

3C1b

密度汎関数理論に基づいた Ru 固体触媒を用いた 二酸化炭素のメタン化反応に関する解析

○島崎 智実¹, 赤丸 悟士², 阿部 孝之², 久保 百司¹

¹ 東北大院工, ² 富山大水素同位体科学センター

t-shimazaki@rift.mech.tohoku.ac.jp

固体触媒を用いた CO₂ メタン化反応は常圧下で反応が可能であることから、地球温暖化の主要因と目されている CO₂ の固定化に利用できる。近年、ドライプロセスでの粉体微粒子の表面修飾法である「多角バレルスパッタリング法」を利用して調製した Ru ナノ金属担持 TiO₂ 触媒が注目されている。多角バレルスパッタリング法で得られるナノ粒子は非常に均一な粒子径分布を有し、かつ Ru ナノ金属が高分散に担持される。このようにして得られた固体触媒は、低温（約 60 °C）で CO₂ 水素化反応が進行し始め、約 160 °C で転化率、選択率共に 100% の触媒活性を示す等、従来の触媒と比べて優れた特性を示すことが報告されている[1]。さらに、触媒活性は担持された Ru の粒径減少と共に増大することから、Ru のナノ粒子化と触媒活性の関連性が議論されている。しかし、現在まで Ru ナノ粒子の詳細な反応機構は明らかにされていない。そこで、密度汎関数理論 (DFT) に基づいた第一原理計算を用いて Ru 触媒の反応機構の解析を行った。

本研究では、周期境界条件下での DFT 計算を行った。計算には、DMol³ プログラム・パッケージを採用した。一般化勾配近似 (GGA) による PBE 汎関数を用い、基底関数には double-numerical plus polarization (DNP) を使用した。

CO₂ のメタン化反応が進行するには、CO₂ 分子が図 1a にあるようにベンドして吸着する必要があることを DFT 計算により示した。このとき、CO₂ 分子中の酸素原子に Ru 表面上の水素原子が攻撃することにより、水素付加反応が進行する。この反応の活性化バリアは 21.4 kcal/mol であり、反応の進行には高いエネルギー・バリアを乗り越える必要があることが分かった。一方、TiO₂ 上のナノ Ru の場合には (図 1b)、同様の水素付加反応は 13.5 kcal/mol の活性化エネルギーで進行する。よって、Ru 金属がナノ化することにより、活性化エネルギーが低下することを確認した。議論の詳細は当日に発表する。

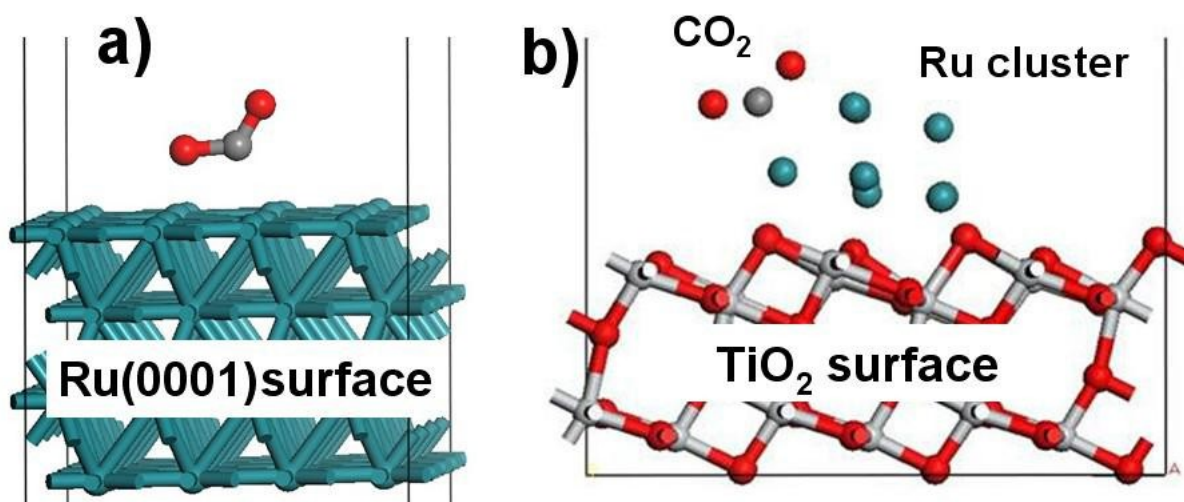


図 1 a) Ru(0001)表面上、b) Ru-nano-cluster/TiO₂ 上のベンドした CO₂ 分子の吸着構造

[1] T.Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 315 (2009).

