

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05371

研究課題名(和文)ダイレクト・アブイニシオ法による光誘起クラスター内反応の実時間追尾

研究課題名(英文) Direct Ab-initio Molecular Dynamics (AIMD) Study on the Effects of Micro-solvation on the Reaction Mechanisms in Hydrated Clusters.

研究代表者

田地川 浩人 (Tachikawa, Hiroto)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10207045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：微視的溶媒和クラスターは、少数の溶媒和分子によって取り囲まれた分子からな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。特に水クラスター中のプロトン移動速度の決定、および単一分子デバイスの電導性への微視的溶媒和の効果等について研究した。その結果、微視的溶媒和により反応速度のみならず、反応のメカニズムが大きな影響を受けることを明らかにした。

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

研究分野：量子化学、物理化学、理論化学

キーワード：理論反応設計 光誘起反応 DNA修復反応 電子捕捉 媒質効果 宇宙分子進化

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きており、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ている。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(AIMD: Ab-initio molecular dynamics)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 AIMD 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(または電子捕捉)後の実時間ダイナミクスをダイレクト AIMD 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、および(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 AIMD 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。

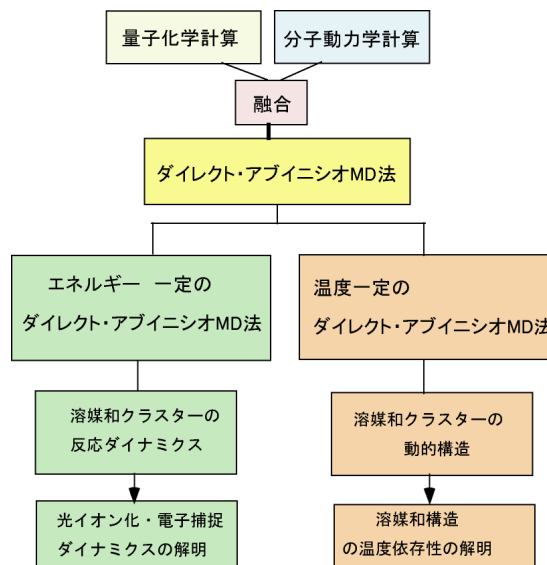


図1. ダイレクト・アブイニシオ分子動力学(AIMD)法の説明と本研究の概念図。量子化学計算と分子動力学(MD)計算を融合したハイブリッドな計算方法であり、時間依存による反応過程を追跡可能である。

4. 研究成果

(1) 水クラスター中でのプロトン移動速度の決定:

プロトン移動(proton transfer; PT)は、生体内での DNA 劣化反応、および、酸化グラフェン電池における電導メカニズム等で重要な役割を演じる。しかしながら、その PT 速度は、これまで決定されてなかった。本研究では、水クラスターの光イオン化後の PT 速度をダイレクト AIMD 法で決定した。クラスターサイズに対する PT に要した時間 (PT 時間) を図 2 に示す。PT 時間として、30 fs (水 2 量体ダイマー)、15 fs (3 量体)、および 10 fs (4 量体以上) と得られた。さらに、4 量体以上では、一定の移動時間 (PT 速度=8.5 fs) を示すことを明らかにした。これらの結果は、水分子間の PT 時間は、8.5 fs という超高速反応であることを示している。

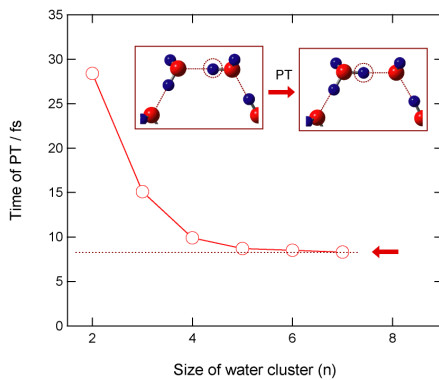


図 2. PT 時間のクラスターサイズ(n)依存性. MP2/6-311++G(d,p) レベルの計算による. クラスターサイズが大きくなると、プロトン移動速度が一定値に近づく. 極限的プロトン移動時間として、8.5 fs が得られた.

