

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550001

研究課題名(和文)ダイレクト・アブイニシオ法による微視的溶媒和クラスターの実時間反応追尾

研究課題名(英文)Direct Ab-initio Molecular Dynamics (MD) Study on the Ionization and Electron Capture Dynamics of Micro-Solvated Clusters

研究代表者

田地川 浩人(Tachikawa, Hiroto)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10207045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：微視的溶媒和クラスターは、少数の溶媒分子によって取り囲まれた分子(溶質)からできるクラスターであり、溶質の周りの溶媒を部分的に切り出した、いわばナノスケールの溶液といえる。本研究では、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法を用いて、微視的溶媒和クラスター内での反応ダイナミクスを理論的に研究した。特に、光照射後の反応ダイナミクスを実時間で追尾し、反応への微視的溶媒和の効果を理論的に予測した。具体的系として、水和DNA塩基対、および、水和チミンダイマー等を取上げ、光照射に伴う反応ダイナミクスを理論的に研究した。その結果、微視的溶媒和の効果により、反応が加速することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Reaction dynamics of micro-solvated molecules have been investigated by means of direct ab-initio molecular dynamics (MD) method. The purposes of this study are to elucidate the dominant factor on the reaction mechanism in micro-solvated clusters, and the effects of micro-solvation on the product reaction channels. The reaction systems used in the present study were water cluster, hydrated DNA base pair, hydrated thymine dimer, and oxygen molecule. It was found that the micro-solvation enhances efficiently proton transfer reactions following the ionization.

研究分野：量子化学

キーワード：反応動力学 光イオン化 電子捕捉 DNA損傷 プロトン移動 溶媒和電子 アブイニシオ計算 密度汎関数計算

## 1. 研究開始当初の背景

微視的溶媒和クラスターは、少数の溶媒分子によって取り囲まれた分子(溶質)からできるクラスターであり、溶質の周りの溶媒を部分的に切り出した、いわばナノスケールの溶液といえる。最近、クラスターサイズを選別した微視的溶媒和クラスターを任意に生成することが可能となっており、質量分析法およびレーザー分光法を組み合わせることによって、その反応ダイナミクスについて、詳細な実験が可能となってきた。これに対し、微視的溶媒和クラスターの反応ダイナミクスに関する理論的なアプローチは極めて少ない。従来、理論的研究のほとんどは、溶媒和構造および電子状態等の静的な情報(時間を含めない情報)に留まっており、本研究で対象とする「微視的溶媒和クラスターの実時間反応ダイナミクスの理論的説明」は、世界的にほとんど行われていない現状にある。

本研究では、研究代表者・田地川が開発したダイレクト・アブイニシオ分子動力学法を用いて、微視的溶媒和クラスター内での反応ダイナミクスを理論的に研究した。特に、光照射後の反応ダイナミクスを実時間で追尾することにより、反応の詳細なメカニズムを解明し、「反応ダイナミクスへの微視的溶媒和の効果」を理論的に予測した。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学(MD: Molecular dynamics)法を用いて、溶媒和クラスター内での反応ダイナミクスを理論的に研究した。特に、光照射後の反応ダイナミクスを実時間で追尾することにより、反応の詳細なメカニズムを解明し、反応ダイナミクスへの微視的溶媒和の効果を実験的に予測した。

ダイレクト・アブイニシオ MD 法は、反応の時間毎に全自由度を考慮したエネルギー勾配を計算しながらトラジェクトリーを計算する方法であり、現在のところ、溶媒和クラスターのダイナミクスを全自由度で計算する唯一の方法である。実験では反応の最終生成物しか観測できないが、ダイレクト・アブイニシオ MD 法では、フェムト秒オーダーの実時間での追尾が可能であるため、反応中間体の構造、電子状態、および寿命等、実験からは得られない詳細な反応のメカニズムを解明できる利点を持つ。

本研究では、微視的溶媒和クラスターの動的構造を解明するとともに、(1)イオン化ダイナミクス、(2)電子捕捉ダイナミクス、および、(3)光励起反応ダイナミクスを理論的に解明した。