3C2a

シトクローム c 酸化酵素のプロトン輸送機構： 経験的原子価結合法による研究

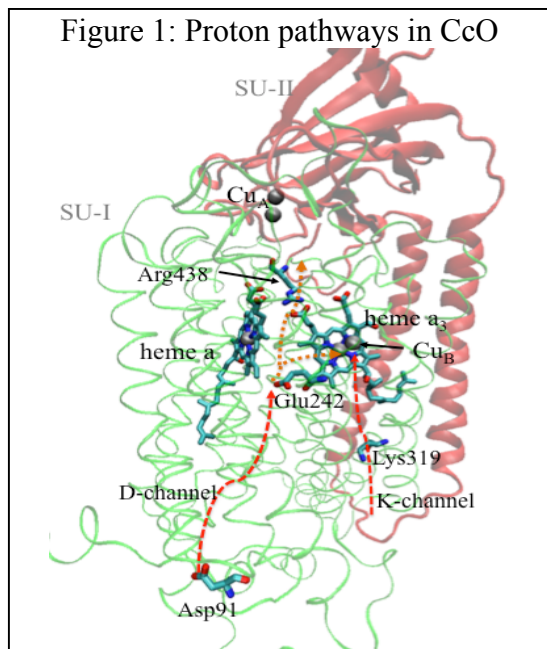
○山下 雄史¹, Voth, Gregory A.²

¹東大先端研, ²シカゴ大化学科

yamashita@lsbm.org

シトクローム c 酸化酵素 (cytochrome c oxidase, CcO) が持つプロトンポンプ機能は細胞呼吸のプロセスにおいて重要な役割を担っている。CcO はシトクローム c から受け取った電子で二核中心に捕捉した酸素分子を水分子へと還元する。この電子移動によってプロトン輸送が誘起されるのであるが、詳細な原子レベルでのメカニズムは明らかになっていない。本研究では、電子移動によってプロトン輸送の自由エネルギープロファイルがどのように変化するかを明らかにすることを目的としている。

CoO の重要な構造を Figure 1 に示す。CcO により能動的に汲み上げられるプロトンは D チャンネルを通っていることが実験によって明らかにされているが、チャンネルの終点である Glu242 のすぐ上には酸化還元中心である 2 つの heme に囲まれた Non-polar cavity が存在する。このような構造的特徴を見ても、Non-polar cavity におけるプロトンの振る舞いがどのように付近の酸化還元状態に影響を受けるかで、プロトン輸送経路の開閉が制御されているのではないかと容易に想像される。しかし、Non-polar cavity でのプロトンの振る舞いを実験的に直接観測するのは非常に困難である。有効な解決策の 1 つとして、分子動力学シミュレーションが期待されている。



方法論的観点からも、CcO によるプロトンポンプをシミュレーションすることは挑戦的なテーマである。特に、プロトンは水分子の存在下で化学結合の形成・開裂を伴う運動を頻繁に行っているため、標準の古典的経験力場を用いることはできない。本研究では multistate empirical valence bond 法 (MS-EVB 法, 多状態原子価結合法) [1] を採用して、プロトンを含む系の分子動力学シミュレーションを可能にしている。MS-EVB 法は化学者の直感に合致するもので、ab initio MD 法に比べ計算コストを大幅に削減できるのが利点である。さらに、ここでは MS-EVB モデルを拡張し heme a₃ の D-propionate (PRDa3) がプロトン化されることを可能にしている。この拡張は非常に本質的であり、もし PRDa3 がプロトン化できないモデルのまま分子動力学計算を実行すれば Non-polar cavity 内での水素結合ネットワークが影響を受け、結果として自由エネルギープロファイルが正しく計算できなくなる。

本研究の計算結果より、heme a に電子が移動したときに Non-polar cavity でプロトン輸送の自由エネルギー障壁が大きく下がることが分かった。これは Kaila 等 [2] によって提案されているメカニズムと良く一致するものである。heme a に電子が移動すると特徴的な水素結合ネットワークの変化が現れるが、このことが自由エネルギー障壁を低下させる本質的な役割を果たしていると考えられる。

