

4C1b

キュミュラント変数による変分的自由エネルギー解析

○重田 育照、馬場 剛史、奥野克樹、乾 智也、桑原 弘幸、岸 亮平、中野 雅由

阪大院基礎工

shigeta@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】我々はこれまで、揺らぎの効果をキュミュラント変数の変化として表す拡張動力学理論を構築し、半古典的量子力学や古典統計力学の問題を取り扱ってきた。本研究では、分布関数の汎関数である自由エネルギーに対し、古典変数とキュミュラント変数に関する最小化を行うことで、変分的に自由エネルギーを求める方法を考案し検証を行った。以下では、本手法を1次元調和振動子(HO)と2重井戸(DW)の問題へ適用し、その有効性を検証する。

【理論】1次元系に対する2次のキュミュラント動力学理論で現れる局所密度は、

$$\rho(q, p) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\xi\zeta - \eta^2}} \exp\left(-\frac{\zeta(q - q_0)^2 - 2\eta(p - p_0)(q - q_0) + \xi(p - p_0)^2}{2h(\xi\zeta - \eta^2)}\right)$$

のように $(q_0, p_0, \xi, \eta, \zeta)$ の組を指定する事で一義的に定義される。プランク定数 h は統計アンサンブルに関する規格化条件を満たす様に導入されている。HOの自由エネルギーは変数が一つ減り、 (q_0, p_0, ξ, ζ) の関数として与えられる。

$$F = \frac{1}{2m}(p_0^2 + \sigma h) - \frac{k_B T}{2}(1 + \ln(2\pi\sigma)) + \frac{m\omega^2}{2}(q_0^2 + \lambda h) - \frac{k_B T}{2}(1 + \ln(2\pi\lambda))$$

これらの変数に関する自由エネルギー変分条件 $\partial F/\partial X = 0$ ($X = q_0, p_0, \xi, \zeta$)により、

$$(q_{0,\min}, p_{0,\min}, \xi_{\min}, \zeta_{\min}) = (0, 0, k_B T/m\omega^2 h, mk_B T/h)$$

を得る。これを自由エネルギーの表式に再代入すると、 $F_{\min} = -k_B T \ln(k_B T/\hbar\omega)$ となり、通常の統計力学での厳密な表式を再現する。

一方、対称DWポテンシャル $V(q) = q^4 - 2q^2$ の自由エネルギーは以下の様になる。

$$F = \frac{1}{2m}(p_0^2 + \sigma h) - \frac{k_B T}{2}(1 + \ln(2\pi\sigma)) + (q_0^4 + 6q_0^2\lambda h + 3\lambda^2 h^2 - 2(q_0^2 + \lambda h)) - \frac{k_B T}{2}(1 + \ln(2\pi\lambda))$$

HOのときと比べ第3項目のみが異なり、運動量と対応するキュミュラントは常に同じ解となる。ここで、第3項目と第4項目の和を ΔF として、自由エネルギー変分条件により、

$$(q_{0,\min}, \xi_{\min}) = \left((0, \pm\sqrt{1 - 3h\xi_{\min}}), (1 + \sqrt{1 - 3k_B T})/6 \right)$$

を得る。ここで注意しなくてはならないのが、 $\xi_{\min} \geq 0$ の条件である。実際 $T=0$ の極限では、最小値を与える変数の組として $(q_{0,\min}, \xi_{\min}) = (\pm 1, 0)$ が予想されるが、極値を与える変数の組は

$(q_{0,\min}, \xi_{\min}) = (0, 0)$ (3重解)となり、常に不安定点を与える。このことは、 $\xi_{\min} \geq 0$ の範囲での最小化を考慮すれば解決できる。今、 $h=1$, $k_B T=0.1$, $m=1$ という低温条件下において井戸の底周りの自由エネルギーを算出する。本手法では、最小値は $(q, \xi) = (\pm 0.9803, 0.01301)$ において $\Delta F_{\min} = -0.873768$ となる。HO近似では $\Delta F_{\text{HOA}} = -0.872793$ 、片側に分布が局在した厳密解

は定義域を正とにおいて $\Delta F_{\text{exact}} = h^{-1/2} \int_0^\infty \exp(-V(q)/k_B T) dq = -0.874917$ であるから、本手法はHO

近似を超えた非調和の効果を含んでいる。しかし、本手法の自由エネルギーはHO近似と同様、局所的寄与のみを記述するものであり、大域的なそれではない。全範囲の自由エネルギー解析のためには、高次キュミュラントもしくは、多峰性の関数の導入が必要となる。