## 3. 研究の方法

微視的溶媒和クラスターは、化学反応への溶媒効果を解明するボトムアップ的方法として注目を浴びている反応場である。しかしながら、溶媒クラスター内に閉じ込められた分子の光によるイオン化実時間ダイナミクスについての情報は極めて限られている。これは、クラスター内のイオン化では、様々な反応チャンネルを経て反応生成物へ向かうため、実験的に、その複合的な反応過程を解析するのが困難であるためであること、および反応が極めて高速であり、実験的には生成物しか観測できない理由による。

本研究では、微視的溶媒和クラスターのイオン化(電子捕捉)後の実時間ダイナミクスをダイレクト・アブイニシオ MD 法を用いて理論的に研究し、

(1) 反応開始直後から生成系へ至る全過程を実時間で追尾し、動的メカニズムを解明する。

(2) 反応チャンネルを支配している因子を解明する。

(3) これらの反応チャンネルを制御する方法の開発(どのような実験条件であれば、単一チャンネルのみを取り出せるか?)の解明を目指した。ダイレクト・アブイニシオ MD 法の概念図を図1に示す。この方法により、水クラスター、水和 DNA 塩基対、水和チミンダイマー、水和酸素分子等の微視的溶媒和クラスターのイオン化に伴う反応ダイナミクスを理論的に研究した。

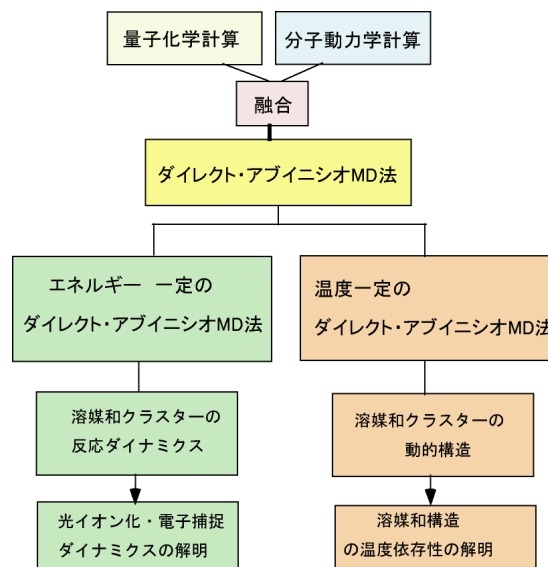


図1. ダイレクト・アブイニシオ MD 法の説明と本研究の概念図。量子化学計算と分子動力学(MD)計算を融合したハイブリッドな計算方法であり、時間依存による反応過程を追尾可能である。

#### 4. 研究成果

(1) 水クラスターの光反応ダイナミクス  
水分子からなる微視的クラスターの光反応は、生体系における光照射初期反応において重要な役割を演じる。そのため、水クラスター単独についての初期反応過程を把握する必要がある。本研究では、水クラスターの光イオン化について研究した。最も単純な反応系である水ダイマーのイオン化後の反応過程の概念図を図2に示す。

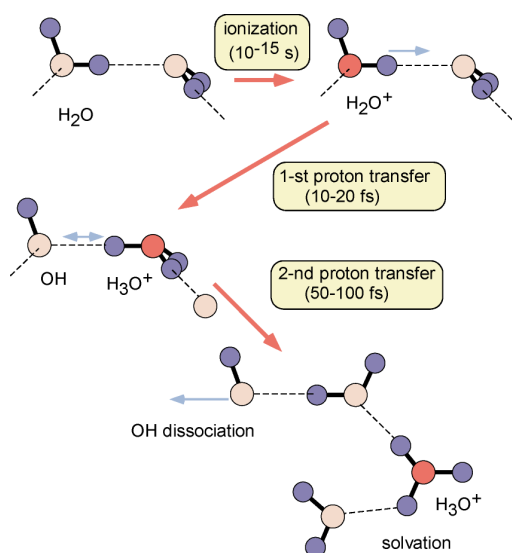


図2. 本研究で得られた研究結果の概念図。クラスターのイオン化後、高速な第一プロトン移動が起き、その後、ゆっくりと第二プロトン移動が起きる過程が存在することを明らかにした。これは、ダイレクト MD 計算によって、初めて明らかにされたものである。

