時 ROD は球の半径 r の関数として以下のように定義される。

$$\text{ROD}(r) = \frac{V_{\text{occ}}(r + \Delta r) - V_{\text{occ}}(r)}{V(r + \Delta r) - V(r)} \quad (4.1)$$

ここで Δr は r の微小変化量である。言い換えると、ROD とは半径が r で厚さが Δr の球殻の体積と、その球殻と系を構成する原子が重なる体積との比である。 $\Delta r \rightarrow 0$ の極限を考えると ROD は次

のように書きなおすことができる。

$$\text{ROD}(r) = \frac{dV_{\text{occ}}(r)}{dV(r)} = \frac{dr}{dV(r)} \frac{dV_{\text{occ}}(r)}{dr} = \left(\frac{dV(r)}{dr} \right) \frac{dV_{\text{occ}}(r)}{dr} \quad (4.2)$$

すると $\frac{dV(r)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = 4\pi r^2$ は半径 r の球の表面積である。また $S_{\text{occ}}(r) = \frac{dV_{\text{occ}}(r)}{dr}$ はモデル系の原子がこの球面と交わる総面積であるから、結局 ROD は以下のようにも定義できる。

$$\text{ROD}(r) = \frac{S_{\text{occ}}(r)}{4\pi r^2} \quad (4.3)$$

実際には式 4.3 は用いず、式 4.1 に基づいて以下のような数値的な手法で ROD を計算した。まずはじめにモデル系の座標原点を Au NC の中心位置に移動し、図 4.2(a) のようにモデル系を囲むセル内に直交空間格子を設定した。いずれかの原子の中心からその原子の van der Waals (vdW) 半径以内の位置に格子点がある場合、その格子点によって代表される体積素片はその原子によって占有されているものとみなした。そして、原点からの距離が r から $r + \Delta r$ の位置にある格子点について、その総数に対する被占有格子点の割合を各 r で計算した。この操作を REMD で記録したトラジェクトリーの各瞬間構造に対して行い、最終的にその時間平均をとることで ROD を計算した。

本研究での解析では $V_{\text{occ}}(r)$ は vdW 半径 σ_A に基づいて計算した。 σ_A とは今回の MD シミュレーションにおいて用いた AMBER 力場のとある原子タイプ A に設定される vdW 半径である。また直交空間格子の格子間隔および球殻の厚さ Δr はそれぞれ 0.43 \AA と 0.64 \AA とした。格子間隔の値は AMBER GAFF での原子タイプ c3 に設定されている vdW 半径 $\sigma_{c3} (=1.7 \text{ \AA})$ の 25% として決定した。 Δr の値は格子間隔の 1.5 倍として決定した。

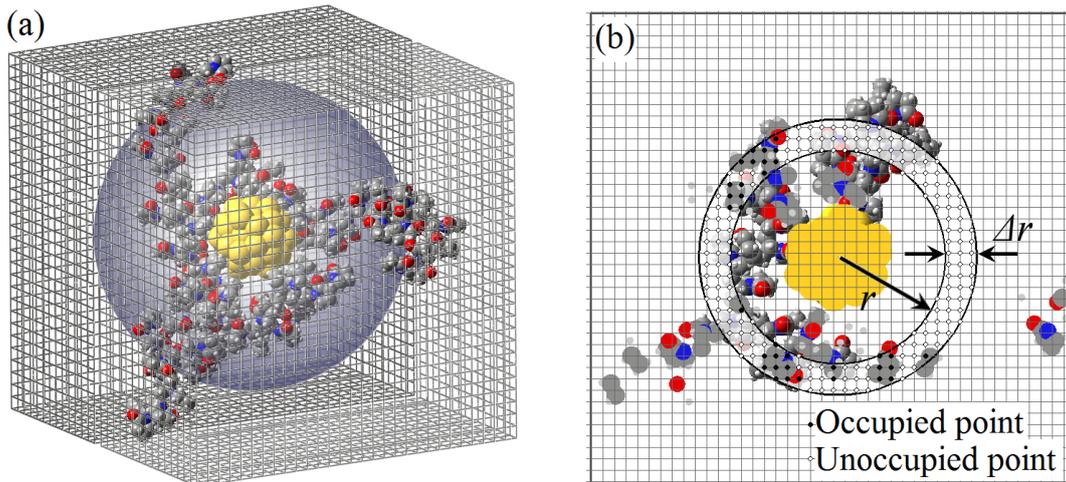


図 4.2 ROD 計算手順の概念図。(a) 空間格子の 3 次元図。(b) (a) の断面図。

4.2.3 結果と考察

水溶液中での保護高分子の吸着数

高分子保護 Au NC 触媒が実際に動作する環境においては、クラスターは周囲を多数の水分子で囲まれているものと考えられる。水分子は保護高分子や O_2 、反応基質と同じく Au NC に吸着する可能性がある。そこで、保護高分子による Au NC 表面の被覆を評価するために、まず Au NC と水分子の相互作用を調べた。

Au_{13} に水分子が吸着したモデル系の最適化構造と計算結果を、図 4.3(a), (b), (c) と表 4.4 にまとめた。これらの計算の結果から水もまた Au NC 表面に吸着し、Au NC への電荷移動があることがわかった。しかし、そのときの電子供量は $Au_{13}-EP_m$ や $Au_{13}-PA_m$ ($m = 1, 2, 4$) (前節 表 4.1) に比べわずかに少ない。また、水分子 1 つあたりの相互作用エネルギーはおよそ 14 kcal/mol だった。このことから水と EP の Au NC 表面への吸着はエネルギー的に競合しているだろうと推察される。

そこで次に、 $Au_{13}-EP_m(H_2O)_{4-m}$ 、 $Au_{13}-PA_m(H_2O)_{4-m}$ を使って、水と共吸着する際の Au_{13} へ保護高分子の可能な吸着数を調べた。これらのモデルの最適化構造を図 4.3(d)-(i) に示した。ただ

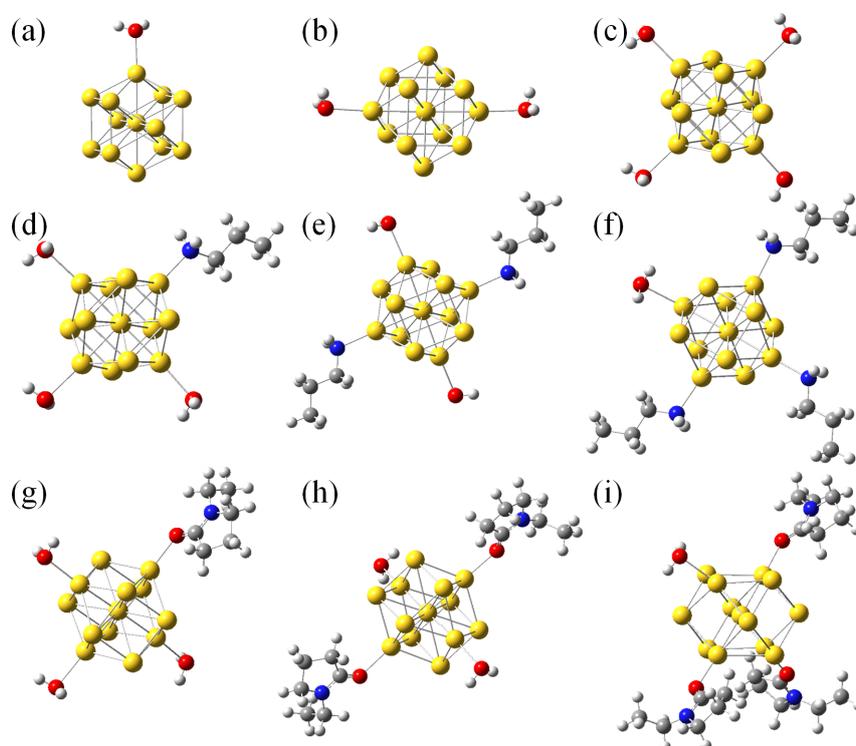


図 4.3 各モデル系の最適化構造。(a) $Au_{13}-H_2O$, (b) $Au_{13}-(H_2O)_2$, (c) $Au_{13}-(H_2O)_4$, (d) $Au_{13}-EP(H_2O)_3$, (e) $Au_{13}-EP_2(H_2O)_2$, (f) $Au_{13}-EP_3(H_2O)$, (g) $Au_{13}-PA(H_2O)_3$, (h) $Au_{13}-PA_2(H_2O)_2$, (i) $Au_{13}-PA_3(H_2O)$ 。

表 4.4 Au NC モデル系の特性。Au_n 上の Mulliken 電荷の総和と垂直イオン化ポテンシャル (IP)、吸着数一つあたりの相互作用エネルギー (E_{ad}) を示した。

Model	Gross Mulliken charge on Au _n	IP, eV	E_{ad} ^{a)} , kcal/mol
Au ₁₃ -H ₂ O	-0.225	6.51	14.2
Au ₁₃ -(H ₂ O) ₂	-0.447	6.23	14.0
Au ₁₃ -(H ₂ O) ₄	-0.919	5.56	13.3
Au ₁₃ -EP(H ₂ O) ₃	-0.979	5.33	13.7
Au ₁₃ -EP ₂ (H ₂ O) ₂	-1.029	5.10	13.9
Au ₁₃ -EP ₃ (H ₂ O) ₁	-1.068	4.91	14.0
Au ₁₃ -PA(H ₂ O) ₃	-1.019	5.43	15.8
Au ₁₃ -PA ₂ (H ₂ O) ₂	-1.111	5.21	17.8
Au ₁₃ -PA ₃ (H ₂ O) ₁	-1.198	5.12	20.1

^{a)} $E_{ad} = [E(\text{Au}_n) + E(\text{L}) \times m] - E(\text{model}) \div m$, L = EP, PA, H₂O。m は L の吸着数。

し、Au₁₃-EP_m(H₂O)_{4-m} と Au₁₃-PA_m(H₂O)_{4-m} で、m = 0 の場合はどちらも同じで、図 4.3(c) に相当する。また、m = 4 の場合は前節の図 4.1(l) および (f) とそれぞれ同じである。

これらのモデルの各状態が、300 K における Boltzmann 分布に従って出現すると仮定し、これらの状態の存在比を計算した。その結果を図 4.4 に示した。この図から Au₁₃-EP₄ の存在比率は他の Au₁₃-EP_m(H₂O)_{4-m} (m = 0, 1, 2, 3) よりもずっと低いことがわかる。対して Au₁₃-PA_m(H₂O)_{4-m} (m = 0, 1, 2, 3, 4) では Au₁₃-PA₄ が唯一存在する状態となっている。よって保護高分子の吸着数の期待値は Au₁₃-EP_m(H₂O)_{4-m} モデル系では 2.45、Au₁₃-PA_m(H₂O)_{4-m} モデル系ではほぼ 4 であると計算される。この結果から Au:PVP 触媒では吸着高分子がない領域で Au NC 表面が反応基質を含む溶液に露出しており基質は容易に Au NC 表面の活性サイトに到達できるものと考えられる。一方で Au:PAA では吸着した PAA によって Au NC 表面の大部分が覆われてしまっているのだろう。

水溶液中での保護高分子による Au NC の表面被覆

最後に、保護高分子による Au NC の表面被覆の違いを定性的に評価するために、Au:PVP 触媒と Au:PAA 触媒のモデル系に対して MD シミュレーションを実施した。Au NC 周辺の保護高分子の ROD を直接比較するために、Au:PVP 触媒と Au:PAA 触媒のモデル系に使用した高分子のモノマー単位の総数は統一した。具体的には、Au₁₃(PVPn')_m、Au₁₃(PAA n')_m、Au₅₅(PVPn)_m、Au₅₅(PAA n)_m (m = 1, 2, 3, 4, n = 100/m, n' = 36/m) をモデル系として用いた。n 及び n' は各モ

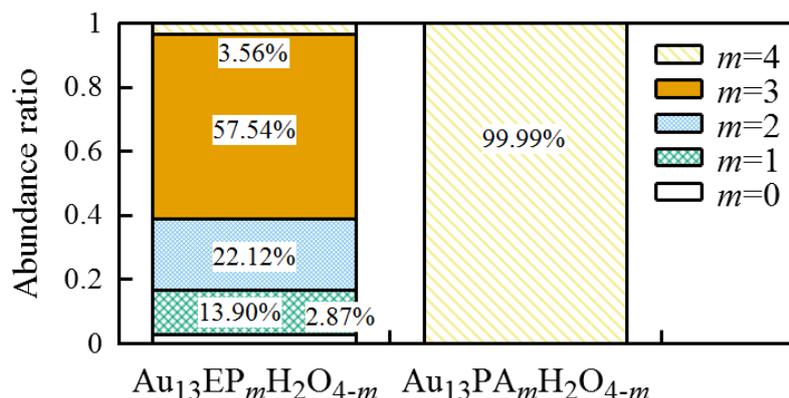


図 4.4 (a) $\text{Au}_{13}\text{EP}_m(\text{H}_2\text{O})_{4-m}$ と (b) $\text{Au}_{13}\text{PA}_m(\text{H}_2\text{O})_{4-m}$ ($m = 0, 1, 2, 3$) モデル系の存在比率

デル系での高分子の重合度である。図 4.5 にそれらのモデル系での Au NC 周辺の保護高分子の動径占有率をまとめた。図 4.5 を見ると、ROD の最大値は高分子の吸着本数 m の増加に伴い増大していることがわかる。ただし、 $\text{Au}_{13}(\text{PAA}n')_m$ モデル系では、吸着本数 m の違いによる ROD の変化が他のモデル系よりも比較的小さい。 $\text{Au}_{13}(\text{PAA}36)_1$ のシミュレーションでは PAA36 は球状になりやすく、 Au_{13} を包み込みやすい。PAA 主鎖の内部回転が容易であることと、このモデルで用いた高分子が短かったことが影響しているものと考えられる。一方で、PVP は嵩高い pyrrolidone 基を側鎖に持っているため、PAA に比べ主鎖の内部回転が柔軟さに乏しく、そのため同じ重合度の高分子モデルでこのような異なる結果になったのだろう。

先の水分子と保護高分子の Au NC への共吸着に関する DFT 計算結果では、Au:PAA のモデルでは $\text{Au}_{13}\text{-PA}_4$ が唯一存在する状態だった。対して、Au:PVP のモデルでは 4 つの異なる状態が共存している。そのことを考慮し、吸着数ごとの存在比に基づいて ROD の”平均”を計算した。図 4.6 はその結果をグラフにしたものである。Au:PVP モデルと Au:PAA モデルで平均の ROD を比較すると、その最大値は Au:PAA モデルのものの方が Au:PVP 型モデルのものよりも大きい。このことは、基質の活性サイトへの吸着確率が Au:PAA 型モデルよりも Au:PVP 型モデルのほうが高いであろうことを示唆している。

4.2.4 結論

本節では、Au:PVP 触媒および Au:PAA 触媒の水溶液中での環境を想定し、Au NC に対する水分子の吸着と、その保護高分子との競合の可能性について調べた。その結果、水分子もまた Au NC に吸着し、Au NC に対して電子供与体として働くことが分かった。また、Au NC に対する PVP の吸着は水分子と同程度の強さであるため、異なる共吸着状態が混在することが示された。一方で、PAA

