

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550002

研究課題名（和文）ダイレクト・アブイニシオMD法による溶媒和クラスターの実時間反応ダイナミクス

研究課題名（英文）Direct ab-initio MD Study on real time reaction dynamics of solvation clusters.

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

研究成果の概要（和文）：クラスター内に閉じ込められた分子の光による反応ダイナミクスについての情報は極めて限られている。本研究では、(1) 溶媒和クラスター内での反応チャンネルを支配している因子の解明、および、(2) 反応チャンネルを制御する方法の開発をめざし、ダイレクト・アブイニシオ MD 法により、いくつかの微視的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。その結果、クラスターの温度により、イオン化の際の反応チャンネルを任意に制御でき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 channels in clusters, and to develop a new technique to control the reaction channels. It was found that the temperature of cluster dominates on the reaction channel in case of ionization.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：クラスター；反応動力学；微視的溶媒和；イオン化；電子捕捉；SN2 反応；溶媒和電子

1. 研究開始当初の背景

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

可能となってきたおり、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、溶媒和クラスターの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。従来の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（時間を含まない情報）

に留まっており、本研究で対象とする「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、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法を用いて、溶媒和クラスター内の反応ダイナミクスを理論的に研究する。特に、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の反応ダイナミクスを理論的に研究する。特に、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する。

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、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、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、および(2)電子捕捉ダイナミクスを解明する。

3. 研究の方法

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、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(生成物へ至る経路は何によって支配されているか?)、

(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、ダイレクト・アブイニシオ MD 法により、ベンゼン-水クラスター、水素分子クラスター、ベンゼン-水、ベンゼン-HF、およびエチレン-HF 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。

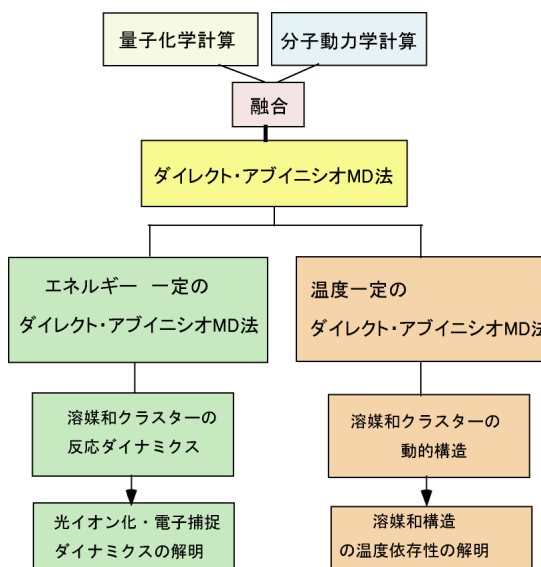


図1. ダイレクト・アブイニシオ MD 法の説明と本研究の概念図。量子化学計算と分子動力学(MD)計算を融合したハイブリッドな計算方法であり、時間依存による反応過程を追尾可能である。

4. 研究成果

(1) 反応設計のためのダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法の開発

化学理論の最大の目的は、新規な機能をもつ分子や分子材料の設計および反応設計を行うことであるが、化学反応過程を取り扱う従来の(時間を含む)方法では、3原子または4原子からなる反応系までの取り扱いが限界であり、ナノ機能性分子設計において興味となる多原子反応系に対する理論的扱いは非常に困難となっていた。それは、原子間の相互作用をあらかじめ、解析関数にフィッティングする必要があったためである。

研究代表者・田地川は、反応設計のための計算方法（ダイレクト・アブイニシオMD法）の予備的なプログラムを開発した。この方法は、従来のような解析関数にフィッティングすること無しに、また次元数を還元すること無しに反応軌跡を計算する方法である。本研究の遂行により、これまでに理論的取り扱いが不可能であった機能性分子設計および動的現象（時間・温度）を、容易にかつ厳密に取り扱い可能となった。この方法は、これまでの方法と大きく異なり、電子状態への温度および時間依存が容易に計算できるため、分子材料開発、反応設計等に有用である。本研究の具体的研究成果を以下に示す。

(2) クラスタ中の化学反応の反応制御因子の解明

クラスタは、固、液、気につぐ第4の相として注目を浴びている反応場である。しかしながら、クラスタ内に閉じ込められた分子の光によるイオン化ダイナミクスについての情報は極めて限られている。これは単分子のイオン化と異なり、クラスタ内のイオン化では、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。