(2) DNA 塩基対プロトン移動反応への微視的溶媒和の効果

DNA 塩基対が紫外線照射されると、水素結合に沿ってプロトンが移動し、DNA 欠陥が生じ、癌化への引き金になる。DNA 塩基対は数個の水分子が配向しているが、従来の研究では、この水分子の存在は無視されてきた。本研究では、DNA 塩基対のモデルであるアミノピリジンダイマーをモデルとして、光照射後のダイナミクスを理論的に取り扱った。特に、プロトン移動速度への微視的溶媒和の効果を解明した。水分子の電子供与により、プロトン移動速度が、促進することを解明した。

(3) DNA 損傷チミンダイマーの修復反応への微視的溶媒和の効果

DNA に紫外線照射すると DNA 中の隣り合ったチミンが2量体(チミンダイマー)を生成し、2本鎖 DNA の片方の鎖に損傷が起こる。この損傷が引き金となって細胞の

変異が誘発し発癌が惹起する。本研究では、チミンダイマーの修復反応をダイナミクスをダイレクト・アブイニシオ MD 法により明らかにした。特に、修復反応の初期過程への微視的溶媒和の効果解明した。溶媒分子の電子供与により、DNA 修復反応が、加速することを解明した。(図3)

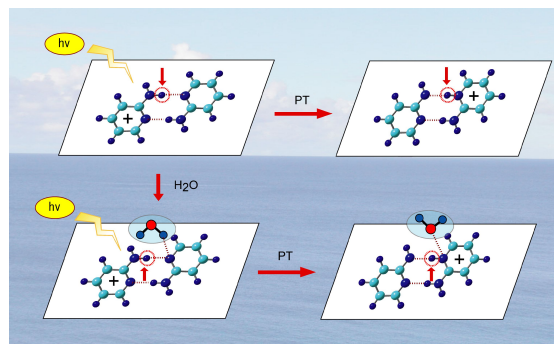


図3. 微視的溶媒和された DNA 塩基対への光照射反応の一例。光が当たるとイオン化が起き、引き続いてプロトン移動反応する。微視的溶媒和状態では、水分子との相互作用のため、プロトン移動速度が加速する。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 29 件)

- (1) H. Tachikawa: Alkali metal mediated C-C bond coupling reaction., *J. Chem. Phys.*, 142, 064301 (2015). DOI:10.1063/1.4906944 (査読あり)
- (2) H. Tachikawa and T. Takada: Proton transfer rates in ionized water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-4$ ). *RSC Adv.*, 5, 6945-6953 (2015) DOI:10.1039/C4RA14763D (査読あり)
- (3) H. Tachikawa and T. Iyama: Interaction of Methyl Radical ( $\text{CH}_3$ ) with  $\text{C}_{60}$  Fullerene: Density Functional Theory (DFT) Study *Phys. Status Solidi C*, 12, 659-663 (2015) DOI: 10.1002/pssc.201400354 (査読あり)
- (4) H. Tachikawa: Electron detachment dynamics of  $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})$ : direct ab initio molecular dynamics (AIMD) approach, *RSC Adv.*, 4(1), 516-522 (2014). DOI: 10.1039/c3ra45753b (査読あり)
- (5) H. Tachikawa: Mechanism of Dissolution of a Lithium Salt in an Electrolytic Solvent in a Lithium Ion Secondary Battery: A Direct Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD) Study, *ChemPhysChem*, 15, 1604-1610 (2014)

doi: 10.1002/cphc.201301151. (査読あり)

(6) H. Tachikawa: Water-Accelerated OH Addition to Sulfur Dioxide SO<sub>2</sub>: Direct Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD) Study *J. Phys. Chem. A*, 118, 3230-3236 (2014)  
DOI: 10.1021/jp5014175 (査読あり)

(7) H. Tachikawa, T. Iyama, H. Kawabata: Effect of hydrogenation on the band gap of graphene nano-flakes *Thin Solid Films*, 554, 199-203 (2014).  
DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.108 (査読あり)

(8) H. Tachikawa, T. Iyama: Electronic structures and large spectrum shifts in hydrogenated fullerenes: Density functional theory study, *Thin Solid Films*, 554, 148-153 (2014). DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.020 (査読あり)