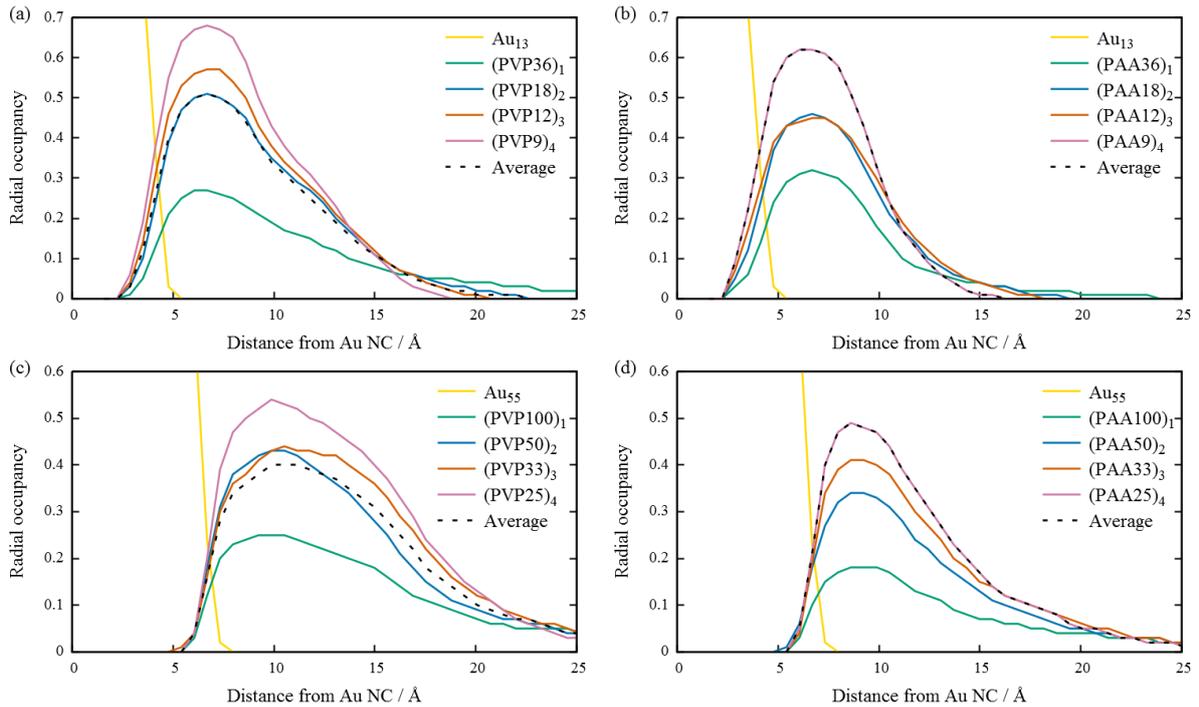


図 4.5 (a) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}n')_m$, (b) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}n')_m$, (c) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}n)_m$, (d) $\text{Au}_{55}(\text{PAA}n)_m$ ($m = 1, 2, 3, 4, n = 100/m, n' = 36/m$) の ROD。ROD の平均は各モデル系ごとに対応する DFT 計算で得た存在比から計算した。

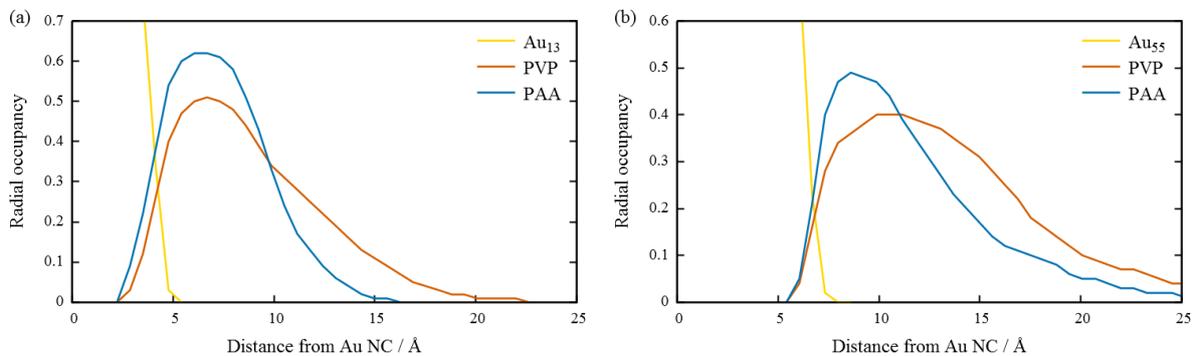


図 4.6 (a) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}n')_m$ と $\text{Au}_{13}(\text{PAA}n')_m$, (b) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}n)_m$ と $\text{Au}_{55}(\text{PAA}n)_m$ の ROD ($m = 1, 2, 3, 4, n = 100/m, n' = 36/m$)

の吸着は水分子よりも強いいため容易には吸着が交代せず、300 K で Au NC はほぼすべてのサイトが PAA との吸着で埋まっているだろう事もわかった。

またそれを踏まえ、より大きな Au NC のモデルに対してモデル高分子を吸着させた系での REMD シミュレーションを行った。その結果、保護高分子によって占有される Au NC 周辺の空間の平均的な割合は Au:PVP モデルよりも Au:PAA モデルの方が高く、そのため Au NC 表面の触媒活性サイトへの基質の接近容易性に違いがあるであろう事が示唆された。

第5章

結論

本稿では、高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒機能発現機構に関する理論的研究と題し、Au NC による触媒反応機構の解明と保護高分子の種類の違いが触媒活性に与える影響の解明を目的として行った研究の結果を報告した。本章では今一度それらの結論をまとめる。

第3章第3.1節では、中性 Au₆ 上でのアルコールの空気酸化反応に関して、3つの可能な反応経路を理論的に調べた。計算の結果から、酸素分子による *p*-HBA からの水素引抜と、*p*-HBA からの hydride 脱離は、どちらも通常の条件下で妥当な反応であることが分かった。ただし、hydride 脱離機構での過酸化水素生成過程のほうが O₂ による *p*-HBA からの水素引抜による過酸化水素生成過程よりも活性化障壁が低く、そのため、*p*-HBA からの hydride 脱離を経由した過酸化水素生成を含む反応経路が、主たる反応経路となっているだろうと考えられる。また、3つのどの反応経路でも過酸化水素が生成し、その生成段階がそれ以前の反応段階よりも大きな活性化障壁を持つ。したがって、H₂O₂ の生成は、中性 Au₆ 上でのアルコールの空気酸化反応の律速段階である。その後、過酸化水素が2つの OH⁻ に分解、脱離し、触媒サイクルが完成する。クラスター上で過酸化水素が OH⁻ に分解する際に、過酸化水素が水和されていることが重要であるということも、計算結果から示唆された。

第3章第3.2節では、Au₆ クラスター上での allyl alcohol の異性化反応に関する理論的研究の成果を報告した。孤立状態の Au₆ クラスターをモデル触媒として用いたのは、Au NC それ自身の性質を調べるためである。理論計算の結果、反応の律速段階は allyl alcohol(2-hexen-1-ol) の OH 基の脱水素化であり、生成物として enol(1-hexen-1-ol) が生じることが分かった。1-hexen-1-ol は、最終的に互変異性化反応によって対応するアルデヒドに変換され、その活性化障壁は allyl alcohol の OH 基の脱水素化よりもずっと低いことが確かめられた。したがって、Au₆ クラスターを触媒として allyl alcohol からアルデヒドを得ることは可能であると結論されるが、しかしながら、反応初期の

allyl alcohol の OH 基の脱水素化にかかる活性化障壁が比較的高く、触媒活性は低いだろうと推測される。この律速段階の活性化障壁を下げるために、また全体の反応プロセスの合理化のために、反応に適した金属酸化物担体の導入が必要である。

第 4 章第 4.1 節では、Au:PVP 触媒および Au:PAA 触媒における Au NC と保護高分子とのヘテロ接合のうち、保護高分子から Au NC への電子供与に焦点を当てた DFT 計算を行った。Au 原子および Au₁₃ クラスタと、PVP と PAA それぞれのモノマーモデル分子である EP および PA、そしてそれらの複合モデルを用いた理論計算の結果、この小クラスター-低分子モデル系においては、PAA も PVP も Au NC に対して物理吸着と化学吸着の中間程度の強さで吸着するものの、PAA の方が強く吸着する事がわかった。また、PVP も PAA も Au NC に吸着することで電子供与体として作用し、側鎖官能基自体の電子供与能は、両者とも同程度であることが示唆された。

続く第 4 章第 4.2 節では、Au:PVP 触媒および Au:PAA 触媒の水溶液中での環境を想定し、Au NC に対する水分子の吸着と、その保護高分子との競合の可能性について調べた。その結果、水分子もまた Au NC に吸着し、Au NC に対して電子供与体として働くことが分かった。また、Au NC に対する PVP の吸着は水分子と同程度の強さであるため、異なる共吸着状態が混在することが示された。一方で、PAA の吸着は水分子よりも強いいため容易には吸着が交代せず、300 K で Au NC はほぼすべてのサイトが PAA との吸着で埋まっているだろう事もわかった。またそれを踏まえ、より大きな Au NC のモデルに対してモデル高分子を吸着させた系での REMD シミュレーションを行った。その結果、保護高分子によって占有される Au NC 周辺の空間の平均的な割合は Au:PVP モデルよりも Au:PAA モデルの方が高く、そのため Au NC 表面の触媒活性サイトへの基質の接近容易性に違いがあるであろう事が示唆された。

これらの研究から、次の事が結論できる。Au NC は、ナノスケールサイズになる事によって構造の柔軟性が増すことや配位不飽和な表面原子の割合が増加する事に加え、反応基質それ自体と相互作用する事で触媒活性を発現しうる。しかしながら、裸で電荷中性状態では、反応によっては活性化障壁をあまり下げる事はできず触媒活性はあまり高くはない。そのため、担体や保護剤とのヘテロ接合は凝集を防ぐ役割はもとより、活性を促進する役割も担う。しかしながら、担体や保護剤の選択によっては触媒活性を低下させてしまうこともある。高分子保護 Au NC 触媒、特に Au:PVP 触媒と Au:PAA 触媒の活性の違いは、高分子による Au NC 表面の被覆度合いの違いに起因する Au NC への基質の接近容易性が主となって生じており、PVP も PAA も O₂ の活性化能力は同程度である。Au:PAA 触媒で Au NC への基質の接近容易性を低下させる要因は Au NC に対して PAA が水よりも強く吸着してしまうことであるため、保護高分子の選択においては、側鎖官能基の電子供与性は最低限確保しつつ、Au NC への吸着力がバランスしている必要があるだろう。

付録 A

金の力場パラメーター作成

Au 原子と他の原子との相互作用を記述する力場パラメーターは、AMBER ではデフォルトでは用意されていない。MD シミュレーションを行うにあたり、まずその値を決めることが必要となる。これは小さなモデル系に対する DFT 計算とのフィッティングにより作成した。

A.1 計算の詳細

高分子のモデル分子と Au NC との力場パラメーターを作成するために、B3LYP を交換相関汎関数に用いて DFT 計算を実施した。相対論効果を一部取り込んだ有効核ポテンシャル (ECP) とダブルゼータ基底関数 (LANL2DZ) をすべての金原子に用い、水素、炭素、酸素には 6-31+G(d,p) 基底関数を用いた。対象としたモデル系は、icosahedron 型の Au₁₃、methylpyrrolidone (MP; C₅H₉ON) と methylamine (MA; CH₃NH₂)、Au₁₃-MP、Au₁₃-MA を用いた。MP と MA はそれぞれ PVP と PAA のモデルである。局所的な相互作用のみを考慮するため、側鎖の官能基を含む最小の構成とした。モデル系の構造は、Au₁₃ 部分の構造を固定し、吸着した MP ないし MA の位置および内部構造のみを最適化した。以下の計算は GAUSSIAN09 プログラムパッケージ¹¹⁹を用いて行った。

A.2 結果

A.2.1 原子タイプの設定

図 A.1 はモデル分子の最適化構造である。パラメーター作成にあたり、まず系を構成する原子の原子タイプを決めた。MP と MA の構成原子は AMBER GAFF (Version 1.7, Nov 2013) に既存の原子タイプを用いた。Au₁₃ については、クラスター内部にある Au 原子と表面にある Au 原子では化学的環境が異なるため、その違いを反映するように内部と表面では異なる原子タイプを設定した。

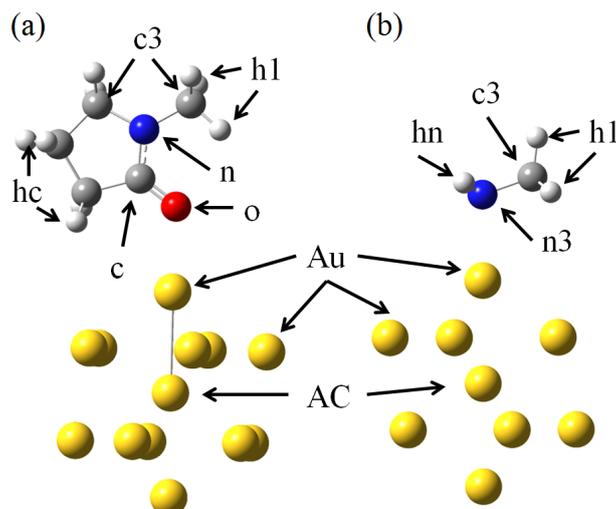


図 A.1 力場パラメーター算出のためのモデル分子の最適化構造。(a) Au₁₃-MP、(b) Au₁₃-MA。
 図中の矢印で設定した原子タイプを表示した。

A.2.2 結合長および結合角パラメーター

ある結合について、その結合長を r 、また、ある結合とそれと隣り合う結合のなす角を θ とする。
 AMBER 力場では、結合および結合角ポテンシャルは調和振動子型の式によって表わされる。

$$V_{\text{tot}} = K_x(x - x_{\text{eq}})^2 + \text{const.}, \quad (x = r, \theta) \quad (\text{A.1})$$

ここで、 x_{eq} は平衡構造での変数 x である。したがって、 x_{eq} がわかれば、 x_{eq} から微小な量 Δx だけずれた構造での全エネルギーを用いてばね定数 K_x が次のように書ける。

$$K_x = \frac{1}{2} \left. \frac{dV_{\text{tot}}}{dx} \right|_{x=x_{\text{eq}}} \approx \frac{V_{\text{tot}}(x_{\text{eq}} - \Delta x) - 2V_{\text{tot}}(x_{\text{eq}}) + V_{\text{tot}}(x_{\text{eq}} + \Delta x)}{2\Delta x^2}, \quad (x = r, \theta) \quad (\text{A.2})$$

構造最適化された Au₁₃-MP の Au-O 距離は 2.337 Å、Au-O-C 角度は 125.899° だった。Au₁₃-MA では Au-N 距離は 2.289 Å、Au-N-C 角度は 115.941° だった。これらはそれぞれそのモデルでの平衡距離 r_{eq} および平衡角度 θ_{eq} に相当する。また、平衡構造での全エネルギーは、Au₁₃-MP では、-2087.35987154 hartree、Au₁₃-MA では-1857.276910112 hartree だった。

次に、最適化構造から結合長と結合角を少しだけ変化させた構造で、エネルギーの一点計算をした。結合長と結合角は独立に変化させることができ、 $(r_{\text{eq}} - \Delta r, \theta_{\text{eq}})$ 、 $(r_{\text{eq}} + \Delta r, \theta_{\text{eq}})$ 、 $(r_{\text{eq}}, \theta_{\text{eq}} - \Delta\theta)$ 、 $(r_{\text{eq}}, \theta_{\text{eq}} + \Delta\theta)$ という 4 通りの計算を行った。得られた結果は図 A.2 にまとめた。また、以上の結果を式 A.2 に当てはめ、Au₁₃-MP の Au-o 結合および Au-o-c 結合角のばね定数 K_r と K_θ を、