(2) 分子デバイス (単一分子) スwitching 素子への微視的溶媒和の効果:

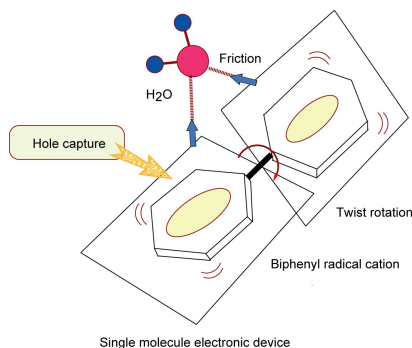


図 3. 単一分子デバイスであるビフェニルの電導性への微視的溶媒和の効果. 水分子は、ビフェニル環どうしの回転を止める摩擦効果を示す. これにより、電導性を向上させる.

ビフェニル、およびターフェニル等の分子は、単一分子でスイッチング素子としての動的挙動を示す分子である。

本研究では、ビフェニル分子のホール捕捉反応への微視的溶媒和の効果ダイレクト AIMD 法で解明した。ビフェニル分子は、ホール捕捉前、ベンゼン環どうしがねじれており電気電導性を示さないが、ホール捕捉後、ベンゼン環のねじれが解消し (平面化) 電気電導性を示す。本研究の結果、微視的溶媒和は、ホール捕捉後の平面化を加速し、電導性を向上させることを明らかにした。

(3) 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ウラシルダイマーをモデルとして、光照射後のプロトン移動ダイナミクスを理論的に取り扱った。特に、移動速度への微視的溶媒和の効果解明した。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。

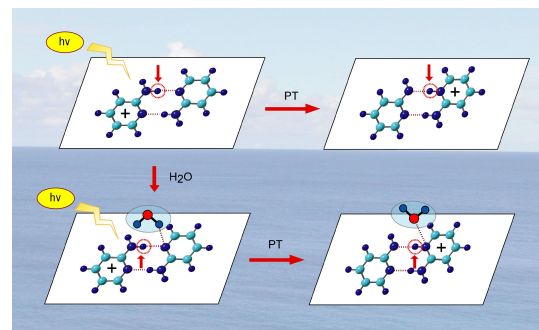


図 4. 微視的溶媒和された DNA 塩基対への光照射反応の一例. 光が照射されるとイオン化が起き、引き続いてプロトン移動する. 微視的溶媒和状態では、水分子との相互作用のため、プロトン移動が加速する.

(4) 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 を紫外線照射すると 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 AIMD 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。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 28 件)