References:

- [1] G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.* **39** 143 (2006), and more references therein
- [2] V. R. I. Kaila *et al*, *Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg.* **1787** 1205 (2009)
- [3] T. Yamashita and G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.* **134** 1147 (2012)

3C3b

量子古典混合系近似に基づく分子動力学シミュレーションを用いた無極性溶媒中と プロトン性極性溶媒中における分子内プロトン移動反応解析 —反応速度の実験値との対応を中心として—

○小嶋 秀和、山田 篤志、岡崎 進

名大院工

kojima.hidekazu@f.mbox.nagoya-u.ac.jp

プロトン移動は、凝縮系における基幹的な反応であり、プロトンの質量が軽いため量子効果が重要であると考えられている。本研究グループはこれまでに、量子古典混合系近似の枠組みにおいて化学反応の運動方程式の提案

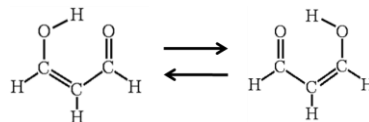


図1. MAの分子内プロトン移動反応

を行い[1, 2]、この手法を水溶媒中のマロンアルデヒド (MA, 図1)の分子内プロトン移動反応へと適用してきた[3]。本研究では無極性溶媒である Ne 溶媒中での計算を行い、この結果を H₂O 溶媒中の結果と比較をすることで反応ダイナミクスに対する量子効果および溶媒効果の検討をするとともに、本計算と同類の反応の実験結果[4]および反応理論との比較を行った。

これまで、真空中絶対零度において tunneling splitting の精密な議論がなされてきており、ここでは多次元性が重要であり、またポテンシャル曲面の高精度計算も必要であることが指摘されてきている。しかしながら、本研究の取り扱う溶液内プロトン移動反応においては、溶質—溶媒間相互作用の存在に起因し、溶媒の熱運動によってもたらされるポテンシャルの時々刻々の変化は極めて大きなものであり、この溶媒の寄与について特に注目する。ここでは数値の精度を追及するというよりは、反応における溶媒効果を定性的に検討するという立場からの解析を行う。

MAの力場には八木らの分子軌道計算(MP2/6-31G**)のデータ[5]を用いて IRC に沿った反応経路に零点振動エネルギー補正を加えた有効1次元ポテンシャルのモデルを採用した。分子間相互作用には、OPLS-aa を用いた。量子古典混合系近似に基づく分子動力学シミュレーション(量子MD)において量子系のMAの時間発展は反応物と生成物に分けられた化学反応の描像による時間依存のシュレディンガー方程式を古典系のNe溶媒のNewton方程式と連立して数値的に解く[2]ことで得た。量子系の状態は Surface Hopping 近似で表わし、状態間遷移は fewest switches アルゴリズムで決定した。周期境界条件下のセル中にMA1個とNe721個を配置した系で、量子MDに加えて全古典近似のシミュレーション(古典MD)を実行し各4.5nsの軌跡を得た。

軌跡データの統計的な解析を行った結果を表1に示す。古典MDではNe溶媒中よりもH₂O溶媒中の方で反応速度が大きかったが、逆に量子MDではNe溶媒中の方で反応速度が大きかった。これは相互作用の大きな極性溶媒中よりも相互作用の小さな無極性溶媒中の方が量子効果により反応速度が大きくなることを示している。この傾向は、反応の自由エネルギー差が小さい場合に溶媒の比誘電率が大きくなるに従い反応速度が小さくなるという溶液内プロトン移動反応の実験結果の傾向[4]と一致している。また古典MDの結果は遷移状態理論による結果と、量子MDの結果はMarcus理論による結果と定性的に一致した。これらの傾向の分子論的機構を得るための解析を行った。量子MDの反応機構で最も大きな割合を占めていたのは両溶媒共にトンネル移動反応であり、この機構の寄与により古典MDに比べて両溶媒中での反応速度の逆転が起こっている。この要因を溶媒中の反応ポテンシャル曲線の点から見ると、H₂O溶媒中では極性分子の溶媒和により反応物側のポテンシャル井戸が大きく安定化されて非対称型のポテンシャル曲線になるのに対し、Ne溶媒中ではほぼ対称型のdouble-well型のポテンシャルにあるために、エネルギー保存の条件からNe溶媒中の方でトンネル移動が多く起きた事によることがわかった。