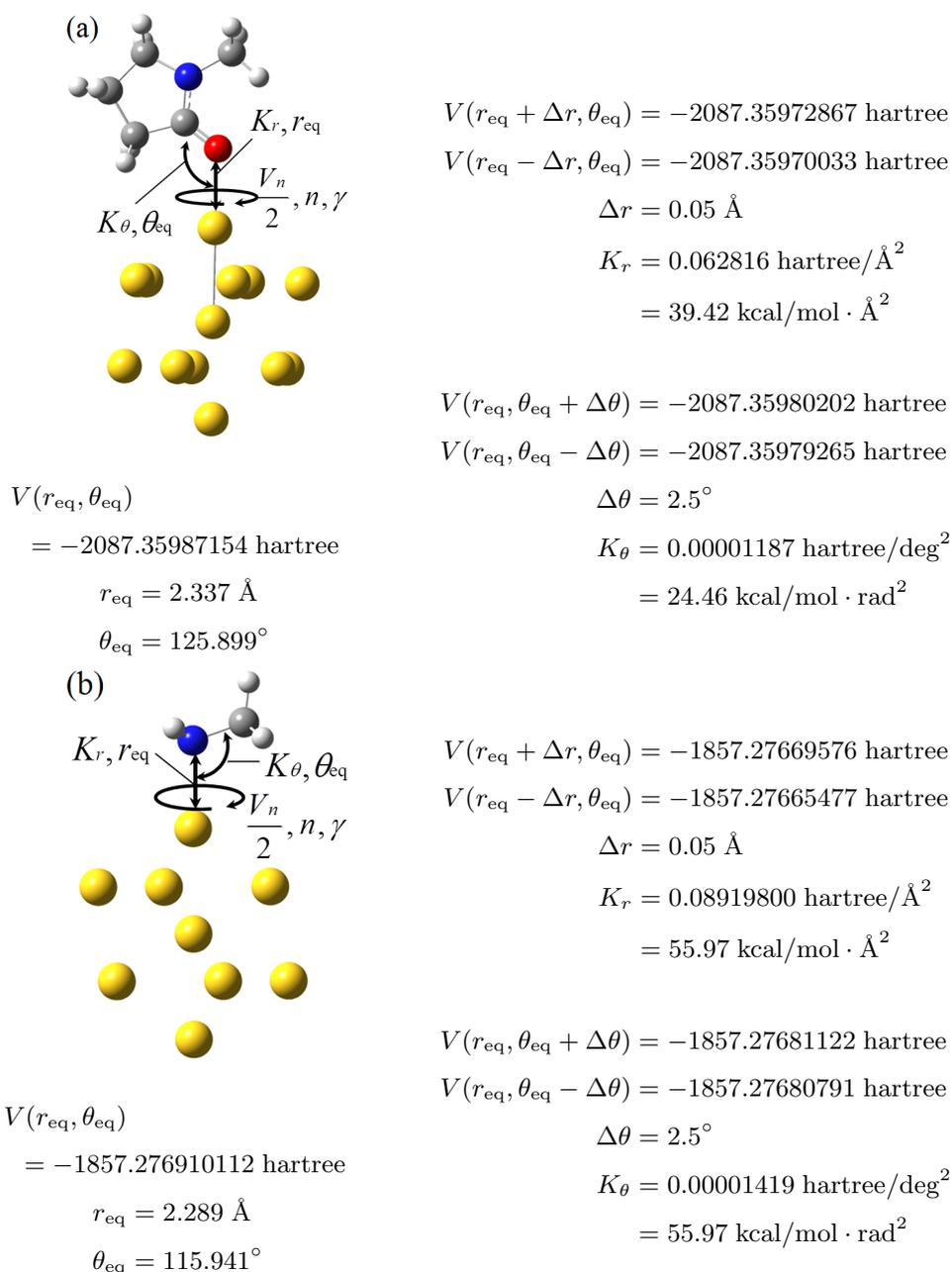


図 A.2 モデル系のエネルギーとそこから算出された結合長と結合角に関する力場パラメーター。

(a) Au₁₃-MP、(b) Au₁₃-MA

そして Au₁₃-MA の Au-n3 結合および Au-n3-c3 結合角のばね定数 K_r と K_θ を算出した。それらの結果も図 A.2 にまとめた。また表 A.1 は AMBER GAFF にある他のパラメーターを一部抜き出してきたものである。これと比較すると、Au-o 結合と Au-n3 結合はどちらも結合距離が長く、弱いことがわかる。Au-o-c 結合角と Au-n3-c3 結合角も同様に弱い。このことは、4.1 節で述べた結果とも矛盾しない。

表 A.1 AMBER GAFF(ver.1.7) のそのほかの結合パラメーターと結合角パラメーター

結合タイプ	K_r ^{a)}	$r_{eq}/\text{\AA}$	結合角タイプ	K_θ ^{b)}	θ_{eq}/deg
hn-n3	394.1	1.0180	c3-c-o	68.03	123.11
c3-n3	320.6	1.4700	c3-n3-hn	47.13	109.92
c-o	648.0	1.2140	c3-n3-c3	64.01	110.90

a) kcal/mol · Å². b) kcal/mol · rad².

A.2.3 二面角パラメーター

AMBER 力場で、二面角のポテンシャルエネルギーは式 (A.3) のような Fourier 級数的な形式で表現されている。

$$V_{\text{torsion}} = \sum_n \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \text{const.} \quad (\text{A.3})$$

ここで V_n はねじれポテンシャル定数であり、 γ はねじれ角 ϕ に対する平衡値に相当する。 n はポテンシャルミニマムの数を表し、たとえば飽和炭化水素鎖では 3 となる。これらのパラメーターは、結合長や結合角のような近似式で表わす事はできない。そこで、二面角パラメーターについては注目する二面角だけを変化させていったときのポテンシャルエネルギー曲線 (PES) を描き、これに適切な試行関数を最小二乗法でフィッティングすることでパラメーターを求めた。しかし、Au₁₃-MP の Au-O 結合周り、Au₁₃-MA の Au-N 結合周りの内部回転を変化させたときに同期して変化する二面角は、表 A.2 にまとめたように、複数個存在する。また、各二面角を構成している原子の原子タイプの組み合わせによって二面角タイプが異なり、PES はこれらのすべての寄与を足し合わせた関数になる。そのため、フィッティングの試行関数は

$$\begin{aligned} V_{\text{trial}} &= \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \text{const.} \\ &= \sum_{i \in \text{tortiontype}} \frac{V_{n,i}}{2} \left\{ \sum_{j_i} [1 + \cos(n_i \phi_{j_i} - \gamma_i)] \right\} + \text{const.} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

という、二面角タイプ (式中では *tortion type*) とそれに属する二面角についての二重和の形を用いることになる。

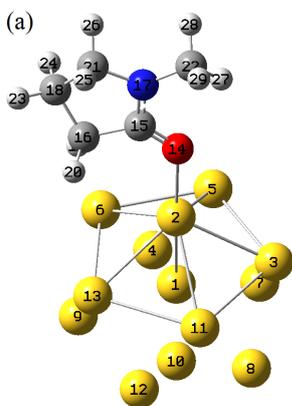
PES を求める計算は、各モデル系の最適化構造 (図 A.1) をもとに、Au₁₃-MP では Au3-Au2-O14-C15 二面角 (表 A.2(a)) を、Au₁₃-MA では Au3-Au2-N14-C15 二面角 (表 A.2(b)) を、0° から 10° 刻みで 350° までの値に設定し、各点でエネルギー一点計算を行うことで求めた。

Au₁₃-MP に関する二面角パラメーターは、PES のフィッティングによって 2 つのタイプに関してのパラメーターが得られた。また、Au₁₃-MA に関する二面角パラメーターは、4 つのタイプに関し

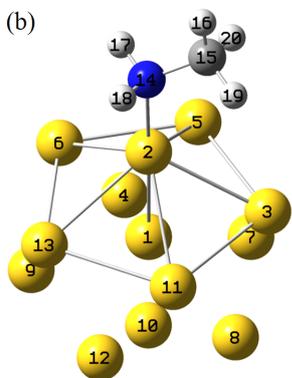
てのパラメーターが得られた。それらは表 A.3 にまとめてある。このうち必要なものは、Au₁₃-MP では Au-Au-o-c のタイプのものであり、Au₁₃-MA では、Au-Au-n3-c3 と Au-Au-n3-hn の 2 つのタイプである。V_{n,i}/2 の値では AC-Au-o-c や AC-Au-n3-c3 のタイプの方が大きい。これは原子タイプ AC を含んでいる。AC はクラスター中心に位置する Au 原子の原子タイプであり、∠AC-Au-O/N はしばしば 180° になることが予想されるため、二面角タイプとして適当ではない。しかし、Au₁₃-MP や Au₁₃-MA の最適化構造は ∠AC-Au-O/N が若干ながら 180° よりも小さく、二面角を変化させたときに MP や MA は Au₁₃ の表面 Au 原子に対して対称な動きをしなかった。そのため、見掛け上 AC-Au-o-c や AC-Au-n3-c3 タイプの二面角の寄与が PES に混じったものと考えられる。この寄与は、二面角を介した相互作用というよりもむしろ、van der Waals 相互作用のような非結合相互作用にその原因を求められるべきものである。

Au₁₃-MA、Au₁₃-MP と Au₁₃-MA のどちらも、二面角パラメーター V_{n,i}/2 の値は表 A.3 に示したとおり cal/mol 単位で算出した。しかし、AMBER 力場で二面角パラメーターは kcal/mol で書かれており、今回算出した値が非常に小さく弱いものであるとわかる。そのため、実質的には Au-O/N の結合回りの回転はほぼ自由である。

表 A.2 Au-O/N 結合周りの内部回転に伴って変化する二面角。(a) Au₁₃-MP の、(b)Au₁₃-MA



二面角タイプ		実際の二面角	
i	type name	j_i	position
1	AC-Au-o -c	1	Au1-Au2-O14-C15
2	Au-Au-o -c	1	Au3-Au2-O14-C15
		2	Au5-Au2-O14-C15
		3	Au6-Au2-O14-C15
		4	Au11-Au2-O14-C15
		5	Au13-Au2-O14-C15



二面角タイプ		実際の二面角	
i	type name	j_i	position
1	AC-Au-n3-c3	1	Au1-Au2-N14-C15
2	Au-Au-n3-c3	1	Au3-Au2-N14-C15
		2	Au5-Au2-N14-C15
		3	Au6-Au2-N14-C15
		4	Au11-Au2-N14-C15
		5	Au13-Au2-N14-C15
3	AC-Au-n3-hn	1	Au1-Au2-N14-H17
		2	Au1-Au2-N14-H18
4	Au-Au-n3-hn	1	Au3-Au2-N14-H17
		2	Au3-Au2-N14-H18
		3	Au5-Au2-N14-H17
		4	Au5-Au2-N14-H18
		5	Au6-Au2-N14-H17
		6	Au6-Au2-N14-H18
		7	Au11-Au2-N14-H17
		8	Au11-Au2-N14-H18
		9	Au13-Au2-N14-H17
		10	Au13-Au2-N14-H18

表 A.3 二面角パラメーターと二面角の PES。グラフ中の V_{QM} は DFT で計算された PES、 V_{trial} は試行関数でフィッティングした結果。

(a) Au₁₃-MP

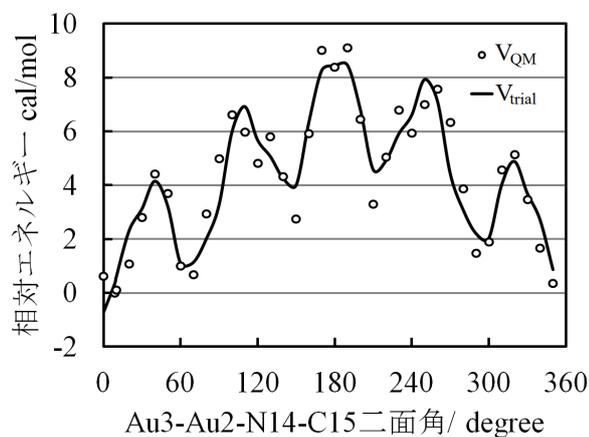
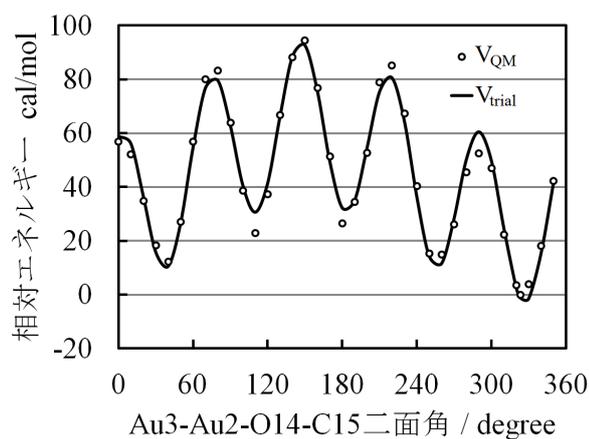
二面角タイプ	parameter	value
AC-Au-o -c3	$V_{n,i}/2^{\text{a)}$	18.51
	n_i	1
	$\gamma_i^{\text{b)}$	-2.351
Au-Au-o -c3	$V_{n,i}/2^{\text{a)}$	5.957
	n_i	5
	$\gamma_i^{\text{b)}$	14.81
const. ^{a)}		-2.74
fitting RMS		3.28

a) cal/mol. b) degree.

(b) Au₁₃-MA

二面角タイプ	parameter	value
AC-Au-n3-c3	$V_{n,i}/2^{\text{a)}$	2.608
	n_i	1
	$\gamma_i^{\text{b)}$	-6.596
Au-Au-n3-c3	$V_{n,i}/2^{\text{a)}$	-0.408
	n_i	5
	$\gamma_i^{\text{b)}$	0.346
AC-Au-n3-hn	$V_{n,i}/2^{\text{a)}$	0
	n_i	2
	$\gamma_i^{\text{b)}$	0
Au-Au-n3-hn	$V_{n,i}/2^{\text{a)}$	-15.999
	n_i	12
	$\gamma_i^{\text{b)}$	13.112
const. ^{a)}		163.741
fitting RMS		0.808

a) cal/mol. b) degree.