- (1) H. Tachikawa, Y. Miyazawa and R. Iura, Timescale of pi-Stacking Formation in a Benzene Trimer Cation Formed by Ionization of the Parent Neutral Trimer: A Direct Ab Initio Molecular Dynamics Study, *Chem. Select*, 3, 1113-1119 (2018),
DOI: 10.1002/slct.201702663 (査読あり)
- (2) H. Tachikawa, Proton Transfer Rates in Ionized Hydrogen Chloride-Water Clusters: A Direct Ab Initio Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. A*, 121, 5237-5244 (2017),
DOI: 10.1021/acs.jpca.7b05112 (査読あり)
- (3) H. Tachikawa, Effects of Zero Point Vibration on the Reaction Dynamics of Water Dimer Cations following Ionization, *J. Comput. Chem.*, 38, 1503-1508 (2017),
DOI: 10.1002/jcc.24783 (査読あり)
- (4) H. Tachikawa, Hydrogen atom addition to the surface of graphene nanoflakes: A density functional theory study, *Appl. Surf. Sci.*, 396, 1335-1342 (2017),
DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.158 (査読あり)
- (5) H. Tachikawa, Effects of micro-solvation on the reaction dynamics of biphenyl cations following hole capture, *Chem. Phys.*, 490, 12-18 (2017),
DOI: 10.1016/j.chemphys.2017.03.012 (査読あり)
- (6) H. Tachikawa, K. Haga and K. Yamada, Mechanism of K^+ , Cs^+ ion exchange in nickel ferrocyanide: A density functional theory study, *Comput. Theor. Chem.*, 1115, 175-178 (2017),
DOI:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2017.06.009>
(査読あり)
- (7) H. Tachikawa, T. Iyama and H. Kawabata, Electronic Structures of Hydrogen Functionalized Fullerenes: Density Functional Theory (DFT) Study, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 17, 8835-8841(2017),
DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14364>
(査読あり)
- (8) H. Kawabata and H. Tachikawa, DFT Study on the Interaction of the Smallest Fullerene C_{20} with Lithium Ions and Atoms, *C J. Carbon Res.*, 3, 15 (2017),
DOI: 10.3390/c3020015
(査読あり)
- (9) S. Yoshizawa, S. Abe, M. Mutoh, T. Kusaka, M. Nakamura, Y. Yoshida, J. Iida, H. Kawabata and H. Tachikawa, Density functional theory study on oligosilane-functionalized C_{60} fullerene, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56, 01AE03 (2017),
DOI: 10.7567/JJAP.56.01AE03 (査読あり)
- (10) H. Tachikawa, Reaction Dynamics Following Ionization of Ammonia Dimer Adsorbed on Ice Surface, *J. Phys. Chem. A*, 120, 7301-7310 (2016),
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b04699 (査読あり)
- (11) H. Tachikawa and H. Kawabata, Molecular Design of Ionization-Induced Proton Switching Element Based on Fluorinated DNA Base Pair, *J. Phys. Chem. A*, 120, 1529-1535 (2016),
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b00328 (査読あり)
- (12) H. Tachikawa and H. Kawabata, Effects of a Single Water Molecule on the Reaction Barrier of Interstellar CO_2 Formation Reaction, *J. Phys. Chem. A*, 120, 6596-6603 (2016),
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05563 (査読あり)
- (13) H. Tachikawa, Ionization dynamics of water dimer on ice surface, *Surf. Sci.*, 647, 1-7 (2016),
DOI: 10.1016/j.susc.2015.11.011 (査読あり)
- (14) H. Tachikawa, Effects of single water molecule on proton transfer reaction in uracil dimer cation, *Theor. Chem. Acc.*, 135, 55 (2016),
DOI: 10.1007/s00214-016-1807-y (査読あり)
- (15) H. Tachikawa and H. Kawabata, Electronic states of aryl radical functionalized graphenes: Density functional theory study, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 06GK05 (2016),
DOI: 10.7567/JJAP.55.06GK05 (査読あり)
- (16) H. Tachikawa and T. Takada, Ionization dynamics of small water clusters: Proton transfer rate, *Chem. Phys.*, 475, 9-13 (2016),
DOI: 10.1016/j.chemphys.2016.05.024 (査読あり)
- (17) H. Tachikawa and T. Takada, Ionization dynamics of the branched water cluster: A long-lived non-proton-transferred intermediate, *Comput. Theor. Chem.*, 1089, 13-20 (2016),
DOI: 10.1016/j.comptc.2016.05.008 (査読あり)
- (18) H. Tachikawa and H. Kawabata, Direct Ab-initio Molecular Dynamics Study on the Radiation Effects on Catalytic Triad Composed of Ser-His-Glu Residues, *Int. J. Quant. Chem.*, 116, 123-129 (2016),
DOI: 10.1002/qua.25032 (査読あり)
- (19) H. Tachikawa and H. Kawabata, Addition

reaction of alkyl radical to C₆₀ fullerene: Density functional theory study, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 02BB01 (2016),
DOI: 10.7567/JJAP.55.02BB01 (査読あり)

(20) H. Tachikawa, T. Iyama and H. Kawabata, Electronic structures of hydrogen functionalized carbon nanotube: Density functional theory (DFT) study, *Solid State Sci.*, 55, 138-143 (2016),
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.03.004 (査読あり)