2A2a

The nature of radiative transitions in TiO₂-based nanosheets

○Giacomo Giorgi¹, Maurizia Palummo², Letizia Chiodo³, Angel Rubio⁴, Koichi Yamashita¹

¹東京大院, ²University of Rome 'Tor Vergata' (Rome, Italy), ³Italian Institute of Technology (Lecce, Italy), ⁴Universidad del País Vasco UPV/EHU, Centro de Física de Materiales CSIC-UPV/EHU-MPC and DIPC, San Sebastian, Spain

giacomo@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

The relevance of TiO₂ in a range of industrial and technological applications, in the field of solar-to-energy conversion, in catalysis, in photocatalysis, is witnessed by the huge and ever increasing number of published reviews and research works.

In particular, nowadays, nanostructured TiO₂-based materials deserve great attention according to the surface area enhancement and the inherent improvement of the photochemical activity. Among all the possible morphological shapes (i.e., nano-crystallites, -fibers, -sheets, and -tubes) [1], the study of nanosheets (001)-oriented is of wide interest for the related improved performances of systems with such facet exposition [2]. In particular, a double morphological nature characterized such structures, i.e., a possible “ordinary” reconstruction deriving from the “parental” and well-known anatase structure (whose (001) facet represents the bulk-cut facet), and another one, a phase that is only present in the case of bi-dimensional materials based on TiO₂, the *lepidocrocite* structure. It has been demonstrated that the transition from a bilayer (001)-oriented anatase film to a lepidocrocite form can occur through a barrierless pathway, thanks to a considerable reduction of the tensile stress.

These various nanosheets can be viewed as precursors of titania nanotubes (NTs) which in turn can be used for further assembling of nanostructured materials with very different morphologies and applications [3]. Despite the strong interest, due to different preparation methods and chemical environments, conflicting reports about their photo-excited properties exist and even their crystalline structures are still under debate. Here we show by means of first-principles simulations, the unambiguous relation among atomic structure, electronic bandstructure and optical properties of several TiO₂-based nanosheet.

Results of GW/ BSE calculations on top DFT simulations regarding the electronic and optical properties of TiO₂-based nanosheets reveal that the inclusion of many-body effects in the theoretical description is of primary importance to obtain a first firm comparison between experimental and theoretical data. The excitonic nature of the main optical peaks clearly comes out from the analysis of the theoretical spectra of isolated nanosheets. The packing of layers influences both the electronic and optical gaps of these nanosystems, while the inclusion of lattice vibrations (through CPMD runs) in the optical spectra calculation provides a clear evidence of the large Stokes-shifts experimentally observed.

The analysis of the atomic snapshots reveals that the low energy peaks are mainly related to anatase-like structures with Ti-O-Ti symmetric bonds present at the surface. The excitonic nature of the optical spectra of these two-dimensional TiO₂-based nanostructures is also confirmed via these finite-temperature (T=300 K) simulations.

[1] See for example Chen, X.; Mao, S.S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891 and refs. therein.

[2] Yang H.G. et al., *J. Am. Chem Soc* **2009** *131*, 3152.

[3] Pradhan, S. K. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6180.