付録 B

REMD 計算結果の詳細

ここでは第 4 章第 4.2 節で行った REMD 計算について、本文中では触れなかった結果について記載する。

表 B.1 に REMD で用いた熱浴の温度設定をまとめた。36 のレプリカに対して 36 の熱浴の温度設定があり、各レプリカはシミュレーション中常にいずれかの熱浴と接している。

表 B.1 REMD シミュレーションで設定した熱浴温度

(a) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}n')_m$ モデル系と $\text{Au}_{13}(\text{PAA}n')_m$ モデル系									
熱浴番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
熱浴温度/K	290.58	295.22	300.00	305.06	310.38	315.5	320.71	325.96	331.39
熱浴番号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
熱浴温度/K	336.93	342.44	348.28	354.13	361.28	367.86	374.39	381.51	388.98
熱浴番号	19	20	21	22	23	24	25	26	27
熱浴温度/K	396.35	403.51	411.91	419.95	428.16	435.68	443.89	452.74	461.34
熱浴番号	28	29	30	31	32	33	34	35	36
熱浴温度/K	470.65	480.27	489.67	499.32	509.67	519.70	530.20	540.95	553.41
(a) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}n)_m$ モデル系と $\text{Au}_{55}(\text{PAA}n)_m$ モデル系									
熱浴番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
熱浴温度/K	293.99	296.96	300.00	303.18	306.50	309.68	312.89	316.11	319.42
熱浴番号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
熱浴温度/K	322.77	326.09	329.58	333.06	337.28	341.14	344.94	349.06	353.35
熱浴番号	19	20	21	22	23	24	25	26	27
熱浴温度/K	357.55	361.61	366.33	370.82	375.37	379.51	384.00	388.80	393.44
熱浴番号	28	29	30	31	32	33	34	35	36
熱浴温度/K	398.42	403.53	408.49	413.54	418.92	424.09	429.47	434.93	441.21

図 B.1 と B.2 に各モデルに設定した 36 個のレプリカのうち 5 つの REMD 途中の温度変化をまとめた。すべてのモデルで、各レプリカは設定した温度範囲をランダムに上下していることが見て取れる。図中に描かなかった他の 31 個のレプリカも同様の傾向を示した。また B.3 に熱浴温度 300 K における系のポテンシャルエネルギーの時間変化を示した。各モデル系のポテンシャルエネルギーは後半の 2 ns においてある一定値の周りを揺らぐようになっており、平衡に達していることが分かる。REMD が平衡に達している事は ROD の時間変化によっても確かめられる。図 B.4 は REMD 開始からその時刻までの高分子の平均 ROD の極大値を、モデルごとに時間に対してプロットしたものである。これを見ても、後半の 2 ns においておおむね一定値に収束し、平衡に達していることが分かる。

図 B.5-B.8 は各モデルで REMD を行った結果得た、レプリカ交換採択率である。レプリカ交換採択率とは、REMD で実際に交換された回数の交換試行の総数に対する比として定義される。ここで交換採択率の計算には REMD が平衡に達した後半 2 ns 分のデータを用いた。各モデルの REMD において、すべての隣接熱浴対で交換採択率はおおよそ 0.1 から 0.2 の値の範囲に収まっている。このことから、REMD 中に各レプリカは設定した温度範囲でランダムウォークをしていることが確かめられる。また図 B.9-B.12 は各モデル系で REMD を行った際の各熱浴に対応するポテンシャルエネルギーの正準分布を描いたものである。これらの図も REMD が平衡に達した後半 2 ns 分のデータを用いている。交換採択率はポテンシャルエネルギーの分布の重なり具合によって左右される。図を見るとどのモデル系でも隣り合う熱浴同士のポテンシャルエネルギー分布は明らかに重なりを持っており、その重なり具合はすべての隣接熱浴対で同程度であることが見て取れる。このことから、REMD 中に各レプリカは設定した温度範囲でランダムウォークをしていたことが確かめられる。

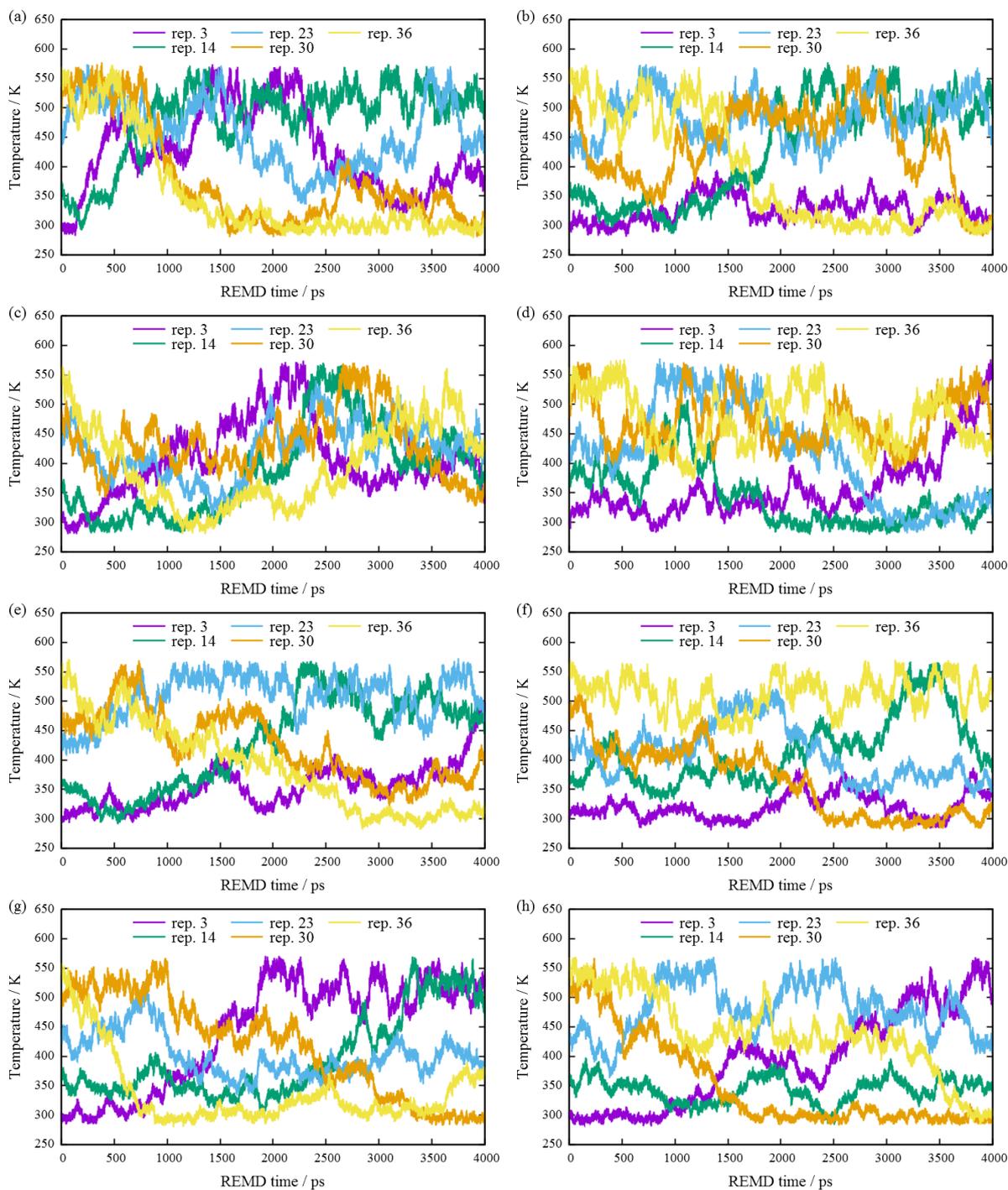


図 B.1 Au_{13} クラスターに対する各モデルに設定した 36 個のレプリカのうちの 5 つのレプリカの REMD 中の温度変化。(a) $\text{Au}_{13}(\text{PVP36})_1$, (b) $\text{Au}_{13}(\text{PVP18})_2$, (c) $\text{Au}_{13}(\text{PVP12})_3$, (d) $\text{Au}_{13}(\text{PVP9})_4$, (e) $\text{Au}_{13}(\text{PAA36})_1$, (f) $\text{Au}_{13}(\text{PAA18})_2$, (g) $\text{Au}_{13}(\text{PAA12})_3$, (h) $\text{Au}_{13}(\text{PAA9})_4$

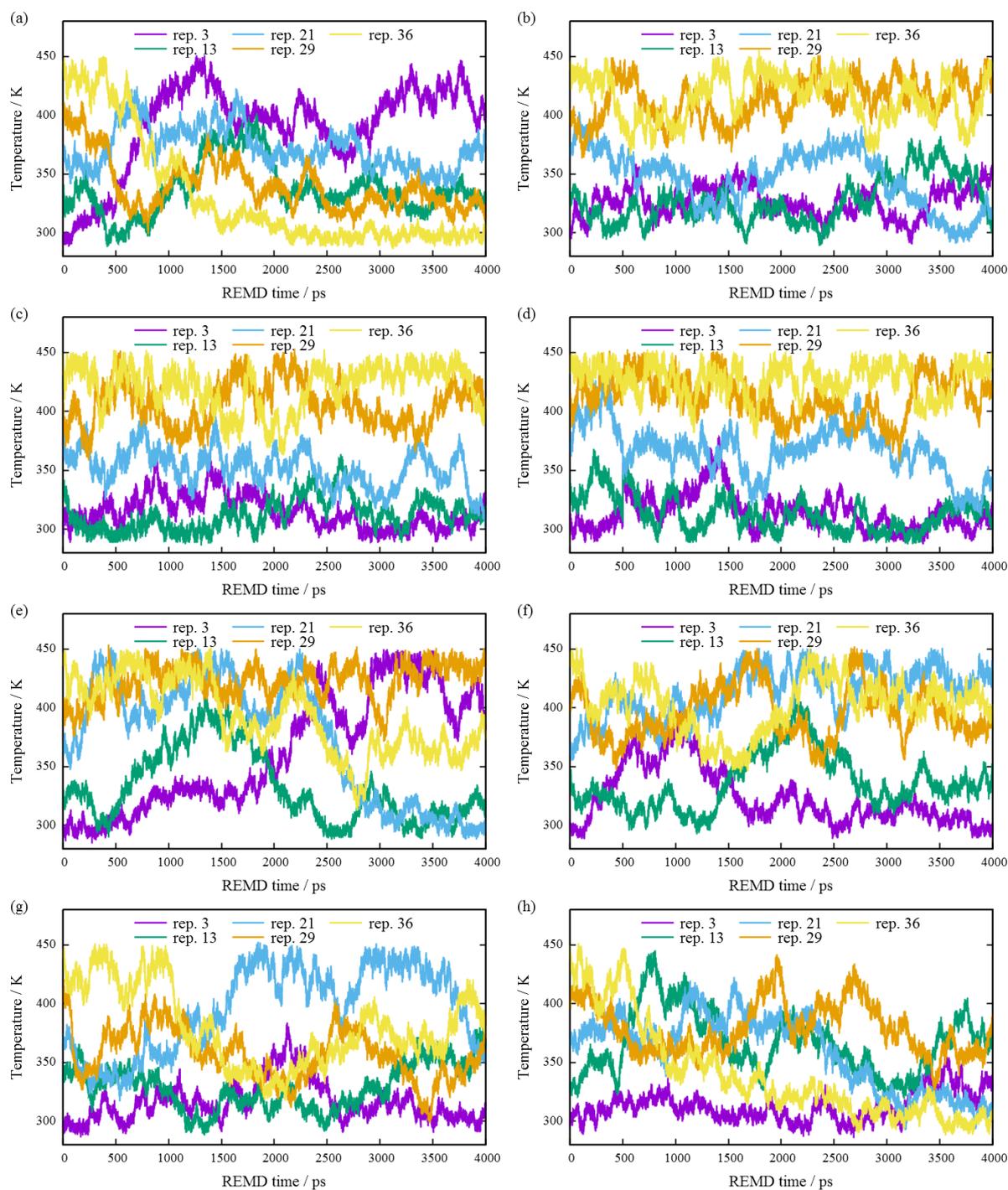


図 B.2 Au₅₅ クラスターに対する各モデルに設定した 36 個のレプリカのうちの 5 つのレプリカの REMD 中の温度変化。(a)Au₅₅(PVP100)₁, (b)Au₅₅(PVP50)₂, (c)Au₅₅(PVP33)₃, (d)Au₅₅(PVP25)₄,(e)Au₅₅(PAA100)₁, (f)Au₅₅(PAA50)₂, (g)Au₅₅(PAA33)₃, (h)Au₅₅(PAA25)₄

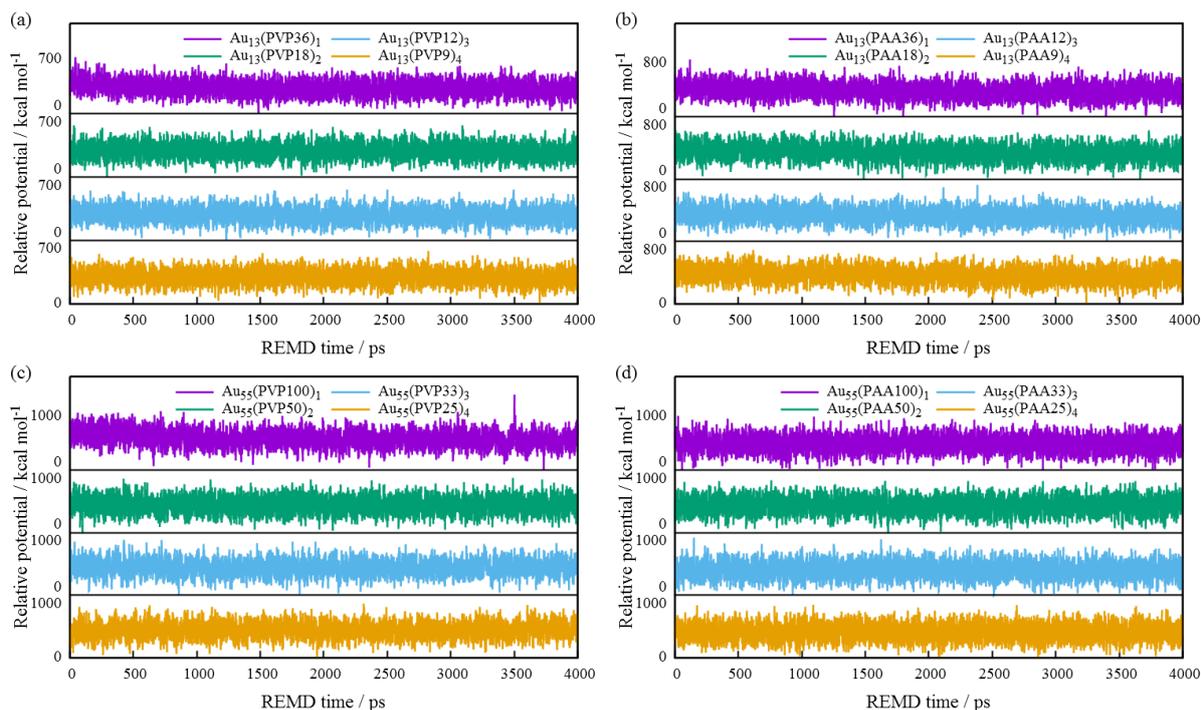


図 B.3 熱浴温度 300 K における各系のポテンシャルエネルギーの時間変化。縦軸は各モデル系での最低エネルギーからの相対値。(a) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}n')$ モデル系, (b) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}n')$ モデル系, (c) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}n)$ モデル系, (d) $\text{Au}_{55}(\text{PAA}n)$ モデル系