(9) H. Tachikawa, T. Iyama: Structures and electronic states of fluorinated graphene, *Solid State Sci.*, 28, 41-46 (2014). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.12.014 (査読あり)

(10) H. Tachikawa, S. Abe: Solvent Stripping Dynamics of Lithium ion solvated by ethylene carbonates: A direct ab-initio molecular (AIMD) Study *Electrochim. Acta*, 120, 57-64 (2014). DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.054 (査読あり)

(11) H. Tachikawa and T. Fukuzumi: Photo-Reaction Mechanism of the Hydrated Superoxide Anion: A Theoretical Study *J. Solution Chem.*, 43, 1519-1528 (2014)  
DOI 10.1007/s10953-014-0167-2 (査読あり)

(12) K. Kato, T. Iyama, H. Tachikawa: Density functional theory study on the interaction of magnesium ions with graphene surface *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53(2), 02BD02 (2014). DOI: 10.7567/JJAP.53.02BD02 (査読あり)

(13) T. Iyama, H. Kawabata and H. Tachikawa: Origin of Spectrum Shifts of Benzophenone-Water Clusters: DFT Study *J. Solution Chem.*, 43, 1676-1686 (2014)  
DOI 10.1007/s10953-014-0228-6 (査読あり)

(14) H. Yoshida, A. Tomizawa, H. Tachikawa, S. Fujita and M. Arai: Molecular interactions with CO<sub>2</sub> for controlling the regioselectivity of liquid phase hydrogenation of 2,4-dinitroaniline *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 18955-18965 (2014)  
DOI: 10.1039/C4CP02114B (査読あり)

(15) T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe and H. Tachikawa: Quantum Tunneling Hydrogenation of Solid Benzene and Its Control via Surface Structure *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 3843-3848 (2014)  
DOI: 10.1021/jz5019948 (査読あり)

(16) H. Tachikawa: Double pi-pi stacking dynamics of benzene trimer cation: direct ab initio molecular dynamics (AIMD) study, *Theor. Chem. Acc.*, 132(7), UNSP1374 (2013). DOI: 10.1007/s00214-013-1374-4 (査読あり)

(17) H. Tachikawa and T. Takada: Ionization dynamics of the water trimer: A direct ab initio MD study, *Chem. Phys.*, 415,76-83(2013). DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.12.027 (査読あり)

(18) H. Tachikawa, T. Iyama, and H. Kawabata: Interaction of Hydroxyl OH Radical with Graphene Surface: A Density Functional Theory Study, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52(1), 01AH01 (2013). DOI: 10.7567/JJAP.52.01AH01 (査読あり)

(19) T. Iyama, H. Tachikawa: Density Functional Theory (DFT) Study on Interaction of Carbon Free Radicals with Graphene Surface, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 579(1),10-16,(2013). DOI: 10.1080/15421406.2013.804793 (査読あり)

(20) Y. Aoyama, T.Yamanari, N.Koumura, H. Tachikawa, M. Nagai,Y. Yoshida: Photo-induced oxidation of polythiophene derivatives: Dependence on side chain structure, *Polym. Degrad. Stabil.*, 98(4), 899-903,(2013). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.006 (査読あり)

(21) H. Tachikawa: Electron Detachment Dynamics of Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-3): A Direct Ab-initio MD study., *RSC Adv.*, 2, 12346-12354 (2012)  
DOI: 10.1039/C2RA20907A (査読あり)

(22) H. Tachikawa: Direct ab initio molecular dynamics (MD) study of the ionization on a benzene dimer, *RSC Adv.*, 2, 6897-6904 (2012). DOI:10.1039/C2RA20246H (査読あり)

(23) H. Tachikawa and H. Kawabata:Hole capture dynamics of phenyl-capped thiophene: Direct ab-initio molecular dynamics study., *J. Organometal. Chem.*, 720, 60-65 (2012)  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.07.002> (査読あり)

(24) Takada, H. Kawabata, H. Tachikawa:

Mechanism of the intramolecular hydrogen transfer reaction at ground and excited state of tert-butyl radical: An ESR and DFT study., *J. Mol. Struct.*, 1020, 1-5 (2012)  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.005>  
(査読あり)