2A3b

シス・トランス-プラチンのスピン軌道作用に基づいた励起状態計算

○小嶋 亮平¹, 森 寛敏², 望月祐志^{1,3}, 上ノ原 和佳¹, 松下 信之^{1,3}

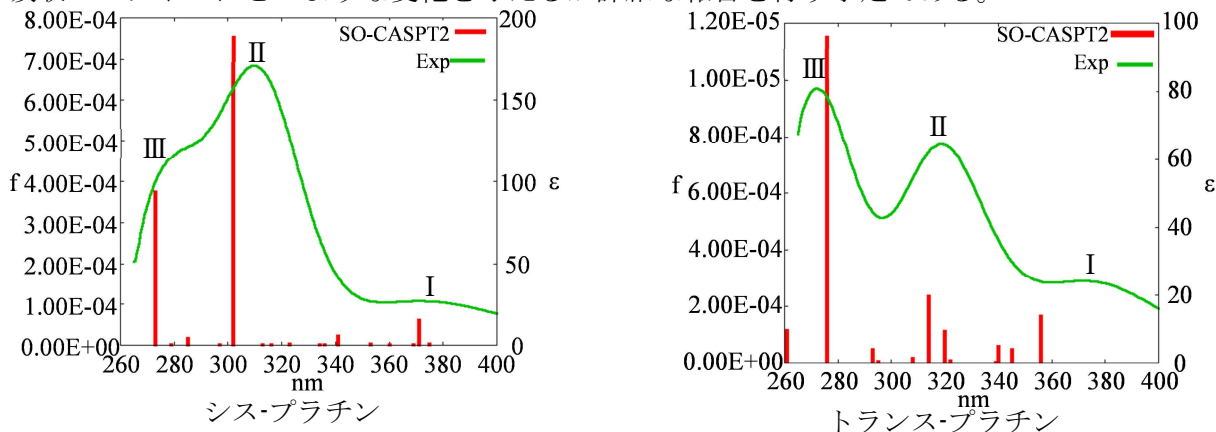
¹立教大院理, ²お茶大, ³立教大未来分子センター

ry.kojima@rikkyo.ac.jp

白金錯体は機能分子創成の核となる重要錯体である。今回計算を行ったシス-プラチンにおいては、抗がん作用を持つことから様々ながんに対する治療に用いられている。このような機能性の面に関しては広く一般的に知られているが、その一方で、機能発現の基礎である電子状態についてはあまり理解されていない。これは白金の電子状態解明には電子相関・相対論効果を考えねばならず、実験からの帰属が難しいことが原因として挙げられる。近年、白金が含まれる第3遷移金属に対応したMCP(Model Core Potential)の開発により、電子相関・相対論効果を含んだ高精度計算が可能になり、理論的帰属が可能になった。我々は、シス・トランス-プラチンについて、紫外可視吸収スペクトル測定及び、スピン軌道相互作用まで考慮した電子状態遷移の理論計算を行い、吸収スペクトルに対する帰属を行った。

励起状態計算を行うことから diffuse 関数を含んだ基底関数を用いた、すべての計算で Pt は MCP-tzp+, N,H は aug-cc-pVDZ を用いた。吸収スペクトル測定の溶媒である DMF による溶媒効果を PCM 法にて考慮し、C_{2v} 対称性にて構造最適化を密度汎関数法 LC-BLYP で行った。励起状態計算は TD-LC-BLYP 及び、5つの 5d 軌道を活性空間に設定し、スピン軌道相互作用を考慮した SO-CASPT2 法で行なった。

理論計算の結果と実験スペクトルを下図に示す。シス・トランス-プラチン共に理論スペクトルが実験スペクトルとよい対応を示した。これらのスペクトルを示す励起状態についての解析結果を下表に示す、各状態がスピン軌道相互作用によって混ざっているということが分かった。また、シス-プラチンのピーク I 付近では、スピン軌道作用を考慮しない場合ピークが存在せず。当日の発表では、溶媒効果やスピン軌道作用の有無によって、最適化構造と吸収スペクトルにどのような変化を与えるか詳細な報告を行う予定である。



帰属	ピーク / nm			波動関数キャラクター							
	実験値	計算値	振動子強度								
シス-プラチン				5d _{z2} 5d _{xz} 5d _{xy} 5d _{yz} 5d _{x2-y2} >							
I	370	371	6.09E-05	222uu>	69%	+ 2u22u>	24%	+ 22u2d>	6%		
II	308	302	7.52E-04	22u2d>	92%	+ 2u22u>	5%	+ 222uu>	3%		
III	273	273	3.73E-04	u222d>	89%	+ 2u22u>	6%	+ 222uu>	5%		
トランス-プラチン				5d _{xy} 5d _{z2} 5d _{xz} 5d _{yz} 5d _{x2-y2} >							
I	373	356	1.65E-06	22u2u>	52%	+ 222ud>	37%	+ u222u>	8%	+ 2u22u>	2%
II	319	314	2.33E-06	u222u>	66%	+ 22u2u>	19%	+ 2u22d>	15%	+ 22220>	1%
III	272	276	1.15E-05	2u22d>	81%	+ u222u>	16%	+ 222uu>	2%		

※三重項状態は太字で示した。u,d,2 はそれぞれαスピン,βスピン,電子対

2A4b

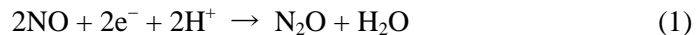
DFT 法および ONIOM 法を用いた 一酸化窒素還元酵素の反応機構に関する理論的研究