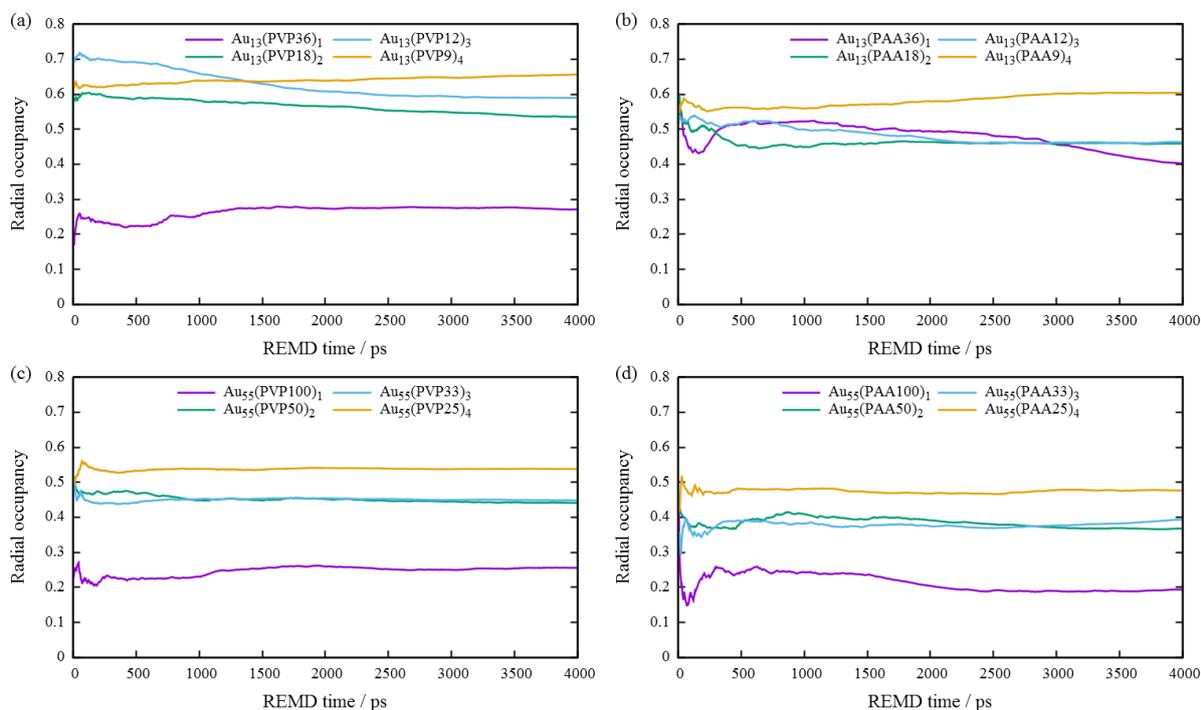


図 B.4 熱浴温度 300 K における各系の高分子の平均 ROD ピーク値の時間変化。(a) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}n')$ モデル系, (b) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}n')$ モデル系, (c) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}n)$ モデル系, (d) $\text{Au}_{55}(\text{PAA}n)$ モデル系

B REMD 計算結果の詳細

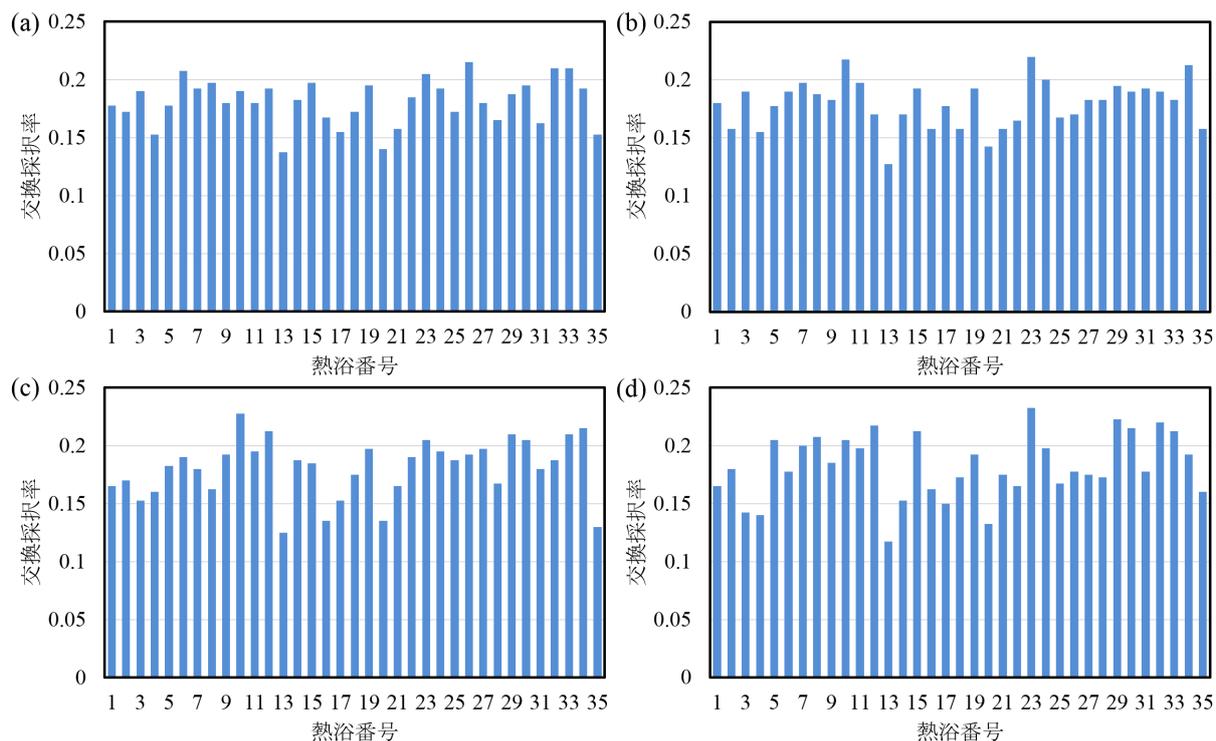


図 B.5 $\text{Au}_{13}(\text{PVP}36/m)_m$ の各モデルのレプリカ交換採択率。(a) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}36)_1$,
(b) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}18)_2$, (c) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}12)_3$, (d) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}9)_4$

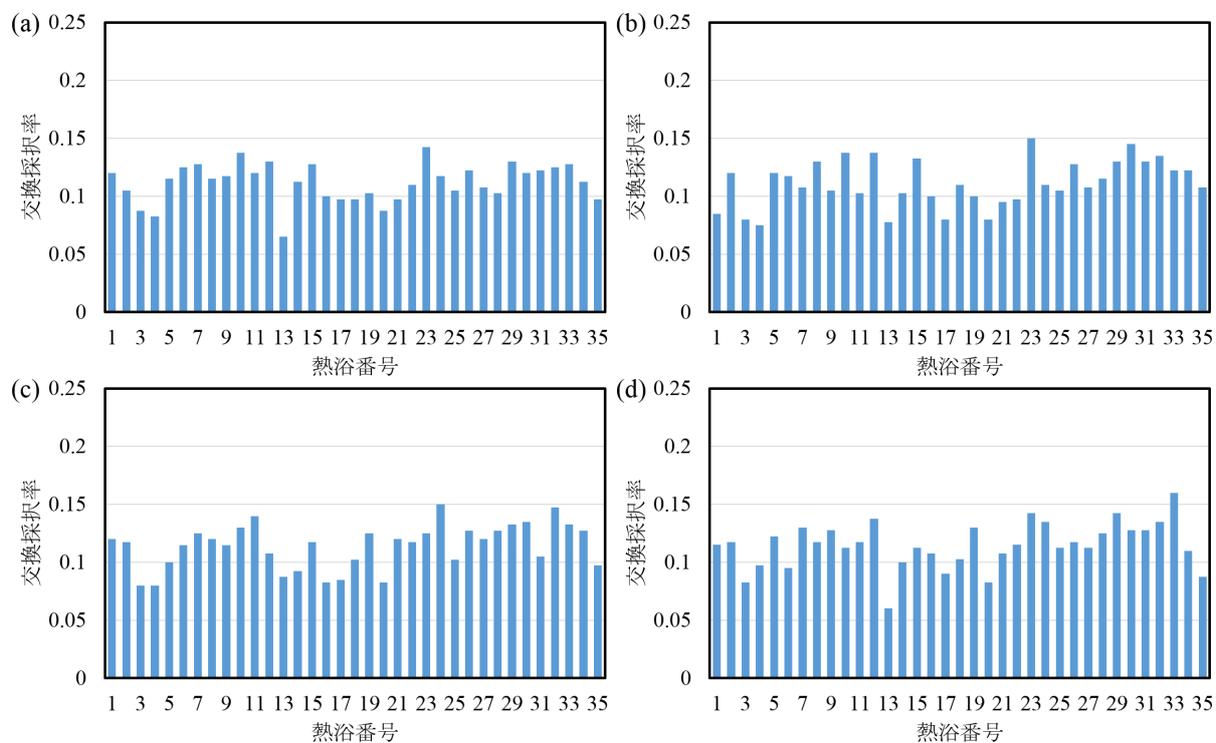


図 B.6 $\text{Au}_{13}(\text{PAA}36/m)_m$ の各モデルのレプリカ交換採択率。(a) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}36)_1$,
(b) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}18)_2$, (c) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}12)_3$, (d) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}9)_4$

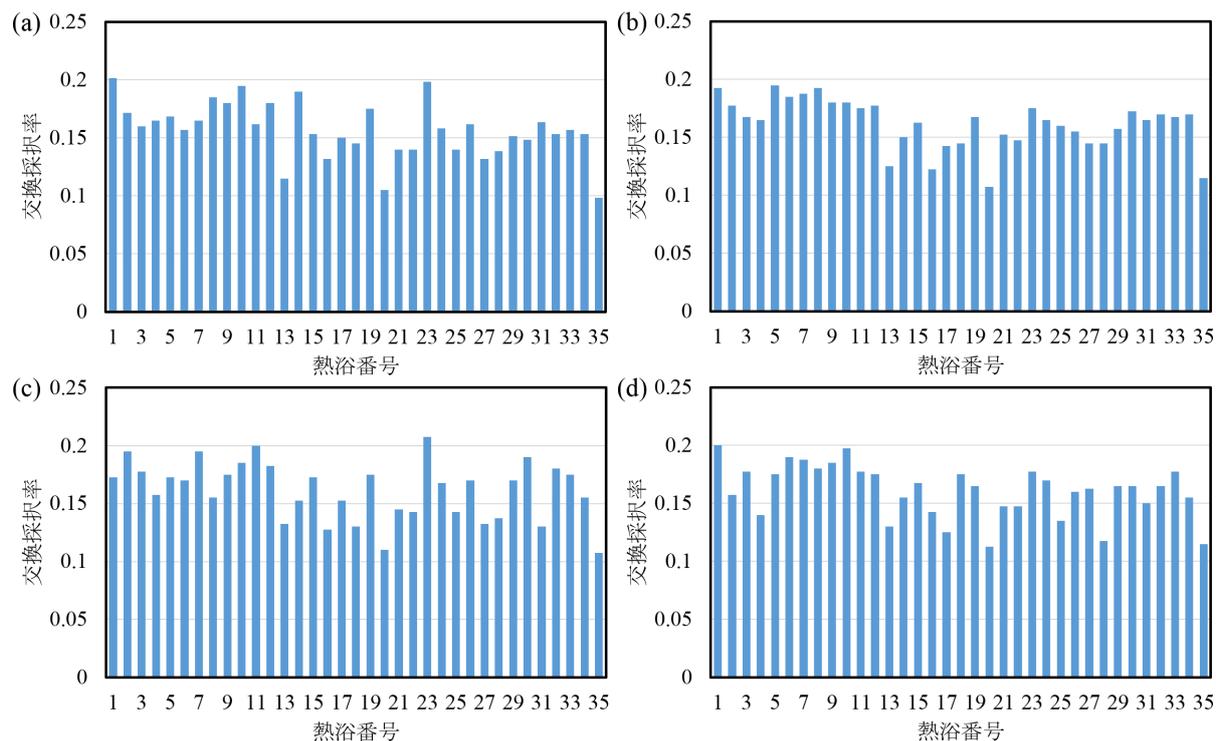


図 B.7 $\text{Au}_{55}(\text{PVP}100/m)_m$ の各モデルのレプリカ交換採択率。(a) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}100)_1$,
(b) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}50)_2$, (c) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}33)_3$, (d) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}25)_4$

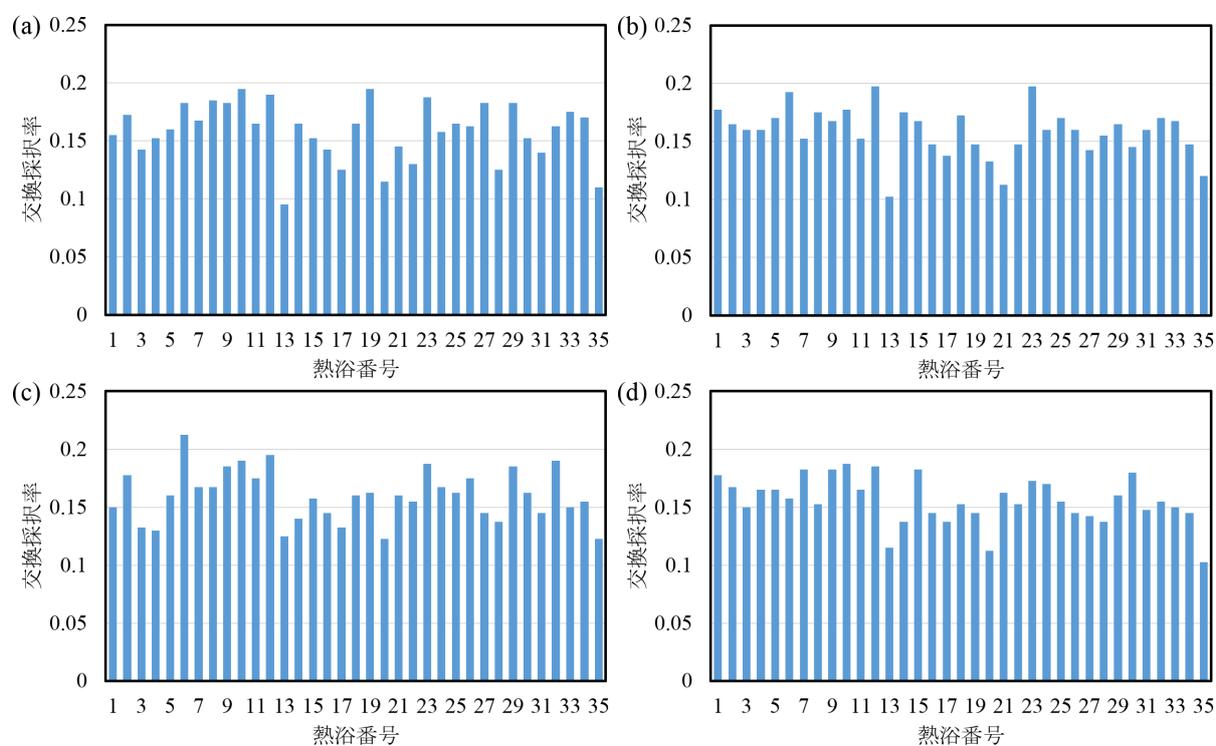


図 B.8 $\text{Au}_{55}(\text{PAA}100/m)_m$ の各モデルのレプリカ交換採択率。(a) $\text{Au}_{55}(\text{PAA}100)_1$,
(b) $\text{Au}_{55}(\text{PAA}50)_2$, (c) $\text{Au}_{55}(\text{PAA}33)_3$, (d) $\text{Au}_{55}(\text{PAA}25)_4$