申請者・田地川は、(A)反応チャンネルを支配している因子の解明（生成物への経路は何によって支配されているか？）、および、(B)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？）を目指し、ダイレクト・アブイニシオMD法により、水クラスタ、水素分子クラスタ、ベンゼン-水、ベンゼン-HF、およびエチレン-HF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。その結果、イオン化前のクラスタの温度により、イオン化の際の反応チャンネルを任意に制御可能であることを明らかにした。

(3) SN2 反応ダイナミクスの解明

求核的2分子置換反応（SN2 反応）は、有機反応の中の基本反応一つである。しかしながら、その動的なメカニズムについて、ほとんどわかっていなかった。本研究では、ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法により、SN2 反応 $X^- + CH_3C1$ ($X=F, OH$) および、その溶媒を含む反応 $X^- (H_2O) + CH_3C1$ を研究した。その結果、以下のことを明らかにした。(A)水分子の存在は、(たかだか1個でさえ)反応ダイナミクスへ大きく影響し、反応速度の抑制効果がある。(B)反応生成物へ至る経路として、3つのチャンネルが存在するこ

とを予測した。(C)これらのチャンネルの分岐比は、初期配向角により制御できることを理論的に予測した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 42 件）

- (1) H. Tachikawa: Diffusion of the Li⁺ ion on C60 : A DFT and Molecular Dynamics (MD) Study, J. Phys. Chem. C., 115, 20406-20411 (2011).
- (2) H. Tachikawa: Collision Induced Complex Formation following Electron capture of SO₂-H₂O Complex interacting with Argon Atoms, J. Phys. Chem. A, 115, 9091-9096 (2011).
- (3) H. Tachikawa: Ionization dynamics of a water dimer: specific reaction selectivity, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 11206-11212 (2011).
- (4) H. Tachikawa: Electronic states of hydrogen atom trapped in diamond lattice, Chem. Phys. Lett., 513, 94-98 (2011).
- (5) H. Tachikawa, T. Fukuzumi: Ionization dynamics of aminopyridine dimer: a direct ab initio molecular dynamics (MD) study, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 5881-5887 (2011).
- (6) H. Tachikawa, H. Kawabata: Direct ab initio MD study on the hydrogen abstraction reaction of triplet state acetone from methanol molecule, Theoret. Chem. Accounts, 128, 207-213 (2011).
- (7) H. Tachikawa, T. Iyama, K. Azumi: Density Functional Theory Study of Boron- and Nitrogen-Atom-Doped Graphene Chips, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 01BJ03 (2011).
- (8) H. Tachikawa, H. Kawabata: Ground and Low-lying Excited Electronic States of Graphene Flakes: A Density Functional Theory (DFT) Study, J. Phys. B., 44, 205105 (2011).
- (9) H. Tachikawa, A. Yabushita and M. Kawasaki: Ab-initio theoretical calculations of the electronic excitation energies of small water clusters, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 20745-20749 (2011).
- (10) H. Tachikawa, T. Iyama, S. Abe: DFT study on the interaction of Fullerene (C60) with hydroxyl radical (OH), Phys. Proc., 14, 139-142 (2011).
- (11) S. Abe, Y. Nagoya, F. Watari, H. Tachikawa: Evaporation processes of water molecules from graphene edge: DFT and MD study, Comput. Mater. Sci., 50, 2640-2643 (2011).
- (12) S. Abe, Y. Nagoya, F. Watari, H. Tachikawa: Density Functional Theory Study on the Water