○畑中 美穂¹, 諸熊 奎治^{1,2}

¹京大福井謙一記念研究セ, ²エモリー大

miho@fukui.kyoto-u.ac.jp

【序】嫌気性呼吸のプロセスの中で、有毒な NO を無毒な N₂O に変換する酵素を一酸化窒素還元酵素(NOR)と言う。この酵素は、好気性呼吸において酸素を水に還元する酵素(CcO)と同じ祖先から進化したため、嫌気性呼吸から好気性呼吸への進化の謎を解き明かす鍵を握ると考えられている。また、院内感染の原因となる緑膿菌が、NOR を用いてマクロファージの攻撃から逃れることが知られているが、未だ有効な薬剤が見つかっていない。



そこで、本研究では、これらの問題を解決するため、DFT 法および ONIOM 法を用いて、NO 還元反応機構の理論的解明を目指した。

【計算方法】計算モデルを緑膿菌の結晶構造(PDB ID =3O0R)を基に作成し、活性中心を取り出したモデル錯体に対する DFT 計算と、酵素全体に対する ONIOM (DFT : MM)を行った。DFT 計算には、UB3LYP/[LANL2DZ(Fe),6-31G*]を用い、図 1 の*の原子を固定して構造最適化を行った。また、ONIOM 法の MM 計算には Amber 力場を使用した。

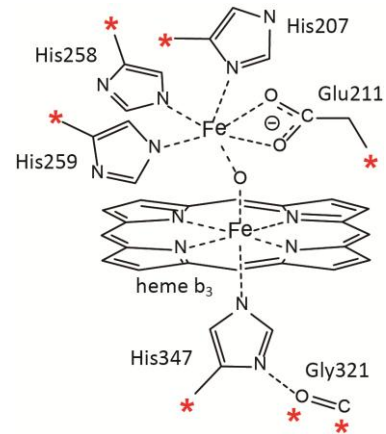


図 1 : モデル錯体

【結果】まず、反応活性種のいくつかのスピン状態を検討した結果、非ヘム鉄が高スピン、ヘム鉄が低スピンの状態が最安定であった。これまでに、考えられてきた反応機構に、*cis:b₃* 機構、*cis:Fe_B* 機構、*trans* 機構があるが、モデル錯体を用いた DFT 法による検討から、上記の三機構の中では、*cis:b₃* 機構が最安定であるものの、律速段階となる N-O 結合の開裂(Cmp4→Cmp5)における反応障壁が 31kcal/mol もあり、実験値 15.9kcal/mol に比べると明らかに高い値であった。ここで、式(1)にあるように、この反応では、二つの電子とプロトンが必要となるため、Cmp4 に対して、電子やプロトンを付加した種々の中間体について検討したところ、電子、プロトンをつずつ付加した Cmp7 からの N-O 結合開裂の反応障壁が 15.7kcal/mol と、実験値と良い一致を示すことが分かった。さらに、ONIOM 法との比較から、反応活性中心を囲むタンパク(図 1 の外側)は、ヘム鉄部分と非ヘム鉄部分が解離するのを防ぐなどの、構造の制御に大きく貢献するものの、律速段階である N-O 結合開裂の障壁を下げる効果は、あまり持たないことが分かった。