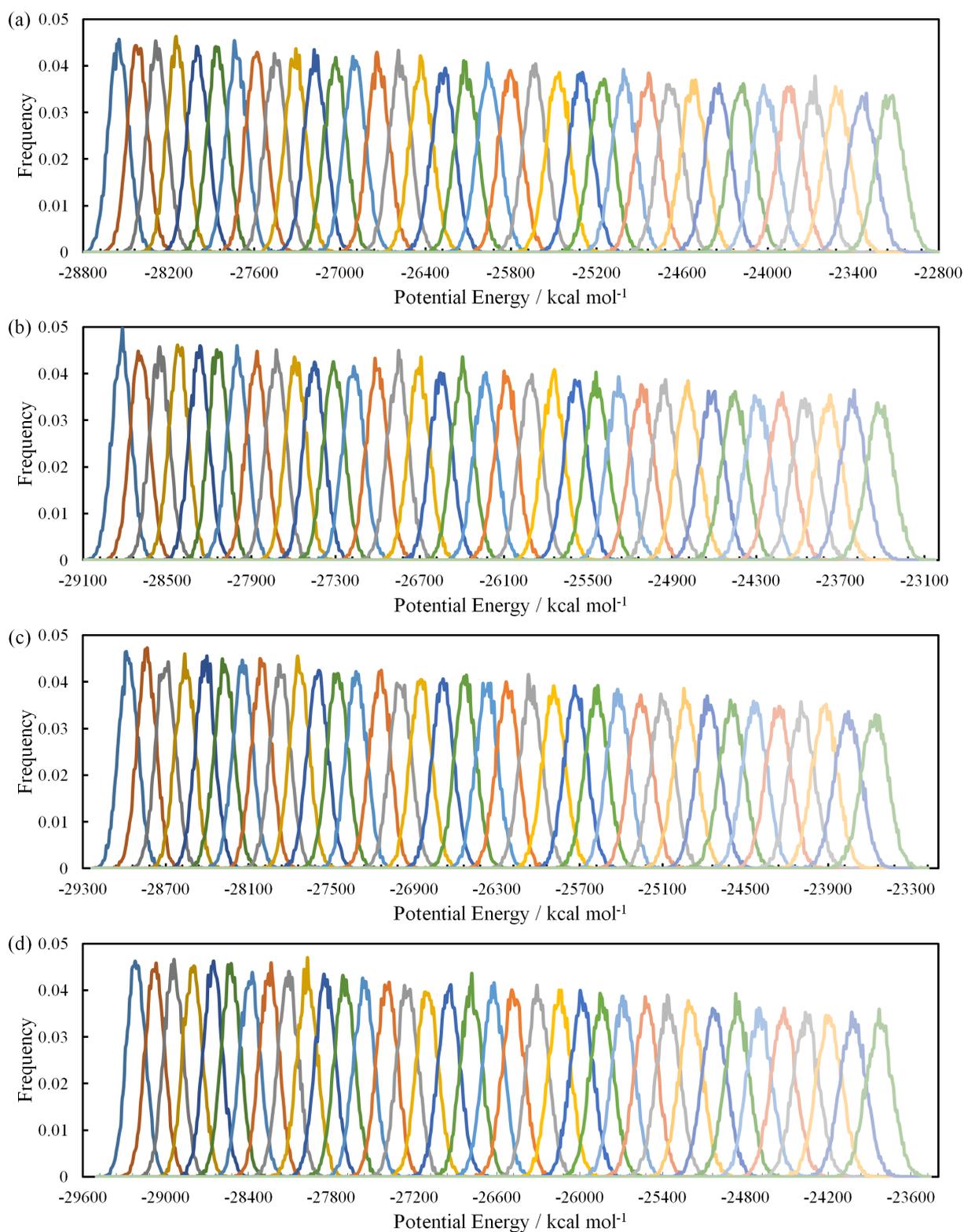


図 B.9 $\text{Au}_{13}(\text{PVP}n')_m$ モデル系に対する REMD から得た全ポテンシャルエネルギーの正準分布。それぞれの分布は左から順に低温の熱浴から高温の熱浴に対応するように並んでいる。
(a) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}36)_1$, (b) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}18)_2$, (c) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}12)_3$, (d) $\text{Au}_{13}(\text{PVP}9)_4$

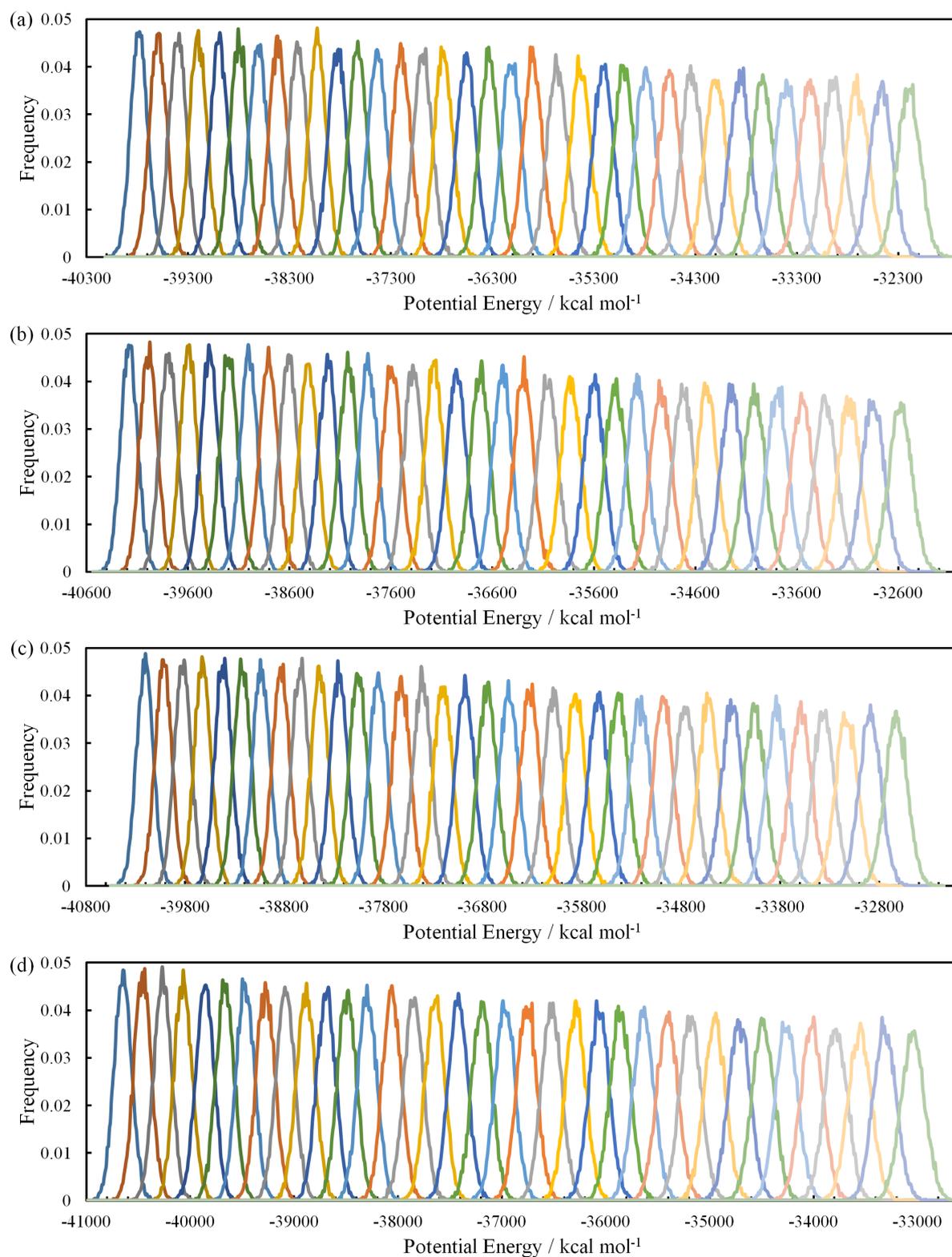


図 B.10 $\text{Au}_{13}(\text{PAA}n')_m$ モデル系に対する REMD から得た全ポテンシャルエネルギーの正準分布。それぞれの分布は左から順に低温の熱浴から高温の熱浴に対応するように並んでいる。
(a) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}36)_1$, (b) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}18)_2$, (c) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}12)_3$, (d) $\text{Au}_{13}(\text{PAA}9)_4$

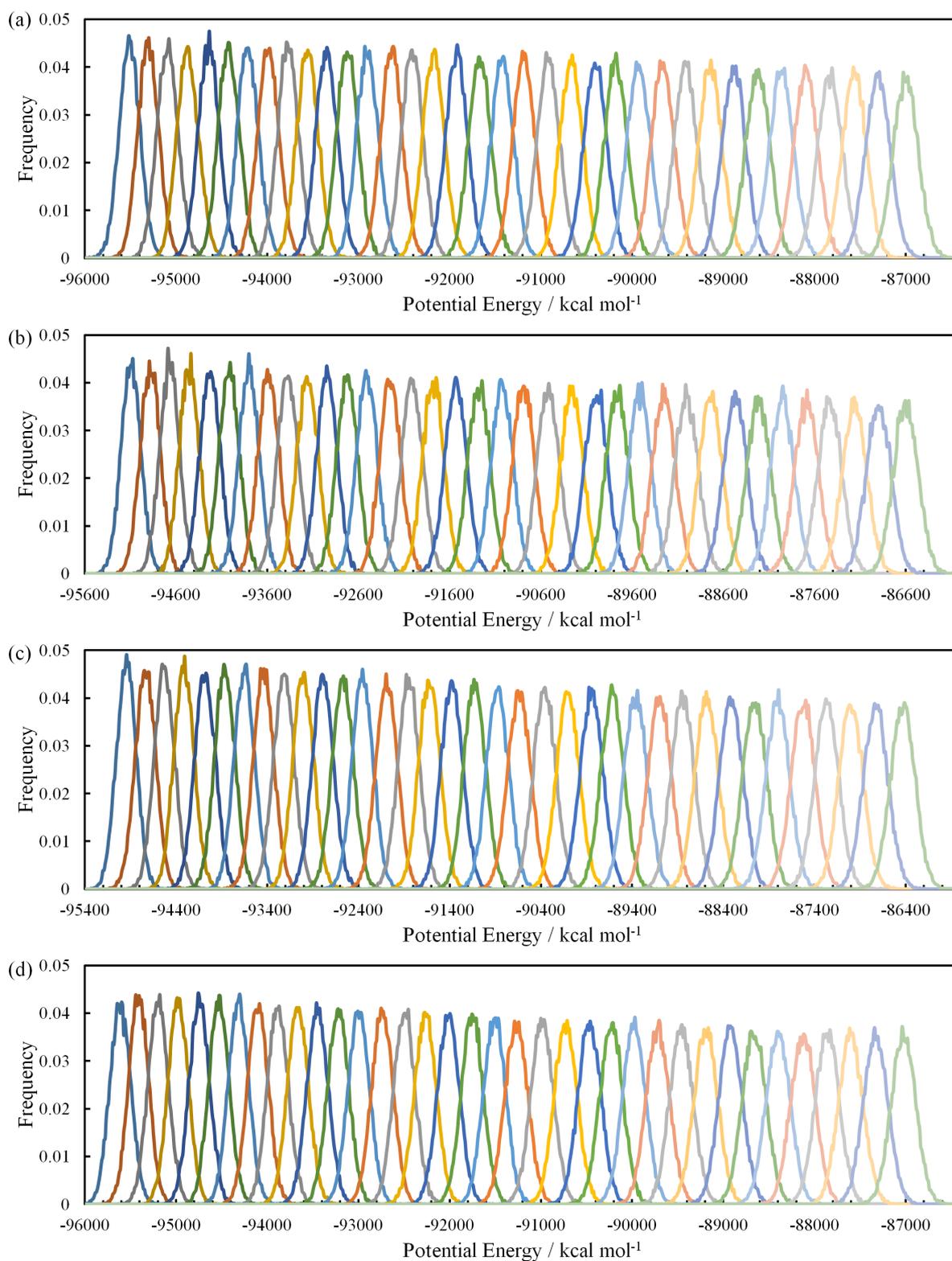


図 B.11 $\text{Au}_{55}(\text{PVP}n)_m$ モデル系に対する REMD から得た全ポテンシャルエネルギーの正準分布。それぞれの分布は左から順に低温の熱浴から高温の熱浴に対応するように並んでいる。
(a) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}100)_1$, (b) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}50)_2$, (c) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}33)_3$, (d) $\text{Au}_{55}(\text{PVP}25)_4$

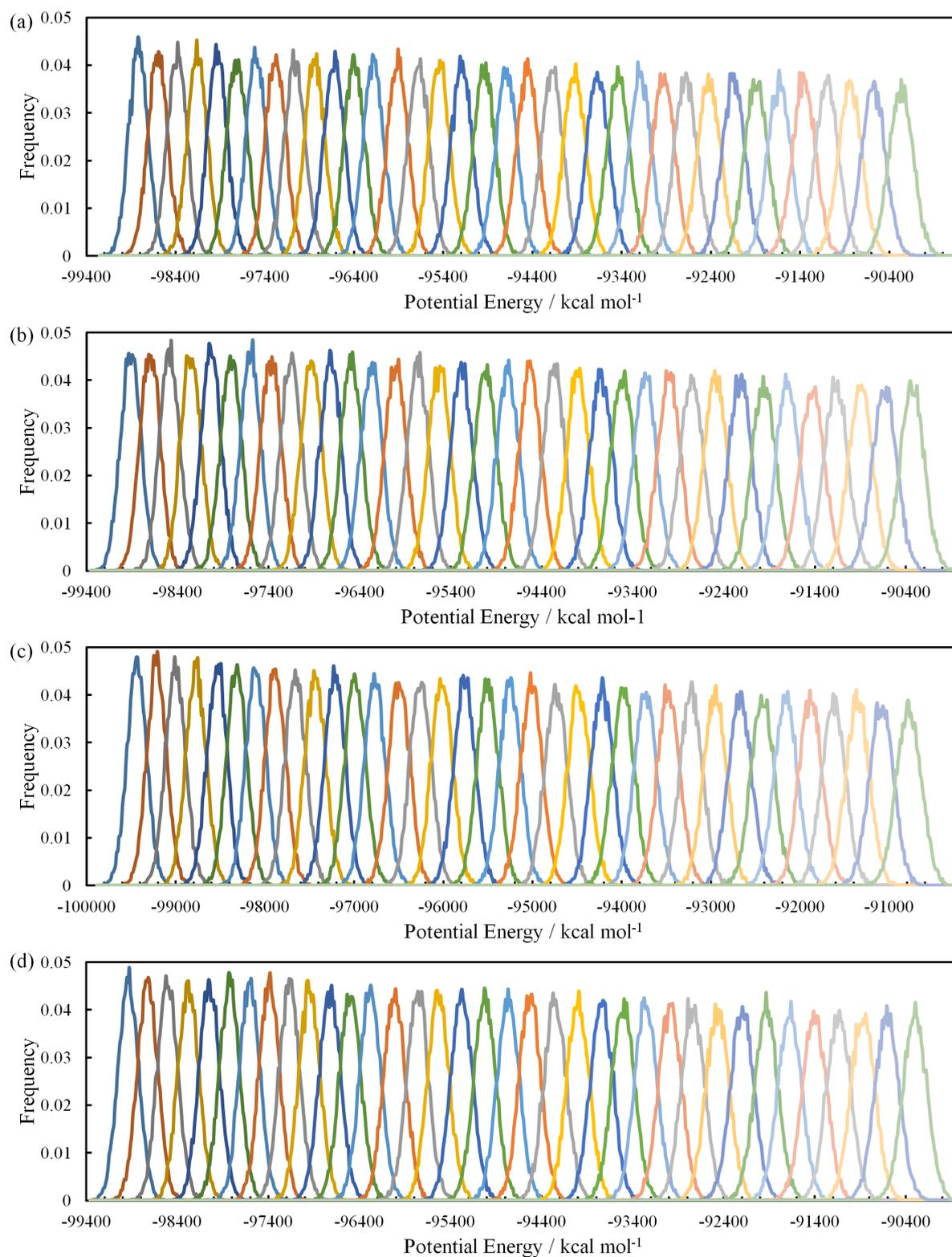


図 B.12 $\text{Au}_{55}(\text{PVP}n)_m$ モデル系に対する REMD から得た全ポテンシャルエネルギーの正準分布。それぞれの分布は左から順に低温の熱浴から高温の熱浴に対応するように並んでいる。
(a) $\text{Au}_{55}(\text{PAA100})_1$, (b) $\text{Au}_{55}(\text{PAA50})_2$, (c) $\text{Au}_{55}(\text{PAA33})_3$, (d) $\text{Au}_{55}(\text{PAA25})_4$

論文目録

主論文

- [1] "DFT calculations for aerobic oxidation of alcohols over neutral Au₆ cluster",
Kohei Sakata, Kohei Tada, Satoru Yamada, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami,
Shusuke Yamanaka, and Mitsutaka Okumura,
Molecular Physics, volume 112 (2014), issue 3-4, pages 385-392.
- [2] "Theoretical investigation for isomerization of allylic alcohols over Au₆ cluster",
Kohei Sakata, Hiroaki Koga, Tamao Ishida, Jun Aimoto, Makoto Tokunaga, and Mitsutaka Okumura,
Gold Bulletin, Volume 48 (2015), issue 1, pages 31-37.
- [3] "Theoretical Investigation for Hetero-junction Effects in Polymer-stabilized Au Nano-cluster Catalysis: Difference in Catalytic Activity between Au:PVP and Au:PAA",
Kohei Sakata, Yoshinori Ato, Kohei Tada, Hiroaki Koga, Shusuke Yamanaka, Takashi Kawakami, Toru Saito, and Mitsutaka Okumura,
Chemistry Letters, in press.

