

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）（2001年4月1日着任）

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。サイズの大きい分子が与え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、フラーレンの骨格に空孔を作ることによる分子の内包、金属内包フラーレンを化学修飾することによる内包金属の動的挙動の制御と機能化、内包金属を変えることによる反応制御と位置選択性、金属内包フラーレンのアニオンとカチオンの反応性、最も多数の原子を内包したフラーレンの構造と特性、化学修飾による新規金属内包フラーレンの単離、化学修飾によるカーボンナノチューブの分散化、化学修飾による金属性カーボンナノチューブと半導体カーボンナノチューブの分離、金属内包フラーレンを内包したカーボンナノチューブやボロンと窒素を骨格にもつチューブの電子特性、カーボンナノチューブの内径を変えることによる反応性、チトクロムP450の活性部位のヘム配位子の触媒効果、等を実験と共同して理論計算により明らかにした。また、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、新しい超原子価化合物や高周期元素間に多重結合をもつユニークな化合物の構造と電子状態を明らかにして、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計算法は、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。現在、密度汎関数計算法は相当に大きな分子の大規模計算を可能にしているが、ナノ分子系で主題となる超分子、ゲスト-ホスト相互作用、分子認識、自己集合、生理活性などで本質的な役割をするファンデルワールス力などの弱い非共有結合相互作用を取り扱うことができないという致命的な欠点がある。このために、簡便に電子相関を取り込める分子軌道法の代表であるMP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 法の新しい並列計算アルゴリズムとプログラムを作成して、2,000基底関数を超える計算をルーチンワーク化した。現在、ナノ分子の構造決定および反応経路や遷移構造が計算できるように、MP2法のエネルギー微分計算の高速並列化を実現できるアルゴリズムの開発とプログラムの作成を行っている。

B-1) 学術論文

Z. SLANINA, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Gibbs Energy-Based Treatment of Metallofullerenes: Ca@C₇₂, Ca@C₇₄, Ca@C₈₂, and La@C₈₂," *Mol. Sim.* **31**, 71-77 (2005).

- Y. MAEDA, J. MIYASHITA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, L. FENG, Y. LIAN, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH**, “Chemical Reactivities of the Cation and Anion of $M@C_{82}$ ($M = Y, La, \text{ and } Ce$),” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2143–2146 (2005).
- T. SASAMORI, E. MIEDA, N. NAGAHORA, N. TAKEDA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Systematic Studies on Redox Behavior of Homonuclear Double-Bond Compounds of Heavier Group 15 Elements,” *Chem. Lett.* 166–167 (2005).
- M. YAMASHITA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, D. HASHIZUME, F. IWASAKI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Syntheses and Structures of Hypervalent Pentacoordinate Carbon and Boron Compounds Bearing an Anthracene Skeleton—Elucidation of Hypervalent Interaction Based on X-Ray Analysis and DFT Calculation,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4354–4371 (2005).
- J. LU, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE**, “Adsorption Configuration of NH_3 on Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.* **405**, 90–92 (2005).
- L. FENG, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, Y. LIAN, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH**, “Structural Characterization of $Y@C_{82}$,” *Chem. Phys. Lett.* **405**, 274–277 (2005).
- M. YAMADA, L. FENG, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, Y. LIAN, M. KAKO, T. AKASAKA, T. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Exohedrally Silylated $M@C_{82}$ ($M = Y \text{ and } La$),” *J. Phys. Chem. B* **109**, 6049–6051 (2005).
- K. -Y. AKIBA, Y. MORIYAMA, M. MIZOZOE, H. INOHARA, T. NISHII, Y. YAMAMOTO, M. MINOURA, D. HASHIZUME, F. IWASAKI, N. TAKAGI, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Stable Hypervalent Carbon Compounds (10-C-5) Bearing a 2,6-Bis(*p*-substituted phenyloxymethyl)benzene Ligand,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5893–5901 (2005).
- M. KATOUDA, M. KOBAYASHI, H. NAKAI and S. NAGASE**, “Practical Performance Assessment of Accompanying Coordinate Expansion Recurrence Relation Algorithm for Computation of Electron Repulsion Integrals,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 139–149 (2005).
- T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, T. KATO, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “2D NMR Characterization of the $La@C_{82}$ Anion,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 3282–3285 (2005).
- S. IWAMATSU, S. MURATA, Y. ANDOH, M. MINOURA, K. KOBAYASHI, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Open-Cage Fullerene Derivatives Suitable for the Encapsulation of a Hydrogen Molecule,” *J. Org. Chem.* **70**, 4820–4825 (2005).
- Z. SLANINA, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ, F. UHLIK and S. NAGASE**, “Computed Structure and Energetics of $La@C_{60}$,” *Int. J. Quantum Chem.* **104**, 272–277 (2005).
- Y. RIKIISHI, Y. KASHINO, H. KUSAI, Y. TAKABAYASHI, E. KUWAHARA, Y. KUBOZONO, T. KAMBE, T. TAKENOBU, Y. IWASA, N. MIZOROGI, S. NAGASE and S. OKADA**, “Metallic Phase in the Metal-Intercalated Higher Fullerene $Rb_{8.8(7)}C_{84}$,” *Phys. Rev. B* **71**, 224118 (6 pages) (2005).
- J. LU, S. NAGASE, S. RE, X. ZHANG, D. YU, J. ZHANG, R. HAN, Z. GAO, H. YE, S. ZHANG and L. PENG**, “Interplay of Single-Wall Carbon Nanotubes and Encapsulated $La@C_{82}$, $La_2@C_{80}$, and $Sc_3N@C_{80}$,” *Phys. Rev. B* **71**, 235417 (5 pages) (2005).