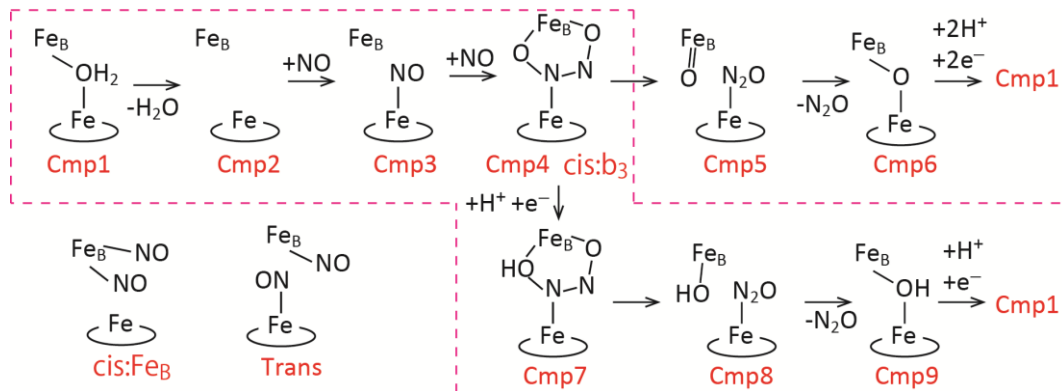


図 2 : 反応機構

2A5b

ウリジン誘導体の円二色性スペクトル：SAC-CI法による研究

○宮原 友夫¹, 中辻 博^{1,2}, 和田 健彦²

¹量子化学研究協会研究所, JST-CREST、²東北大多元研

t.miyahara@qcri.or.jp

ウリジンは塩基のカルボニル基と糖の立体障害のため、一般的に *anti* 配向になっている。しかし、糖 5' の OH を NH₂ に置換した NH₂-ウリジンをホウ酸溶液中に入れると、糖の 2'3' 部位の水酸基がホウ酸で架橋されるため *syn* 配向へと変化する。このことは円二色性(CD)スペクトルの吸収強度の変化によって、確認されている[1]。しかし、全てが *anti* から *syn* へと変化するわけではなく、実際には *anti* と *syn* が混ざっていると考えられている

SAC/SAC-CI 法[2-5]は分子の基底状態及び、励起状態、イオン化、アニオン化など様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論であり、多くの研究に利用されその精度と有用性が示されている。そこで、本研究では SAC-CI 法を用いて、円二色性スペクトルの計算を行った。

anti 配向のウリジンの SAC-CI CD スペクトルは実験スペクトルと比較的良く一致している(図 2)。次に *anti*, *syn* 配向の NH₂-ウリジンを計算した(図 3)。*anti* の NH₂-ウリジンの SAC-CI CD スペクトルは、*anti* のウリジンと同様のスペクトルであることが分かった。一方、*syn* のスペクトルは *anti* のスペクトルと符号が反対であり、*anti* と全く異なるスペクトルになった。しかし、実験スペクトルは *anti* と *syn* の SAC-CI スペクトルのどちらとも一致しない。そこで、*anti* と *syn* が 1 対 1 で存在すると仮定したスペクトルを計算したところ、実験スペクトルと比較的良好な一致が見られた。このことから、実験で得られたスペクトルは *anti* から *syn* へと完全に構造が変化するのではなく、*anti* と *syn* が 50% ずつぐらい含まれた状態で存在していると推測でき、実験による考察を指示する結果を得た。

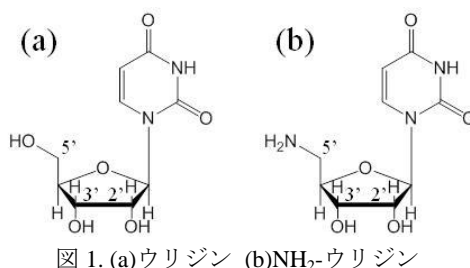


図 1. (a)ウリジン (b)NH₂-ウリジン

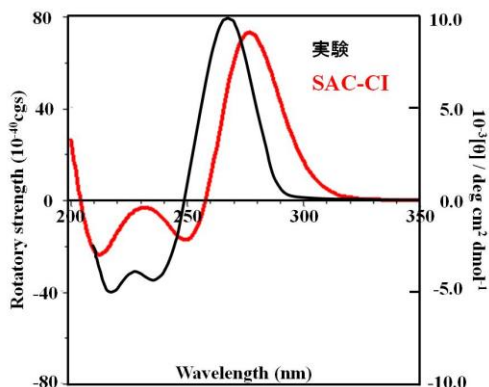


図 2. ウリジンの SAC-CI スペクトル

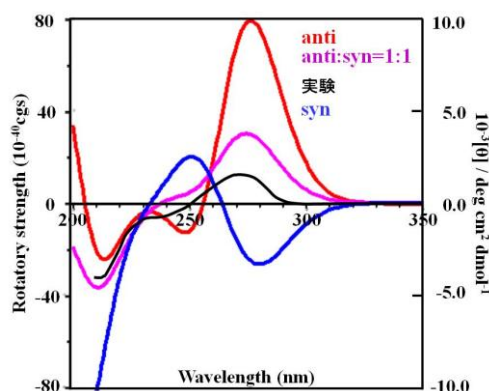


図 3. NH₂-ウリジンの SAC-CI スペクトル

References

- [1] Wada, T.; Minamimoto, N.; Inaki, Y.; Inoue Y., *Chem. Lett.* **1998**, *10*, 1025.
- [2] Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *59*, 362.; **1979**, 67,329,334; *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2005**, *78*, 1705.
- [3] SAC-CI homepage. <http://www.qcri.or.jp/sacci/> (6/6/2005)
- [4] Ehara, M.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H. *Theory and applications of Computational Chemistry, The First 40 Years*, Elsevier Oxford, 2005; p1099.
- [5] Frisch, M. J.; et al. GAUSSIAN 09, Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2009.