参考論文

- [1] "DFT calculations of the Heterojunction Effect for Precious Metal Cluster Catalysts",
Mitsutaka Okumura, **Kohei Sakata**, Kohei Tada, Satoru Yamada, Kazuyuki Okazaki,
Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, and Shusuke Yamanaka, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, volume 26 (2012), pages 363-375.
- [2] "DFT calculations for chlorine elimination from chlorine-adsorbed gold clusters by hydrogen",

- Kohei Tada, **Kohei Sakata**, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, and Mitsutaka Okumura,
Chemical Physical Letters, volume 579 (2013), pages 94-99.
- [3] "DFT calculations for Au adsorption onto a reduced TiO₂ (110) surface with the coexistence of Cl",
Kohei Tada, **Kohei Sakata**, Satoru Yamada, Kazuyuki Okazaki, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, and Mitsutaka Okumura, *Molecular Physics*, volume 112 (2014), issue 3-4, pages 365-378.
- [4] "Theoretical Investigation on the Optical Properties of Diphosphine-protected Au₈ Cluster Complexes",
Sachio Hayashi, Kohei Tada, **Kohei Sakata**, Hiroaki Koga, Shusuke Yamanaka, Takashi Kawakami, Yasutaka Kitagawa, and Mitsutaka Okumura, *Chemistry Letters*, volume 43 (2014), issue 6, pages 880-882.
- [5] "Formation of Gold Clusters on La-Ni Mixed Oxides and Its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes",
Tamao Ishida, Jun Aimoto, Akiyuki Hamasaki, Hironori Ohashi, Tetsuo Honma, Takushi Yokoyama, **Kohei Sakata**, Mitsutaka Okumura, Makoto Tokunaga, *Chemistry Letters*, volume 43 (2014), issue 8, pages 1368-1370.
- [6] "Theoretical Investigation on the Au-Anchor Site in Phosphate-Doped Au/Al₂O₃",
Kohei Tada, Hiroaki Koga, **Kohei Sakata**, Atsushi Oguni, Toru Saito, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, and Mitsutaka Okumura,
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, volume 13 (2015), pages 380-384.

参考文献

- [1] B. Hammer and J. Nørskov. *Nature*, Vol. 376, No. 6537, pp. 238–240, 1995.
- [2] N. Saliba, D. Parker, and B. Koel. *Surface science*, Vol. 410, No. 2, pp. 270–282, 1998.
- [3] L. McEwan, M. Julius, S. Roberts, and J. C. Fletcher. *Gold Bulletin*, Vol. 43, No. 4, 2010.
- [4] A. G. Sault, R. J. Madix, and C. T. Campbell. *Surface science*, Vol. 169, No. 2, pp. 347–356, 1986.
- [5] R. F. Service. *Science*, Vol. 304, No. 5678, p. 1732, 2004.
- [6] 井村考平. *Molecular Science*, Vol. 1, No. 1, p. A0006, 2007.
- [7] M. Faraday. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 147, pp. 145–181, 1857.
- [8] C. Rao and A. Cheetham. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 11, No. 12, pp. 2887–2894, 2001.
- [9] S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda. *Accounts of chemical research*, Vol. 47, No. 3, pp. 816–824, 2014.
- [10] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, and P. B. Wells. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, No. 13, pp. 444b–445, 1973.
- [11] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada. *Chemistry Letters*, Vol. 16, No. 2, pp. 405–408, 1987.
- [12] M. Haruta. *The Chemical Record*, Vol. 3, No. 2, pp. 75–87, 2003.
- [13] D. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, and M. Haruta. *Journal of Catalysis*, Vol. 177, No. 1, pp. 1–10, 1998.
- [14] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima. *Journal of catalysis*, Vol. 115, No. 2, pp. 301–309, 1989.
- [15] R. M. T. Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, and M. Haruta. *Journal of Catalysis*, Vol. 168, No. 1, pp. 125–127, 1997.

- [16] M. Kahlich, H. Gasteiger, and R. J. Behm. *Journal of Catalysis*, Vol. 182, No. 2, pp. 430–440, 1999.
- [17] R. Waters, J. Weimer, and J. Smith. *Catalysis letters*, Vol. 30, No. 1-4, pp. 181–188, 1994.
- [18] T. Aida, R. Higuchi, and H. Niiyama. *Chemistry Letters*, Vol. 19, No. 12, pp. 2247–2250, 1990.
- [19] Y. Takita, T. Imamura, Y. Mizuhara, Y. Abe, and T. Ishihara. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 1, No. 2, pp. 79–87, 1992.
- [20] A. Ueda, T. Oshima, and M. Haruta. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 12, No. 2, pp. 81–93, 1997.
- [21] A. Ueda and M. Haruta. *Gold Bulletin*, Vol. 32, No. 1, pp. 3–11, 1999.
- [22] A. Ueda and M. Haruta. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 18, No. 1, pp. 115–121, 1998.
- [23] L. Yan, X. Zhang, T. Ren, H. Zhang, X. Wang, and J. Suo. *Chemical Communications*, No. 8, pp. 860–861, 2002.
- [24] H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, and M. Haruta. *Chem. Commun.*, No. 3, pp. 271–272, 1997.
- [25] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, and A. Andreev. *Journal of Catalysis*, Vol. 158, No. 1, pp. 354–355, 1996.
- [26] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, and I. Mitov. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 202, No. 1, pp. 91–97, 2000.
- [27] H. Sakurai and M. Haruta. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 127, No. 1, pp. 93–105, 1995.
- [28] T. Hayashi, K. Tanaka, and M. Haruta. *Journal of Catalysis*, Vol. 178, No. 2, pp. 566–575, 1998.
- [29] M. Haruta, B. Uphade, S. Tsubota, and A. Miyamoto. *Research on chemical intermediates*, Vol. 24, No. 3, pp. 329–336, 1998.
- [30] Y. A. Kalvachev, T. Hayashi, S. Tsubota, and M. Haruta. *Journal of Catalysis*, Vol. 186, No. 1, pp. 228–233, 1999.
- [31] B. Uphade, T. Akita, Tomokiand Nakamura, and M. Haruta. *Journal of Catalysis*, Vol. 209, No. 2, pp. 331–340, 2002.
- [32] E. E. Stangland, K. B. Stavens, R. P. Andres, and W. N. Delgass. *Journal of Catalysis*,

-
- Vol. 191, No. 2, pp. 332–347, 2000.
- [33] G. Mul, A. Zwijnenburg, B. van der Linden, M. Makkee, and J. A. Moulijn. *Journal of Catalysis*, Vol. 201, No. 1, pp. 128–137, 2001.
- [34] C. Qi, M. Akita, Tomokiand Okumura, and M. Haruta. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 218, No. 1, pp. 81–89, 2001.
- [35] C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, and M. Rossi. *Topics in Catalysis*, Vol. 13, No. 3, pp. 231–236, 2000.
- [36] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, and G. Martra. *Catalysis Today*, Vol. 61, No. 1, pp. 165–172, 2000.
- [37] J. Jia, K. Haraki, J. N. Kondo, K. Domen, and K. Tamaru. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, No. 47, pp. 11153–11156, 2000.
- [38] G. C. Bond and P. Sermon. *Gold Bulletin*, Vol. 6, No. 4, pp. 102–105, 1973.
- [39] M. Okumura, T. Akita, and M. Haruta. *Catalysis today*, Vol. 74, No. 3, pp. 265–269, 2002.
- [40] J. E. Bailie, H. A. Abdullah, J. A. Anderson, C. H. Rochester, N. V. Richardson, N. Hodge, J.-G. Zhang, A. Burrows, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 3, No. 18, pp. 4113–4121, 2001.
- [41] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, and P. Claus. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 71, No. 8, pp. 869–873, 1999.
- [42] B. Nkosi, N. J. Coville, G. J. Hutchings, M. D. Adams, J. Friedl, and F. E. Wagner. *Journal of Catalysis*, Vol. 128, No. 2, pp. 366–377, 1991.
- [43] M. Haruta. *Catalysis Today*, Vol. 36, No. 1, pp. 153–166, 1997.
- [44] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman. *Science*, Vol. 281, No. 5383, pp. 1647–1650, 1998.
- [45] M. Chen and D. W. Goodman. *Science*, Vol. 306, No. 5694, pp. 252–255, 2004.
- [46] G. C. Bond and D. T. Thompson. *Catalysis Reviews*, Vol. 41, No. 3-4, pp. 319–388, 1999.
- [47] G. C. Bond and D. T. Thompson. *Gold Bulletin*, Vol. 33, No. 2, pp. 41–50, 2000.
- [48] S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, and V. F. Puentes. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43, No. 19, pp. 2538–2540, 2004.
- [49] J. Guzman, S. Carrettin, and A. Corma. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 10, pp. 3286–3287, 2005.
- [50] I. N. Remediakis, N. Lopez, and J. K. Nørskov. *Angewandte Chemie International Edition*,

- Vol. 44, No. 12, pp. 1824–1826, 2005.
- [51] A. Abad, C. Almela, A. Corma, and H. García. *Chemical communications*, Vol. There is no corresponding record for this reference, No. 30, pp. 3178–3180, 2006.
- [52] T. Tsukuda, H. Tsunoyama, and H. Sakurai. *Chemistry-an Asian journal*, Vol. 6, No. 3, pp. 736–748, 2011.
- [53] H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, and T. Tsukuda. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 26, pp. 9374–9375, 2005.
- [54] I. Kamiya, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, and H. Sakurai. *Chemistry Letters*, Vol. 36, No. 5, pp. 646–647, 2007.
- [55] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, and T. Tsukuda. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 20, pp. 7086–7093, 2009.
- [56] F. Shi, Q. Zhang, Y. Ma, Y. He, and Y. Deng. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 12, pp. 4182–4183, 2005.
- [57] C. Y. Ma, Z. Mu, J. J. Li, Y. G. Jin, J. Cheng, G. Q. Lu, Z. P. Hao, and S. Z. Qiao. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 8, pp. 2608–2613, 2010.
- [58] Y. Guan and E. J. Hensen. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 361, No. 1, pp. 49–56, 2009.
- [59] Z. Wang, J. Zhang, Z. Yin, S. Wu, D. Mandler, and H. Zhang. *Nanoscale*, Vol. 4, No. 8, pp. 2728–2733, 2012.
- [60] Z. Zanolli, R. Leghrib, A. Felten, J.-J. Pireaux, E. Llobet, and J.-C. Charlier. *ACS nano*, Vol. 5, No. 6, pp. 4592–4599, 2011.
- [61] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, and M. Rossi. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43, No. 43, pp. 5812–5815, 2004.
- [62] M. Haruta. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol. 7, No. 3, pp. 163–172, 2004.
- [63] I. N. Remediakis, N. Lopez, and J. K. Nørskov. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 291, No. 1, pp. 13–20, 2005.
- [64] M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, and R. T. Sanchez. *Catalysis Today*, Vol. 29, No. 1, pp. 443–447, 1996.
- [65] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, and M. Haruta. Chapter one - heterogeneous catalysis by gold. Vol. 55 of *Advances in Catalysis*, pp. 1 – 126. Academic Press, 2012.

-
- [66] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph, and E. Kurpejović. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43, No. 47, pp. 6545–6547, 2004.
- [67] S. Carrettin, J. Guzman, and A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, No. 15, pp. 2242–2245, 2005.
- [68] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, and F. Sánchez. *Chemical communications*, No. 27, pp. 3451–3453, 2005.
- [69] A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, and F. Sanchez. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 46, No. 41, pp. 7820–7822, 2007.
- [70] Q. Fu, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos. *Science*, Vol. 301, No. 5635, pp. 935–938, 2003.
- [71] J. K. Edwards, B. Solsona, E. Ntainjua, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings. *Science*, Vol. 323, No. 5917, pp. 1037–1041, 2009.
- [72] M. Okumura, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, T. Akita, S. Tsubota, and M. Haruta. *Chemistry Letters*, Vol. 32, No. 9, pp. 822–823, 2003.
- [73] T. Choudhary, C. Sivadinarayana, A. Datye, D. Kumar, and D. W. Goodman. *Catalysis letters*, Vol. 86, No. 1-3, pp. 1–8, 2003.
- [74] D. Mei, E. W. Hansen, and M. Neurock. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 3, pp. 798–810, 2003.
- [75] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, and P. Claus. *Catalysis Today*, Vol. 72, No. 1, pp. 63–78, 2002.
- [76] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, and P. Claus. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, No. 7, pp. 1905–1911, 2003.
- [77] C. Milone, M. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, and S. Galvagno. *Chemical Communications*, No. 8, pp. 868–869, 2002.
- [78] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, and R. Touroude. *Journal of Catalysis*, Vol. 223, No. 2, pp. 328–339, 2004.
- [79] 山口辰男, 横田耕史郎, 山松節男. *科学と工業*, Vol. 86, No. 1, pp. 17–24, 2012.
- [80] T. H. Lee and K. M. Ervin. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, No. 40, pp. 10023–10031, 1994.
- [81] W. T. Wallace and R. L. Whetten. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 25, pp. 7499–7505, 2002.

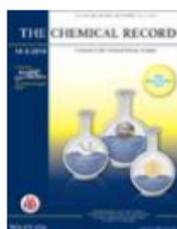
- [82] Y. D. Kim, M. Fischer, and G. Ganteför. *Chemical physics letters*, Vol. 377, No. 1, pp. 170–176, 2003.
- [83] H.-J. Zhai and L.-S. Wang. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 122, No. 5, pp. 51101–54100, 2005.
- [84] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, and D. M. Rayner. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 23, pp. 8416–8423, 2005.
- [85] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, and M. Haruta. *Catalysis Letters*, Vol. 51, No. 1-2, pp. 53–58, 1998.
- [86] M. Okumura, S. Tsubota, M. Iwamoto, and M. Haruta. *Chemistry letters*, Vol. 27, No. 4, pp. 315–316, 1998.
- [87] M. Okumura and M. Haruta. *Chemistry Letters*, Vol. 29, No. 4, pp. 396–397, 2000.
- [88] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, and Y. Nakahara. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 63, pp. 695–704, 1991.
- [89] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. Van Veen, M. Muhler, V. Plzak, and R. J. Behm. *Journal of Catalysis*, Vol. 197, No. 1, pp. 113–122, 2001.
- [90] Z.-P. Liu, P. Hu, and A. Alavi. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 49, pp. 14770–14779, 2002.
- [91] J. Wang and B. Hammer. *Topics in Catalysis*, Vol. 44, No. 1-2, pp. 49–56, 2007.
- [92] S. Laursen and S. Linic. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 16, pp. 6689–6693, 2009.
- [93] H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, and T. Tsukuda. *Langmuir*, Vol. 20, No. 26, pp. 11293–11296, 2004.
- [94] H. Sakurai, H. Tsunoyama, and T. Tsukuda. *Journal of organometallic chemistry*, Vol. 692, No. 1, pp. 368–374, 2007.
- [95] R. N. Dhital, A. Murugadoss, and H. Sakurai. *Chemistry-an Asian Journal*, Vol. 7, No. 1, p. 55, 2012.
- [96] D. Astruc, F. Lu, and J. R. Aranzas. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, No. 48, pp. 7852–7872, 2005.
- [97] M. Filali, M. A. Meier, U. S. Schubert, and J.-F. Gohy. *Langmuir*, Vol. 21, No. 17, pp. 7995–8000, 2005.
- [98] H. Zhao, X. Kang, and L. Liu. *Macromolecules*, Vol. 38, No. 26, pp. 10619–10622, 2005.