(21) S. Abe, S. Kawano, Y. Toida, M. Nakamura, S. Inoue, H. Sano, Y. Yoshida, H. Kawabata and H. Tachikawa, Electronic states of alkyl-radical-functionalized C₂₀ fullerene using density functional theory, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 03DD03 (2016),
DOI: 10.7567/JJAP.55.03DD03 (査読あり)

(22) M. Mutoh, S. Abe, T. Kusaka, M. Nakamura, Y. Yoshida, J. Iida and H. Tachikawa, Density Functional Theory (DFT) Study on the Ternary Interaction System of the Fluorinated Ethylene Carbonate, Li⁺ and Graphene Model, *Atoms*, 4, 4 (2016),
DOI: 10.3390/atoms4010004 (査読あり)

(23) 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)

(24) H. Tachikawa and T. Takada, Proton transfer rates in ionized water clusters (H₂O)_n (n = 2-4), *RSC Adv.*, 5, 6945-6953 (2015),
DOI: 10.1039/c4ra14763d (査読あり)

(25) H. Tachikawa and H. Kawabata, Electronic states of alkali metal-NTCDA complexes: A DFT study, *Solid State Sci.*, 48, 141-146 (2015),
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.08.002 (査読あり)

(26) H. Tachikawa and T. Iyama, Structures and electronic states of halogen-terminated graphene nano-flakes, *Solid State Sci.*, 50, 91-96 (2015),
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.10.016 (査読あり)

(27) H. Tachikawa and T. Iyama, Interaction of methyl radical (CH₃) with C₆₀ fullerene: Density functional theory (DFT) study, *Phys. Status Solidi C*, 12, 659-663 (2015),
DOI: 10.1002/pssc.201400354 (査読あり)

(28) Y. Aoyama, T. Yamanari, TN. Murakami, T. Nagatomi, K. Marumoto, H. Tachikawa, J. Mizukado, H. Suda and Y. Yoshida, Initial photooxidation mechanism leading to reactive

radical formation of polythiophene derivatives, *Polym. J.*, 47, 26-30 (2015),
DOI: 10.1038/pj.2014.81 (査読あり)

[学会発表](計 53件)

(1) T. Iyama, T. Fukuzumi, H. Kawabata and H. Tachikawa: Electronic States of Hydrogen Added Carbon Materials: Density Functional Theory (DFT) Study, ISPlasma 2018 / IC-PLANTS 2018 (10th Anniversary International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitride and Nanomaterials), 2018

(2) H. Tachikawa and T. Iyama: Interaction of Hydrogen Molecule with Metal Doped Graphene Surface Density Functional Theory DFT Study, ISPlasma 2018 / IC-PLANTS 2018 (10th Anniversary International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitride and Nanomaterials), 2018

(3) T. Iyama, T. Fukuzumi and H. Tachikawa: Interaction of Hydrogen Atom with Carbon Materials: Density Functional Theory (DFT) Study, IWUMD-2017(International Workshop on UV Materials and Devices 2017), 2017

(4) H. Tachikawa and T. Iyama: Interaction of H₂ with Metal Atoms on Graphene Surface: Density Functional Theory (DFT) Study, IWUMD-2017(International Workshop on UV Materials and Devices 2017), 2017

(5) Y. Era, S. Abe, M. Nakamura, Y. Yoshida and H. Tachikawa: A DFT Study on oligosilane-functionalized nanocarbon materials, IWUMD-2017(International Workshop on UV Materials and Devices 2017), 2017

(6) T. Iyama, T. Fukuzumi and H. Tachikawa: Density Functional Theory (DFT) Study on the Interaction of H₂ with Metal Atoms on Graphene Surface, EM-NANO2017 (The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies), 2017

(7) H. Tachikawa, T. Iyama and H. Kawabata: Computer Aided Molecular Design of Functionalized Fullerenes and Graphenes, EM-NANO2017 (The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies), 2017

(8) H. Kawabata, T. Iyama and H. Tachikawa: Density Functional Theory (DFT) Study on the Interaction of Hydrogen Atom with Graphene Nano-Flakes, EM-NANO2017 (The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies), 2017