(25) T. Sakamoto, H. Tachikawa, K. Azumi: DFT study of 2-butyne-1,4-diol adsorption on Ni(111) or Ni(100) clusters., *Appl. Surf. Sci.* 258, 6785-6792 (2012)  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.069>  
(査読あり)

(26) S. Abe, F. Watari, H. Tachikawa: Interaction of Ethylene Carbonate and Graphene Chip: Density Functional Theory Study, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 01AH07(pp.5) (2012) 10NE34  
DOI: 10.1143/JJAP.51.01AH07 (査読あり)

(27) T. Iyama, S. Abe and H. Tachikawa: Density Functional Theory (DFT) Study on the Addition of Hydroxyl Radical (OH) to C<sub>20</sub>, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 567, 200-206 (2012)  
DOI:10.1080/15421406.2012.703808 (査読あり)

(28) S. Abe, F. Watari, H. Tachikawa: A Density Functional Theory Study of Interaction of Fluorinated Ethylene Carbonate with a Graphene Surface, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 10NE34(pp.5) (2012) DOI:10.1143/JJAP.51.10NE34 (査読あり)

(29) T. Fukuzumi and H. Tachikawa: Density Functional Theory Study on Interaction of Hydroperoxyl Radical with Graphene Surface *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 10NE33 (2012)  
10.1143/JJAP.51.10NE33 (査読あり)

〔学会発表〕(計 35 件)

(1) H. Tachikawa and T. Iyama:  
Computer-Aided Molecular Design of Functional Graphene Nano-Flakes: Density Functional Theory (DFT) Study  
19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19)  
2014年9月1日～5日, 朱鷺メッセ(新潟市)

(2) T. Iyama, K. Kato and H. Tachikawa: Density Functional Theory (DFT) Study on Interaction of Radicals and Atoms with Graphene Surface  
19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19)  
2014年9月1日～5日, 朱鷺メッセ(新潟市)

(3) H. Tachikawa: Structures and Electronic States of the Radicals Adsorbed on Graphene  
27th International Microprocesses and

Nanotechnology Conference (MNC2014), 2014年11月4日～7日, ヒルトン福岡シーホーク(福岡市)

(4) H. Tachikawa:  
INTERACTION OF RADICALS AND ATOMS WITH C<sub>60</sub> AND GRAPHENE SURFACES: DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) STUDY  
6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversation (WCPEC-6)  
2014年11月24日～27日, 国立京都国際会館(京都市左京区)

(5) T. Iyama, K. Kato, and H. Tachikawa:  
Density Functional Theory (DFT) Study on the Reactions of Fullerene (C<sub>60</sub>) with Radicals,  
6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversation (WCPEC-6)  
2014年11月24日～27日, 国立京都国際会館(京都市左京区)

(6) H. Tachikawa:  
Structures and Electronic States of the Radicals adsorbed on Graphene: Density Functional Theory Study, International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2014)  
2014年12月17日～19日, 神戸国際会議場(神戸市)

(7) T. Fukuzumi, T. Iyama, H. Tachikawa:  
Electronic States of Functionalized Graphene: Density Functional Theory Study  
International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2014)  
2014年12月17日～19日, 神戸国際会議場(神戸市)

(8) H. Tachikawa:  
Adsorption and Diffusion of Alkali ion on Boron/Nitrogen Substituted Graphene Nanoflakes, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bio-Electronics (M&BE7), 2013年3月17日～19日 福岡国際会議場(福岡県)

(9) T. Iyama, and H. Tachikawa:  
Adsorption of Radical Species to Graphene Surface: Density Functional Theory (DFT) Study  
Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bio-Electronics (M&BE7), 2013年3月17日～19日 福岡国際会議場(福岡県)

(10) H. Tachikawa:  
Computer-Aided Molecular Design of Functional Graphene Nano-flakes: DFT Study  
The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013)  
2013年6月17日～20日, 石川県立音楽堂(石

川県)

(11) K. Kato, T. Iyama, and H. Tachikawa:  
Enhancement of H<sub>2</sub> Adsorption on Graphene  
Surface by Metal addition