-
- [99] H. Kitahara and H. Sakurai. *Chemistry Letters*, Vol. 39, No. 1, pp. 46–48, 2010.
- [100] R. Coquet, K. L. Howard, and D. J. Willock. *Chemical Society Reviews*, Vol. 37, No. 9, pp. 2046–2076, 2008.
- [101] L. Molina and B. Hammer. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 291, No. 1, pp. 21–31, 2005.
- [102] M. Okumura, Y. Kitagawa, and T. Kawakami. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 110, No. 15, pp. 2903–2911, 2010.
- [103] M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, and M. Haruta. *Chemical Physics Letters*, Vol. 459, No. 1, pp. 133–136, 2008.
- [104] A. Kudelski. *Langmuir*, Vol. 19, No. 9, pp. 3805–3813, 2003.
- [105] S. Karanjit. *Theoretical and Experimental Studies on Gold and Gold-Based Bimetallic Nanocluster Catalysts*. 博士学位論文, 大阪大学, 大阪府豊中市, 2015.
- [106] R. G. Parr and W. Yang. 原子・分子の密度汎関数法. Springer Japan, 1996.
- [107] P. Hohenberg and W. Kohn. *Physical review*, Vol. 136, No. 3B, p. B864, 1964.
- [108] M. Levy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 76, No. 12, pp. 6062–6065, 1979.
- [109] 岡崎進, 吉井範行. コンピュータ・シミュレーションの基礎: 分子のミクロな性質を解明するために. 化学同人, 第2版, 2011.
- [110] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case. *Journal of computational chemistry*, Vol. 25, No. 9, pp. 1157–1174, 2004.
- [111] 岡本祐幸. 第2章 拡張アンサンブルの方法. 生体系のコンピュータ・シミュレーション: タンパク質の構造をどこまで予測できるか, 化学フロンティア, 第8巻. 化学同人, 2002.
- [112] R. H. Swendsen and J.-S. Wang. *Physical Review Letters*, Vol. 57, No. 21, p. 2607, 1986.
- [113] D. J. Earl and M. W. Deem. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 7, No. 23, pp. 3910–3916, 2005.
- [114] K. Hukushima and K. Nemoto. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 65, No. 6, pp. 1604–1608, 1996.
- [115] Y. Sugita and Y. Okamoto. *Chemical physics letters*, Vol. 314, No. 1, pp. 141–151, 1999.
- [116] Y. Iba. *International Journal of Modern Physics C*, Vol. 12, No. 05, pp. 623–656, 2001.
- [117] S. Karanjit, K. Bobuatong, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Sakurai. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 113, No. 4, pp. 428–436, 2013.
- [118] K. Bobuatong, S. Karanjit, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Sakurai. *Physical Chemistry*

- Chemical Physics*, Vol. 14, No. 9, pp. 3103–3111, 2012.
- [119] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. Montgomery, J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. Millam, M. Klene, J. Knox, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, V. Zakrzewski, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, S. Dapprich, A. Daniels, Ö. Farkas, J. Foresman, J. Ortiz, J. Cioslowski, and D. Fox. Gaussian 09, revision d.01 (gaussian, inc., wallingford, ct, 2009), 2009.
- [120] R. Uma, C. Crévisy, and R. Grée. *Chemical reviews*, Vol. 103, No. 1, pp. 27–52, 2003.
- [121] R. C. van der Drift, E. Bouwman, and E. Drent. *Journal of organometallic chemistry*, Vol. 650, No. 1, pp. 1–24, 2002.
- [122] A. Nakamura, A. Hamasaki, S. Goto, M. Utsunomiya, and M. Tokunaga. *Advanced Synthesis & Catalysis*, Vol. 353, No. 6, pp. 973–984, 2011.
- [123] P. Servin, R. Laurent, H. Dib, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, J.-P. Majoral, and A.-M. Caminade. *Tetrahedron Letters*, Vol. 53, No. 30, pp. 3876–3879, 2012.
- [124] A. Zharmagambetova, E. Ergozhin, Y. L. Sheludyakov, S. Mukhamedzhanova, I. Kurmanbayeva, B. Selenova, and B. Utkelov. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 177, No. 1, pp. 165–170, 2001.
- [125] P. Servin, R. Laurent, L. Gonsalvi, M. Tristany, M. Peruzzini, J.-P. Majoral, and A.-M. Caminade. *Dalton Transactions*, No. 23, pp. 4432–4434, 2009.
- [126] L. Menéndez-Rodríguez, P. Crochet, and V. Cadierno. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 366, pp. 390–399, 2013.
- [127] E. G. Corkum, S. Kalapugama, M. J. Hass, and S. H. Bergens. *RSC Advances*, Vol. 2, No. 8, pp. 3473–3476, 2012.
- [128] M. Ito, S. Kitahara, and T. Ikariya. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 17, pp. 6172–6173, 2005.
- [129] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M.-C. Lo, and G. C. Fu. *Journal of the American*

-
- Chemical Society*, Vol. 122, No. 40, pp. 9870–9871, 2000.
- [130] K. Tanaka and G. C. Fu. *The Journal of organic chemistry*, Vol. 66, No. 24, pp. 8177–8186, 2001.
- [131] M. Musolino, P. De Maio, A. Donato, and R. Pietropaolo. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 208, No. 1, pp. 219–224, 2004.
- [132] J. W. Kim, T. Koike, M. Kotani, K. Yamaguchi, and N. Mizuno. *Chemistry-A European Journal*, Vol. 14, No. 13, pp. 4104–4109, 2008.
- [133] E. Sadeghmoghaddam, C. Lam, D. Choi, and Y.-S. Shon. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 2, pp. 307–312, 2011.
- [134] E. Sadeghmoghaddam, K. Gaïeb, and Y.-S. Shon. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 405, No. 1, pp. 137–141, 2011.
- [135] E. Sadeghmoghaddam, H. Gu, and Y.-S. Shon. *ACS Catalysis*, Vol. 2, No. 9, pp. 1838–1845, 2012.
- [136] M. Moreno, L. N. Kissell, J. B. Jasinski, and F. P. Zamborini. *ACS Catalysis*, Vol. 2, No. 12, pp. 2602–2613, 2012.
- [137] W. Fang, J. Chen, Q. Zhang, W. Deng, and Y. Wang. *Chemistry-A European Journal*, Vol. 17, No. 4, pp. 1247–1256, 2011.
- [138] W. Fang, Q. Zhang, J. Chen, W. Deng, and Y. Wang. *Chemical Communications*, Vol. 46, No. 9, pp. 1547–1549, 2010.
- [139] K.-i. Shimizu, K. Kon, K. Shimura, and S. S. Hakim. *Journal of Catalysis*, Vol. 300, pp. 242–250, 2013.
- [140] F.-Z. Su, L. He, J. Ni, Y. Cao, H.-Y. He, and K.-N. Fan. *Chemical Communications*, No. 30, pp. 3531–3533, 2008.
- [141] T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, and M. Haruta. *Gold Bulletin*, Vol. 42, No. 4, pp. 267–274, 2009.
- [142] T. Ishida, R. Takamura, T. Takei, T. Akita, and M. Haruta. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 413, pp. 261–266, 2012.
- [143] X. Liu, R.-S. Ding, L. He, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, and K.-N. Fan. *ChemSusChem*, Vol. 6, No. 4, pp. 604–608, 2013.
- [144] T. Ishida, J. Aimoto, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Yokoyama, K. Sakata, M. Okumura, and M. Tokunaga. *Chemistry Letters*, Vol. 43, No. 8, pp. 1368–1370, 2014.

- [145] H. Tsunoyama, T. Tsukuda, and H. Sakurai. *Chemistry Letters*, Vol. 36, No. 2, pp. 212–213, 2007.
- [146] D. A. Case, J. T. Berryman, R. M. Betz, D. S. Cerutti, T. A. Cheatham III, T. E. and Darden, R. E. Duke, T. J. Giese, H. Gohlke, A. W. Goetz, N. Homeyer, S. Izadi, P. Janowski, J. Kaus, A. Kovalenko, T. S. Lee, S. LeGrand, P. Li, T. Luchko, R. Luo, B. Madej, K. M. Merz, G. Monard, P. Needham, H. Nguyen, H. T. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, D. R. Roe, A. Roitberg, R. Salomon-Ferrer, C. L. Simmerling, W. Smith, J. Swails, R. C. Walker, J. Wang, R. M. Wolf, X. Wu, D. M. York, and P. A. Kollman. Amber 2015, university of california, san francisco., 2015.
- [147] F. Iori, R. Di Felice, E. Molinari, and S. Corni. *Journal of computational chemistry*, Vol. 30, No. 9, pp. 1465–1476, 2009.
- [148] A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto. *Peptide Science*, Vol. 60, No. 2, pp. 96–123, 2001.



Title: When Gold Is Not Noble:
Catalysis by Nanoparticles

Author: Masatake Haruta

Publication: The Chemical Record

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Apr 29, 2003

Logged in as:
Kohei Sakata
Account #:
3000987962

[LOGOUT](#)

Copyright © 2003 The Japan Chemical Journal Forum
and Wiley Periodicals, Inc.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Kohei Sakata ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3783891451361
License date	Jan 07, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	The Chemical Record
Licensed Content Title	When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles
Licensed Content Author	Masatake Haruta
Licensed Content Date	Apr 29, 2003
Licensed Content Pages	13
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	2
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 8. and Table 3.
Will you be translating?	No
Order reference number	12
Title of your thesis / dissertation	高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒機能発現機構に関する理論的研究
Expected completion date	Feb 2016
Expected size (number of pages)	120
Requestor Location	Kohei Sakata 1-1 Machikaneyama Toyonaka, Japan 560-0043 Attn: Kohei Sakata
Billing Type	Invoice
Billing address	Kohei Sakata 1-1 Machikaneyama Toyonaka, Japan 560-0043 Attn: Kohei Sakata
Total	0 JPY

Would you like to purchase the full text of this article? If so, please continue on to the content ordering system located here: [Purchase PDF](#)

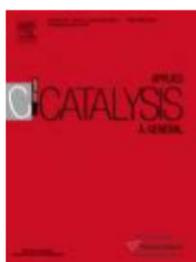


RightsLink®

Home

Account Info

Help



Title: CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies

Author: Ioannis N. Remediakis, Nuria Lopez, Jens K. Nørskov

Publication: Applied Catalysis A: General

Publisher: Elsevier

Date: 12 September 2005

Copyright © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Logged in as:
Kohei Sakata
Account #:
3000987962

LOGOUT

Order Completed

Thank you very much for your order.

This is a License Agreement between Kohei Sakata ("You") and Elsevier ("Elsevier"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the [payment terms and conditions](#).

[Get the printable license.](#)

License Number	3783900191826
License date	Jan 07, 2016
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Applied Catalysis A: General
Licensed content title	CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies
Licensed content author	Ioannis N. Remediakis, Nuria Lopez, Jens K. Nørskov
Licensed content date	12 September 2005
Licensed content volume number	291
Licensed content issue number	1-2
Number of pages	8
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Order reference number	63
Original figure numbers	Fig. 3. right
Title of your thesis/dissertation	高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒機能発現機構に関する理論的研究
Expected completion date	Feb 2016
Estimated size (number of pages)	120
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Permissions price	0 JPY
VAT/Local Sales Tax	0 JPY / 0.00 GBP
Total	0 JPY

ORDER MORE...

CLOSE WINDOW

Copyright © 2016 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com



Title: Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis

Author: Hironori Tsunoyama, Nobuyuki Ichikuni, Hidehiro Sakurai, et al

Publication: Journal of the American Chemical Society

Publisher: American Chemical Society

Date: May 1, 2009

Copyright © 2009, American Chemical Society

Logged in as:
Kohei Sakata

[LOGOUT](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)



RightsLink®

[Home](#)[Account Info](#)[Help](#)ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.**Title:**

Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon–Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water

Logged in as:

Kohei Sakata

[LOGOUT](#)**Author:**

Hironori Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Nobuyuki Ichikuni, et al

Publication: Langmuir**Publisher:** American Chemical Society**Date:** Dec 1, 2004

Copyright © 2004, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

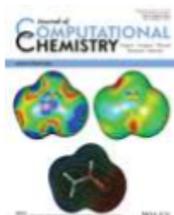
This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2016 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com



Title: Development and testing of a general amber force field

Author: Junmei Wang,Romain M. Wolf,James W. Caldwell,Peter A. Kollman,David A. Case

Publication: Journal of Computational Chemistry

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Apr 13, 2004

Copyright © 2004 Wiley Periodicals, Inc.

Logged in as:
Kohei Sakata
Account #:
3000987962

[LOGOUT](#)

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Kohei Sakata ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3783901014352
License date	Jan 07, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Journal of Computational Chemistry
Licensed Content Title	Development and testing of a general amber force field
Licensed Content Author	Junmei Wang,Romain M. Wolf,James W. Caldwell,Peter A. Kollman,David A. Case
Licensed Content Date	Apr 13, 2004
Licensed Content Pages	18
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Table 1.
Will you be translating?	No
Order reference number	110
Title of your thesis / dissertation	高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒機能発現機構に関する理論的研究
Expected completion date	Feb 2016
Expected size (number of pages)	120
Requestor Location	Kohei Sakata 1-1 Machikaneyama Toyonaka, Japan 560-0043 Attn: Kohei Sakata
Billing Type	Invoice
Billing address	Kohei Sakata 1-1 Machikaneyama Toyonaka, Japan 560-0043 Attn: Kohei Sakata
Total	0 JPY



RightsLink®

Home

Account
Info

Help



Title: Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives

Author: David J. Earl, Michael W. Deem

Publication: Physical Chemistry Chemical Physics

Publisher: Royal Society of Chemistry

Date: Sep 5, 2005

Copyright © 2005, Royal Society of Chemistry

Logged in as:
Kohei Sakata

LOGOUT

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Kohei Sakata ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3783541084454
License date	Jan 07, 2016
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Physical Chemistry Chemical Physics
Licensed Content Title	Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives
Licensed Content Author	David J. Earl, Michael W. Deem
Licensed Content Date	Sep 5, 2005
Licensed Content Volume	7
Licensed Content Issue	23
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	3
Distribution quantity	1
Format	print and electronic
Will you be translating?	no
Order reference number	113
Title of the thesis/dissertation	高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒機能発現機構に関する理論的研究
Expected completion date	Feb 2016
Estimated size	120
Requestor Location	Kohei Sakata 1-1 Machikaneyama Toyonaka, Japan 560-0043 Attn: Kohei Sakata
Billing Type	Invoice
Billing address	Kohei Sakata 1-1 Machikaneyama Toyonaka, Japan 560-0043 Attn: Kohei Sakata