- Clusters on Graphene Chip, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 01BJ02 (2011).
- (13) K. Kato, T. Iyama, H. Tachikawa: Density Functional Theory Study of the Interaction of Magnesium Ions with Graphene Chip, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 01BJ01 (2011).
- (14) T. Fukuzumi, H. Tachikawa, K. Azumi: DFT Study on the Interaction of Carbon Nano-Materials with Sodium Ion and Atom, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 538, 61-66 (2011).
- (15) Tachikawa H, Electron Capture Dynamics of a Water Molecule Connected to a Cyclic Water Trimer: A Direct Ab Initio MD Approach, *J. Phys. Chem. A*, 114, 10309-10314 (2010).
- (16) Tachikawa H, Fukuzumi, T., Koyano, I., Electronic state dependence of the ion-molecule reaction $\text{CH}_3\text{CN}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_4\text{CN}^+ + \text{CH}_2\text{CN}$: Threshold electron- secondary ion coincidence (TESICO) and direct ab-initio molecular dynamics Study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 15399 - 15405 (2010).
- (17) Tachikawa H, Nagoya Y., Fukuzumi T., Density functional theory (DFT) study on the effects of Li^+ doping on electronic states of graphene, *J. POWER SOURCES*, 195, 6148-6152 (2010).
- (18) Tachikawa H, Direct Ab Initio MD Study on the Electron Capture Dynamics of Hydroperoxy Radical (HOO)-Water Complexes, *J. Phys. Chem. A*, 114, 4951-4956 (2010).
- (19) Tachikawa H, Abe S, Direct ab initio MD study on the interaction of hydroperoxy radical (HOO) with water molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 3904-3909 (2010).
- (20) Tachikawa H, Iyama T, Kawabata H, Effects of Fluorine Atom Substitution of Graphene Edge Site on the Diffusion of Lithium Ion, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 01AH02 (2010).
- (21) Tachikawa H, Iyama T, Kawabata H, Density Functional Theory and Direct Molecular Dynamics Study of the Hydrogen Atom on a Finite-Sized Graphene, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 01AH06 (2010).
- (22) Tachikawa H, Iyama T, Density Functional Theory Method for Study of the Mechanism of C-H Bond Formation on Finite-Sized Graphene Surface, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 06GJ12 (2010).
- (23) Abe S, Nagoya Y, Watari F, Tachikawa H, Structures and Electronic States of Water Molecules on Graphene Surface: A Density Functional Theory Study, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 06GJ13 (2010).
- (24) Iyama T, Kawabata H, Tachikawa H, Effects of Point Charges on the Excitation Energies of Protonated Schiff Base of Retinal, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, 40, 306-311 (2010).
- (25) Ohmori S, Kawabata H, Tokunaga K, Tachikawa H, Intra-molecular Carrier Pathway Analysis in One-Dimensional Fused Furan Polymer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 01AD07 (2010).
- (26) Abe S, Nagoya Y, Watari F, Tachikawa H, Interaction of Water Molecules with Graphene: A Density Functional Theory and Molecular Dynamics Study, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 01AH07 (2010).
- (27) H. Tachikawa, T. Iyama, H. Kawabata, MD simulation of the interaction of magnesium with graphene, *Thin Solid Films*, 518, 877-879 (2009)
- (28) S. Ohmori, H. Kawabata, K. Tokunaga, H. Tachikawa, Molecular design of high performance fused porphyrin one-dimensional wire: A DFT study, *Thin Solid Films*, 518, 901-905 (2009)
- (29) T. Takada, H. Tachikawa, DFT and direct ab-initio MD study on hyperfine coupling constants of methyl radicals adsorbed on model surface of silica gel, *J. Mol. Cat. A- Chemical*, 311, 54-60 (2009)
- (30) H. Tachikawa, Y. Nagoya, H. Kawabata, A Density Functional Theory Study of Ground and Low-Lying Excited Electronic States in Defective Graphenes, *J. Chem. Theor. Comput.*, 5, 2101-2107 (2009)
- (31) H. Tachikawa, T. Iyama, K. Kato, A direct ab initio molecular dynamics (MD) study on the benzophenone-water 1 : 1 complex, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 6008-6014 (2009)
- (32) T. Iyama, K. Kato, H. Kawabata, H. Tachikawa, and K. Azumi, Ab-Initio and MD Studies on the Interaction of Carbon Nano-Materials with Alkali Ion and Atom, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 504, 140-146 (2009)
- (33) H. Kawabata, T. Iyama, H. Tachikawa, Interaction of Lithium Ion (Li^+) with Chlorinated Graphene (Cl^- Graphene) Surface: A Direct Ab-Initio MD Study, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 504, 147-154 (2009)
- (34) H. Tachikawa, H. Kawabata, Electronic States of Defect Sites of Graphene Model Compounds: A DFT and Direct Molecular Orbital-Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. C*, 113, 7603-7609 (2009)
- (35) H. Tachikawa, T. Iyama, H. Kawabata, Maximum capacity of the hydrogen storage in water clusters, *Phys. Chem. Liq.*, 47, 103-109 (2009).
- (36) Y. Yamamoto, S. Takada, N. Miyaura, T. Iyama, and H. Tachikawa, γ -Selective Cross-Coupling Reactions of Potassium Allyl-trifluoroborates with Haloarenes Catalyzed by a $\text{Pd}(0)/\text{D-t-BPF}$ or $\text{Pd}(0)/\text{Josiphos}$ ((R,S)-CyPF-t-Bu) Complex: Mechanistic Studies on Transmetalation and Enantioselection, *ORGANO-*