The 4th International Symposium on Organic and  
Inorganic Electronic Materials and Related  
Nanotechnologies (EM-NANO 2013)  
2013年6月17日~20日,石川県立音楽堂(石  
川県)

(12) T. Iyama, and H. Tachikawa:  
Density Functional Theory (DFT) Study on  
Interaction of Radicals and Atoms with Graphene  
Surface,

The 4th International Symposium on Organic and  
Inorganic Electronic Materials and Related  
Nanotechnologies (EM-NANO 2013)  
2013年6月17日~20日,石川県立音楽堂(石  
川県)

(13) H. Tachikawa:  
Solvent Re-orientation Dynamics of  
Benzophenone-Water Clusters on Triplet State  
Potential Energy Surface  
第33回溶液化学国際会議(33rd International  
Conference on Solution Chemistry)  
2013年7月7日~12日,京都テルサ(京都府)

(14) T. Iyama and H. Tachikawa: Structures and  
Electronic States of Benzophenone-Water  
Clusters  
第33回溶液化学国際会議(33rd International  
Conference on Solution Chemistry)  
2013年7月7日~12日,京都テルサ(京都府)

(15) H. Tachikawa:  
Diffusion Dynamics of Alkali ion on Graphene  
Nano-Flakes  
5th International Conferences on Recent  
Progress in Graphene Research  
2013年9月9日~13日,東京工業大学(東京)

(16) T. Iyama and H. Tachikawa:  
Density Functional Theory (DFT) Study on  
Adsorption of Radical Species to Graphene  
Surface  
5th International Conferences on Recent Progress  
in Graphene Research  
2013年9月9日~13日,東京工業大学(東京)

(17) H. Tachikawa: Structures and Electronic  
States of the Radicals adsorbed on Graphene,  
26th International Microprocesses and  
Nanotechnology Conference (MNC 2013)  
2013年11月5日~8日,ロイトン札幌(札幌  
市)

(18) S. Abe, Y. Nagoya, and H. Tachikawa:  
Computer-Aided Molecular Design of Functional

Graphene Nano-flakes: DFT Study  
26th International Microprocesses and  
Nanotechnology Conference (MNC 2013)  
2013年11月5日~8日,ロイトン札幌(札幌  
市)

(19) H. Tachikawa: DFT study on interaction of  
radicals and atoms with graphene surface:  
International Symposium on Advances Plasma  
Science and its Applications for Nitrides and  
Nanomaterials (ISPlasma2012), 中部大学(愛  
知県) 2012年03月04日~2012年03月08  
日

(20) H. Tachikawa: Computer-Aided Molecular  
Design of Single Molecule Electronic Devices:  
KJF (Korea-Japan Joint Forum) International  
Conference on Organic Materials for Electronics  
and Photonics 2012 (KJF2012)  
東北大学(仙台市) 2012年08月29日~09  
月01日

(21) T. Iyama and H. Tachikawa:  
Density Functional Theory Study on the  
Interaction of Carbon Materials with Radicals  
KJF (Korea-Japan Joint Forum) International  
Conference on Organic Materials for Electronics  
and Photonics 2012 (KJF2012)  
東北大学(仙台市) 2012年08月29日~09  
月01日

(22) H. Tachikawa:  
Band Gap Tuning of the Radical Added  
Graphene Nano-Flakes, International  
Conference on Nano-Molecular Electronics  
(ICNME2012), 淡路夢舞台国際会議場(兵庫  
県) 2012年12月12日~14日

(23) T. Iyama and H. Tachikawa:  
Density Functional Theory (DFT) Study on  
Interaction of Radicals and Atoms with Graphene  
Surface, International Conference on  
Nano-Molecular Electronics (ICNME2012),  
淡路夢舞台国際会議場(兵庫県) 2012年12  
月12日~14日

{その他}  
ホームページ等  
[http://elemat-mc.eng.hokudai.ac.jp/saito\\_4/tachikawa/index.htm](http://elemat-mc.eng.hokudai.ac.jp/saito_4/tachikawa/index.htm)

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

田地川 浩人 (TACHIKAWA HIROTO)  
北海道大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 10207045