表1. Ne および H₂O 溶媒中の反応とその反応機構

	Ne溶媒		H ₂ O溶媒	
	量子MD	古典MD	量子MD	古典MD
全反応回数	3987回	751回	3034回	1863回
反応速度	0.88ps ⁻¹	0.17ps ⁻¹	0.69ps ⁻¹	0.43ps ⁻¹
反応機構				
トンネル移動	2546回 (64%)	—	1376回 (45%)	—
熱活性反応	1439回 (36%)	751回 (100%)	955回 (31%)	1393回 (75%)
バリア消失時の反応	2回 (0.05%)	0回 (0%)	703回 (23%)	470回 (25%)

【参考文献】 [1] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 094110 (2006). [2] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **128**, 044507 (2008). [3] A. Yamada and S. Okazaki, in preparation. [4] K. S. Peters and G. Kim, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2598 (2004). [5] K. Yagi et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 10647 (2001).

3C4b

焼き戻し分子動力学法による水中における分子内プロトン移動反応の解析

○森 義治¹, 岡本 祐幸^{1,2,3}

¹名大院理, ²名大構造生物研, ³名大計算科学研

ymori@tb.phys.nagoya-u.ac.jp

1. 背景

分子の性質を理解すること, 特に化学結合の解離や生成の反応機構を理解することは重要である。このような反応機構を分子シミュレーションにより理解したい。しかしながら量子力学を用いた第一原理計算を含む分子シミュレーションは非常に高いコストを要する。つまり長時間のシミュレーションを実行することが難しく, 反応を理解するために十分な統計量をとることが困難である。このようなことから, 短いシミュレーション時間で効率よくサンプルをとる方法を用いる必要がある。

そのような方法として, われわれは拡張アンサンブル法とよばれる一連のシミュレーション方法を開発してきた。これらの方法ではシミュレーションにおいて系の緩和を促し, 通常のシミュレーションよりも短い時間で多くの構造空間を探索することを可能とする。

本研究では特定の化学反応を起こしやすくする拡張アンサンブル法, 反応座標についての焼き戻し法, を提案し, その方法を実際の分子系のシミュレーションに適用した。この拡張アンサンブル法においては, 設定した反応座標に関して複数のアンブレラポテンシャル間のランダムウォークを実現する。このことから, 反応経路の安定状態だけではなく遷移状態も十分にサンプリングできることが期待される。

2. 方法

水中のマロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応に関する第一原理シミュレーションを実行し, 拡張アンサンブル法として反応座標に関する焼き戻し法を使用した

以上の計算を実行するために, 計算プログラムとして CP2K (ver. 2.1) を用いた。計算の系としてマロンアルデヒドと水分子 71 個を用いた (総原子数: 222)。第一原理分子動力学シミュレーションは KS-DFT における Born-Oppenheimer ダイナミクスにより行った。交換相関汎関数として BLYP を用いた。系の温度は 300 K とし, 温度制御法として Nosé-Hoover 法を用いた。初期条件が異なる独立な 4 つのシミュレーションを実行し, それぞれのシミュレーション時間として 50 ps を設定した (総シミュレーション時間: 200 ps)。

3. 結果

本計算では, 水素原子は一方の酸素原子から別の酸素原子に移動する反応を繰り返しており, 化学反応経路に沿った構造を十分にサンプルできた。

以上のシミュレーション結果から反応座標に関する自由エネルギーを計算した。つまり反応座標に関して平均力ポテンシャル (PMF: Potential of mean force) を計算した。この計算では, プロトン移動反応の正確な自由エネルギーを計算することができた。よって本計算手法により反応経路間における自由エネルギー地形を正確に計算できることを示すことができた。さらにプロトン移動反応中における動径分布関数も計算し, その溶媒構造を示すこともできた。

以上のように, 化学反応において重要な反応座標における拡張アンサンブルシミュレーションを実行し, エネルギー障壁が高い状態に関しても十分なサンプリングができることがわかった。さらにそれらの結果から自由エネルギー地形を計算し, 化学反応における自由エネルギーを正確に得ることが可能となり, そして化学反応における溶媒効果についても議論することが可能となった。