(9) S. Abe, Y. Era, Y. Nakagawa, M. Nakamura, T. Kusaka, S. Inoue, Y. Yoshida and H. Tachikawa: Density Functional Theory (DFT) Study on the Radical-Functionalized Graphenes and Fullerenes, EM-NANO2017 (The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies), 2017

(10) H. Kawabata, T. Iyama and H. Tachikawa: Density Functional Theory (DFT) Study on the Radical-Functionalized Graphenes and Fullerenes, ICNME 2016 (12th International Conference on Nano-Molecular Electronics), 2016

(11) H. Tachikawa and T. Iyama: Density Functional Theory (DFT) Study on the Interaction of Hydrogen Atom with Carbon Materials, ICNME 2016 (12th International Conference on Nano-Molecular Electronics), 2016

(12) H. Tachikawa, T. Iyama and H. Kawabata: Molecular Design of Radical-Functionalized Fullerene and Carbon Nanotubes (CNT): Density Functional Theory (DFT) Study, MNC2016 (29th International Micro-processes and Nano-technology), 2016

(13) T. Iyama, H. Kawabata and H. Tachikawa: Computer Aided-molecular Design of Organic Radical-Functionalized Graphenes: Density Functional Theory (DFT) Study, MNC 2016 (29th International Micro-processes and Nano-technology), 2016

(14) H. Tachikawa, T. Iyama and H. Kawabata: Computer Aided-Molecular Design of Functionalized Fullerene and Carbon Nanotubes (CNT): Density Functional Theory (DFT) Study, AsiaNANO (Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology), 2016

(15) H. Kawabata and H. Tachikawa: Molecular Design of Electronic Device of the C_{20} -M system (M = Li, Na, K), AsiaNANO (Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology), 2016

(16) H. Tachikawa and T. Iyama: Molecular Design of Functionalized Fullerenes and Graphenes: Density Functional Theory (DFT) Study, KJF-ICOMEF 2016 (KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016), 2016

(17) T. Iyama, H. Kawabata and H. Tachikawa: Density Functional Theory (DFT) Study on Electronic States of Organic Radical-Functionalized Graphene and Fullerene,

KJF-ICOMEF 2016 (KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016), 2016

(18) T. Iyama, H. Kawabata, T. Fukuzumi and H. Tachikawa: Electronic States of Organic Radical-Functionalized Graphenes and Fullerenes: Density Functional Theory (DFT) Study, CSW 2016 (Compound Semiconductor Week (The 43rd International Symposium on Compound Semiconductors)), 2016

(19) H. Tachikawa and T. Iyama and H. Kawabata: Molecular Design of Functionalized Fullerenes and Graphenes: Density Functional Theory (DFT) Study, CSW 2016 (Compound Semiconductor Week (The 43rd International Symposium on Compound Semiconductors)), 2016

(20) S. Yoshizawa, S. Abe, T. Kusaka, M. Nakamura, Y. Yoshida, J. Iida and H. Tachikawa: Electronic states of alkyl radical functionalized fullerene (R- C_{60}): Density Functional Theory (DFT) study, ISPlasma2016 (8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials), 2016

(21) H. Tachikawa and H. Kawabata: Computer Aided Molecular Design of Functionalized Fullerenes and Graphenes: Density Functional Theory (DFT) Study, MNC2015 (28th International Microprocesses and Nanotechnology), 2015

(22) T. Fukuzumi, T. Iyama, H. Kawabata and H. Tachikawa: Molecular Design of Functionalized Nano-Carbon materials: Styrene-Functionalize Graphene and C_{60} , MNC2015 (28th International Microprocesses and Nanotechnology), 2015

(23) H. Kawabata and H. Tachikawa: Computer Aided Molecular Design of Electronic Device of the Smallest Fullerene C_{20} : Interaction with Alkali ion and Atom, Solvation Process, MNC2015 (28th International Microprocesses and Nanotechnology), 2015

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/elemat/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・工学研究院・助教
研究者番号 : 10207045