METALLICS, 28, 152-160 (2009).

(37) H. Tachikawa, T. Iyama, H. Kawabata: "Maximum capacity of the hydrogen storage in water clusters", Physics and Chemistry of Liquids, 47(1) (2009) 103-109.

(38) S. Abe, F. Watari, T. Takada, H. Tachikawa, A DFT and MD Study on the Interaction of Carbon Nano-Materials with Metal Ions, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 505, 289-296 (2009).

(39) H. Tachikawa, H. Kawabata, DFT and direct MD study of the diffusion of sodium ion on graphenes, Thin Solid Films, 518, 873-876 (2009)

〔学会発表〕 (計 45 件)

(1) 福澄孝博、田地川浩人: 紫外線による DNA 損傷の理論的研究, 日本化学会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 2011 年 2 月 1 日, 北海道大学

(2) 高田知哉、今野勇司、田地川浩人: 水素結合クラスターの電子状態と動的挙動, 日本化学会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 2011 年 2 月 1 日, 北海道大学

(3) 加藤晃一、井山哲二、田地川浩人: グラフェン・チップ上の金属原子の電子状態と動的挙動, 日本化学会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 2011 年 2 月 1 日, 北海道大学

(4) 井山哲二、加藤晃一、川畑弘、田地川浩人: 水素化したフラーレンの電子状態と動的挙動, 日本化学会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 2011 年 2 月 1 日, 北海道大学

(5) 川畑弘、田地川浩人: 水素化グラフェン表面からの水素分子脱離メカニズム, 日本化学会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 2011 年 2 月 1 日, 北海道大学

(6) 阿部薫明、小峰梨果、石川紘佑、亘理文夫、田地川浩人: カーボンナノチューブとタンパクとの相互作用, 日本化学会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 2011, 2 月 1 日, 北海道大学

(7) 井山 哲二、田地川 浩人: 光によって引き起こされる溶媒和過程の実時間追尾: ダイレクト・アブイニシオ MD 法 によるアプローチ, 分子科学討論会, 2011, 9 月 23 日, 札幌コンベンションセンター

(8) H. Tachikawa: Diffusion Dynamics of the Li ion on fullerene C60, M&BE 2011, March 10, Sendai.

(9) K. Kato, H. Tachikawa: DFT Study on the interaction of metal atoms with graphene chip. M&BE 2011, March 10, Sendai.

(10) H. Fukuzumi, H. Tachikawa: DFT Study on the Interaction of radicals and atoms with the graphene surface C60. M&BE 2011, March 10, Sendai.

(11) H. Kawabata, H. Tachikawa: DFT Study on

Hydrogen Adsorption/ Desorption Reversible Processes on Graphene Surface. M&BE 2011, March 10, Sendai.

(12) T. Iyama, H. Tachikawa: Density Functional Theory Study on the Reactions of Fullerene (C60) with Radicals. M&BE 2011, March 10, Sendai.

(13) H. Tachikawa: DFT and Molecular Dynamics (MD) Study on the Interaction of Metal with C60 Surfaces, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC21), 2011, November 30, Fukuoka

(14) T. Fukuzumi, H. Tachikawa: DFT STUDY ON THE INTERACTION OF RADICALS AND ATOMS WITH THE GRAPHENE AND C60 SURFACES, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC21), 2011, November 30, Fukuoka

(15) S. Abe, Y. Nagoya, F. Warari, H. Tachikawa: A DFT study on Interaction of Ethylene Carbonate and Nano Carbon Materials, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC21), 2011, November 30, Fukuoka

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

www.shinoch.com/tachikawa/

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

(2) 研究分担者 なし
()

研究者番号:

(3) 連携研究者 なし
()

研究者番号: