

## 3-2 理論分子科学研究系

### 分子基礎理論第一研究部門

永 瀬 茂（教授）

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子の形と大きさおよび元素と特性を利用した分子設計と反応
- b) ナノスケールでの分子設計理論と量子化学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の特性は、立体的な形状とサイズおよび柔軟さに大きく支配される。サイズの大きな分子が作る外部空間および内部空間は新しい機能発現のための相互作用場として利用できる。このために、フラーレンやカーボンナノチューブの外部化学修飾効果と遷移金属原子や有機分子の内部ドーピング効果を理論計算によって明らかにした。また、分子カプセルの自己形成機構とゲスト分子の取り込み機構、分子認識におけるCH/ $\pi$ 相互作用と溶媒の効果、カテキン類の生理活性、ナノ構造による活性結合の立体保護等の計算を実行して、柔軟な形状と空孔を利用した新規な機能性分子の構築準備を行った。分子の特性は、サイズや立体的な形状ばかりでなく、構成元素の組み合わせにも大きく支配される。高周期元素の複合的な組み合わせは多種多様な機能電子系発現の宝庫である。このために、高周期元素の特性を統一的に理解して予測する分子理論の展開を行っている。
- b) これまでの量子化学的手法は、サイズの小さい分子を精度高く取り扱えるが分子サイズが大きくなると計算負荷が加速的に増大してしまうので、飛躍的な進展が望まれている。たとえば、分子軌道計算や密度汎関数計算では、分子が巨大になると莫大な数になる2電子積分計算や高次元行列の対角化が大きな計算律速になる。この問題を解決するために、新しい高速2電子積分計算法、高並列対角化法、SCF計算の高収束化法、Semi-In-Core法等を開発して、計算速度がCPU数を増していくと飛躍的に加速されることを分子軌道計算のベンチマークテストで実証した。たとえば、CPU数を1から16にすると計算速度は33倍にもなる超並列化が実現されるので、これまで1か月も必要とする計算が1日足らずで終わることができる。これは、現在の多くの分子軌道計算プログラムではCPU数が5から8で並列計算効率が頭打ちになるのときわめて対照的な結果である。現在、電子相関を含めた巨大分子の高並列化計算の新しい方法論とアルゴリズムおよび計算システムの準備を進めている。

B-1) 学術論文

**B. CAO, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, A. HAN, T. AKASAKA, T. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, "Lanthanum Endohedral Metallofulleropyrrolidines: Synthesis, Isolation, and EPR Characterization," *Chem. Eur. J.* **10**, 716–720 (2004).  
**Z. CHEN, S. NAGASE, A. HIRSCH, R. C. HADDON, W. THIEL and P. v. R. SCHLEYER**, "Side-Wall Opening of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) by Chemical Modification: A Critical Theoretical Study," *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1552–1554 (2004).

- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Ca@C<sub>82</sub> Isomers: Computed Temperature Dependence of Relative Concentrations,” *J. Chem. Phys.* **120**, 3397–3400 (2004).
- Z. SLANINA, K. ISHIMURA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “C<sub>72</sub> Isomers: The IPR-Satisfying Cage is Disfavored by Both Energy and Entropy,” *Chem. Phys. Lett.* **384**, 114–118 (2004).
- S. RE and S. NAGASE**, “How is the CH/ $\pi$  Interaction Important for Molecular Recognition?” *Chem. Commun.* 658–659 (2004).
- S. IWAMATU, T. UOZAKI, K. KOBAYASHI, S. RE, S. NAGASE and S. MURATA**, “A Bowl-Shaped Fullerene Encapsulates a Water into the Cage,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2668–2669 (2004).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Ca@C<sub>74</sub> Isomers: Relative Concentrations at Higher Temperatures,” *Chem. Phys.* **301**, 153–157 (2004).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Computed Temperature Development of the Relative Stabilities of La@C<sub>82</sub> Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **388**, 74–78 (2004).
- T. WAKAHARA, J. KOBAYASHI, M. YAMADA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, M. OKAMURA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, M. KAKO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH**, “Characterization of Ce@C<sub>82</sub> and Its Anion,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4883–4887 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG**, “Energetic, Geometric, and Electronic Evolutions of K-Doped Single-Wall Carbon Nanotube Ropes with K intercalation Concentration,” *Phys. Rev. B* **69**, 205304 (4 pages) (2004).
- Y. MAEDA, Y. MATSUNAGA, T. WAKAHARA, S. TAKAHASHI, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOKURA, E. HORN, K. YOZA, T. KATO, S. OKUBO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. YAMAMOTO**, “Isolation and Characterization of a Carbene Derivative of La@C<sub>82</sub>,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6858–6859 (2004).
- Y. ONO, Y. FUJII, S. NAGASE and T. ISHIDA**, “A Density Functional Theory Study Applied for Carbon Isotope Effects in the Non-Aqueous [Cu(CO)]<sup>+</sup>/CO System,” *Chem. Phys. Lett.* **390**, 71–78 (2004).
- B. CAO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. KONDO, Y. MAEDA, G. M. A. RAHMAN, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. YAMAMOTO**, “Isolation, Characterization, and Theoretical Study of La<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9164–9165 (2004).
- M. O. ISHITSUKA, Y. NIINO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Verification of the Photolytic Decomposition Pathways of 3-*Tert*-Butyl-3-Chlorodiazirine Based on the Application of the C<sub>60</sub> Probe Technique,” *Tetrahedron Lett.* **45**, 6321–6322 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG**, “Counterion-Driven Spontaneous Polymerization of the Linear C<sub>60</sub><sup>n-</sup> Chains in the *fcc* Fullerides and Its Magic Number Behavior,” *Chem. Phys. Lett.* **395**, 199–204 (2004).
- J. LU, S. NAGASE, D. YU, H. YE, R. HAN, Z. GAO, S. ZHANG and L. PENG**, “Amphoteric and Controllable Doping of Carbon Nanotubes by Encapsulation of Organic and Organometallic Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116804 (4 pages) (2004).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Electronic Excited States and Stabilities of Fullerenes: Isomers of C<sub>78</sub> and Mg@C<sub>72</sub>,” *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 610–616 (2004).
- Z. SLANINA, O. V. BOLTALINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “B3LYP/6-31G\* Computations of C<sub>60</sub>F<sub>36</sub> (g) Isomers,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **12**, 691–695 (2004).

**Y. ISHIDA, A. SEKIGUCHI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “1,6,7-Trigermabicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-yl: The Isolable Bicyclic Germyl Radical,” *Organometallics* **23**, 4891–4896 (2004).

**K. SHIMADA, K. GOTO, T. KAWASHIMA, N. TAKAGI, Y. -K. CHOE and S. NAGASE**, “Isolation of a Se-Nitrososelenol: A New Class of Reactive Nitrogen Species Relevant to Protein Se-Nitrosation,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13238–13239 (2004).

**J. LU, S. NAGASE, S. ZHANG and L. PENG**, “A New Approach to Simulate the Depolymerization Process of a Two-Dimensional Hexagonal C<sub>60</sub> Polymer,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 486–488 (2004).

**T. WAKAHARA, A. SAKURABA, Y. IIDUKA, M. OKAMURA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, S. OKUBO, T. KATO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH**, “Chemical Reactivity and Redox Property of Sc<sub>3</sub>@C<sub>82</sub>,” *Chem. Phys. Lett.* **398**, 553–556 (2004).

**T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO and K. M. KADISH**, “Reduction of Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Method for Isolation,” *Chem. Mater.* **16**, 4343–4346 (2004).

**S. IWAMATSU, T. KUWAYAMA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and S. MURATA**, “Regioselective Carbon–Carbon Bond Cleavage of an Open-Cage Diketone Derivative of [60]Fullerene by Reaction with Aromatic Hydrazones,” *Synthesis* 2962–2964 (2004).

**Y. MAEDA, S. KIMURA, Y. HIRASHIMA, M. KANDA, Y. LIAN, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. HASEGAWA, H. TOKUMOTO, T. SHIMIZU, H. KATAURA, Y. MIYAUCHI, S. MARUYAMA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Nonaqueous Solution,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 18395–18397 (2004).

#### B-2) 国際会議のプロシーディング

**Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Excited Electronic States and Production Optimizations for Promising Nano-Agents,” *NANOTECH 2003, Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show*, Nano science and Technology Institute; Cambridge, MA, **3**, 504–507 (2003).

**Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Gibbs Energy Treatment of Ca@C<sub>74</sub>, C@C<sub>82</sub>, and La@C<sub>82</sub>,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, **14**, 71–83 (2004).

**Z. SLANINA, F. UHLIK, O. V. BOLTALINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Computations of New Observations for C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society; Pennington, NJ, **14**, 94–102 (2004).

**Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Excited Electronic States and Relative Stabilities of C<sub>80</sub> Isomers,” *FULLERENES AND NANOTUBES: Materials for the New Chemical Frontier*, P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. D’Souza, S. Fukuzumi, Eds., The Electrochemical Society; Pennington, NJ, **14**, 168–177 (2004).

**Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Computing Metallofullerenes as Agents of Nanoscience: Gibbs Energy Treatment of Ca@C<sub>72</sub>, Ca@C<sub>82</sub>, and La@C<sub>82</sub>,” *NANOTECH 2004, Technical Proceedings of the 2004 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show*, Nano science and Technology Institute; Cambridge, MA, **4**, 202–205 (2004).

B-3) 総説、著書

**小林 郁、永瀬 茂**,「金属内包フラーレンの特性と化学修飾」, ナノ学会会報 **2**, 23–28 (2004).

**小林 郁、永瀬 茂**,「ナノサイズ分子」, 第5版実験化学講座12「計算化学」, 日本化学会編, 丸善, 217–224 (2004).

**若原孝次、赤阪 健、小林 郁、永瀬 茂**,「金属内包フラーレンの科学」, 超分子科学——ナノ材料創製に向けて, 化学同人, 407–416 (2004).

**若原孝次、前田 優、加岡昌寛、赤阪 健、小林 郁、永瀬 茂**,「ケイ素フラーレン」, 21世紀の有機ケイ素化学——機能性物質科学の宝庫, シーエムシー出版, 215–221 (2004).

B-4) 招待講演

**S. NAGASE**, “Theoretical Study of New Bonds and Functional Structures,” Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC-2004), Gyeongju (Korea), February 2004.

**永瀬 茂**,「ナノ分子と計算化学の進展」, 分子・物質に視点をのいたナノテクノロジー・ナノサイエンス, 九州, 2004年3月.

**永瀬 茂**,「計算化学の進展——ナノサイズ分子へ」, 第39回有機反応若手の会, 東京, 2004年7月.

**永瀬 茂**,「分子機能とナノ構造」, 分子研研究会「分子機能の物理化学——理論・計算化学と分光学による新展開」, 岡崎, 2004年7月.

**永瀬 茂**,「ナノ分子と計算化学」, 第2回21COE「実践的ナノ化学」国際シンポジウム, 東京, 2004年12月.

**李 秀栄、永瀬 茂**,「分子認識におけるCH/ $\pi$ 相互作用の役割」, 立教大学反応解析講演会「カルボカチオンの安定性と反応性およびCH/ $\pi$ 相互作用」, 東京, 2004年12月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC (World Association of Theoretically Oriented Chemists) Scientific Board .

APACTCC (Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry) Scientific Board.

分子構造総合討論会運営委員会幹事.

フラーレン・ナノチューブ研究会幹事.

フラーレン若手の会世話人代表 (小林 郁).

学会の組織委員

Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry 組織委員.

The First Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員.

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員.

独立行政法人科学技術振興機構領域アドバイザー.

日本化学会学術賞・進歩賞選考委員会委員.

学会誌編集委員

*Silicon Chemistry*, Subject Editor.

*J. Comput. Chem.*, Editorial Advisory Board.

#### B-7) 他大学での講義、客員

筑波大学第一学群自然科学類, 講義「ナノサイエンスと計算化学」, 2004年6月.

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2004年8月.

城西大学非常勤講師, 2004年4月-9月.

筑波大学先端学際領域研究センター併任教授, 2002年11月-.

筑波大学TARAセンター, 客員研究員, 2002年1月-.

#### B-10) 外部資金獲得

重点領域研究, 「金属内包フラーレンの構造、電子状態、反応性の理論的研究」, 永瀬 茂 (1993年-1995年).

重点領域研究, 「高周期典型元素化合物の反応制御」, 永瀬 茂 (1992年-1995年).

基盤研究(B), 「ケイ素クラスターと遷移金属・炭素混合クラスターの構造解明と成長機構の理論研究」, 永瀬 茂 (1995年-1997年).

基盤研究(B), 「金属内包フラーレンの構造、物性、生成過程」, 永瀬 茂 (1997年-1999年).

特定領域研究(A), 「インターエレメント多重結合の理論研究」, 永瀬 茂 (1997年-1999年).

特定領域研究(A), 「高周期元素の特性と分子の形を利用した分子設計」, 永瀬茂 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「ナノスケールでの分子設計と反応の理論と計算システムの構築」, 永瀬 茂 (2002年-2003年).

特定領域研究(A), 「高周期元素とナノ柔構造の特性を利用した分子構築の理論と計算」, 永瀬 茂 (2003年-2004年).

#### C) 研究活動の課題と展望

新素材開発において、分子の特性をいかにしてナノスケールの機能として発現させるかは最近の課題である。このために、炭素を中心とする第2周期元素ばかりでなく大きな可能性をもつ高周期元素およびナノ構造の特性を最大限に活用する分子の設計と反応が重要である。サイズの大きい分子はさまざまな形状をとれるので、形状の違いにより電子、光、磁気特性ばかりでなく、空孔の内径を調節することによりゲスト分子との相互作用と取り込み様式も大きく変化させることができる。これらの骨格に異種原子や高周期元素を加えると、変化のバリエーションを飛躍的に増大させることができる。ナノスケールでの分子設計理論と実用的な量子化学計算コンピューターシミュレーション法を確立し、新規な機能性分子を開発する。これらの分子を効率的に合成実現するためには、従来のように小さい分子から順次組み上げていくのではなく、自己集合的に一度に組織化する機構の解明と理論予測はきわめて重要である。また、現在の量子化学的手法は、小さな分子の設計や構造、電子状態、反応を精度よく取り扱えるが、ナノスケールでの取り扱いには飛躍的な進展が望まれている。