J. LU, S. NAGASE, X. ZHANG, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE, “Structural Evolution of [2+1] Cycloaddition Derivatives of Single-Wall Carbon Nanotubes: From Open Structure to Closed Three-Membered Ring Structure with Increasing Tube Diameter,” *THEOCHEM* **725**, 255–257 (2005).

H. NIKAWA, T. KIKUCHI, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, G. M. RAHMAN, T. AKASAKA, Y. MAEDA, K. YOZA, E. HORN, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Missing Metallofullerene La@C₇₄,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9684–9685 (2005).

Y. IIDUKA, O. IKENAGA, A. SAKURABA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, M. KAKO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Chemical Reactivity of Sc₃N@C₈₀ and La₂@C₈₀,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9956–9957 (2005).

Y. -K. CHOE and S. NAGASE, “Effect of the Axial Cysteine Ligand on the Electronic Structure and Reactivity of High-Valent Iron (IV) Oxo-Porphyrins (Compound I): A Theoretical Study,” *J. Comput. Chem.* **26**, 1600–1611 (2005).

Z. SLANINA and S. NAGASE, “Sc₃N@C₈₀: Computations on the Two-Isomer Equilibrium at High Temperatures,” *ChemPhysChem* **6**, 2060–2063 (2005).

Y. MAEDA, S. KIMURA, M. KANDA, Y. HIRASHIMA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, J. LU, X. ZHANG, Z. GAO, Y. YU, S. NAGASE, S. KAZAOUI, N. MINAMI, T. SHIMIZU, H. TOKUMOTO and R. SAITO, “Large-Scale Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10287–10290 (2005).

M. SAITO, R. HAGA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, “The Aromaticity of the Stannole Dianion,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 6553–6556 (2005).

Y. MAEDA, J. MIYASHITA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, N. BAN, H. NAKAJIMA and Y. WATANABE, “Reversible and Regioselective Reaction of La@C₈₂ with Cyclopentadiene,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12190–12191 (2005).

Y. IIDUKA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, A. SAKURABA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, T. KATO, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Structural Determination of Metallofullerene Sc₃C₈₂ Revisited: A Surprising Finding,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12500–12501 (2005).

W. SONG, M. NI, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, D. YU, H. YE and X. ZHANG, “Encapsulations of La@C₈₂ and La₂@C₈₀ inside Single-Walled Boron Nitride Nanotubes,” *THEOCHEM* **730**, 121–124 (2005).

M. FUJITSUKA, O. ITO, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Photophysical and Photochemical Properties of the La@C₈₂ Anion,” *Chem. Lett.* 1600–1601 (2005).

W. SONG, M. NI, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, D. YU, H. YE and X. ZHANG, “Electronic Structures of Semiconducting Double-Walled Carbon Nanotubes: Important Effect of Interlay Interaction,” *Chem. Phys. Lett.* **414**, 429–433 (2005).

M. YAMADA, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. KAKO, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Positional Control of Encapsulated Atoms inside a Fullerene Cage by Exohedral Addition,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14570–14571 (2005).

L. FANG, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, E. HORN, K. YOZA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "A Singly Bonded Derivative of Endohedral Metallofullerene: La@C₈₂CBr(COOC₂H₅)₂," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17136–17137 (2005).

H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, G. M. A. RAHMAN, T. AKASAKA, Y. MAEDA, M. T. H. LIU, A. MEGURO, S. KYUSHIN, H. MATSUMOTO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "S-Heterocyclic Carbene with a Disilane Backbone," *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 7567–7570 (2005).

M. KARNI, Y. APELOIG, N. TAKAGI and S. NAGASE, "Ab Initio and DFT Study of the ²⁹Si NMR Chemical Shifts in RSi=SiR," *Organometallics* **24**, 6319–6330 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Enhancement of Fullerene Stabilities from Excited Electronic States," *Comput. Lett.* **1**, 313–321 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Computing Fullerene Encapsulation of Non-Metallic Molecules: N₂@C₆₀ and NH₃@C₆₀," *Mol. Sim.* **31**, 801–806 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディング

Z. SLANINA and S. NAGASE, "Computing Encapsulation of Non-metallic Molecules," Nanotech 2005—Technical Proceedings of the 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, Vol. 2, pp. 222–225 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Relative Stability Evaluations for Metallofullerenes through Gibbs Energy Treatments," European Nano Systems 2005—Proceedings of the ENS 2005 Conference, Paris, pp. 148–153 (2005).

B-3) 総説、著書

赤坂 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの構造解析——最近の話題と進展」, *化学* **60**, 68–69 (2005).

赤坂 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレン Sc₃C₈₂ の構造」, *固体物理* **40**, 962–963 (2005).

永瀬 茂、岡本祐幸, 「コンピュータで巨大分子の形や性質を予測する」, 分子科学者がいどむ12の謎, 化学同人, 169–186 (2005).

永瀬 茂, 「韓国の重点領域・分子科学」, *総研大ジャーナル* **7**, 10–11 (2005).

Z. SLANINA and S. NAGASE, "Computational Chemistry of Isomeric Fullerenes and Endofullerenes," in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim and G. E. Scuseria, Eds., Elsevier; Amsterdam, pp. 891–917 (2005).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Large Space and Flexible Structures Provided by Nanomolecular Systems," 7th Congress of the World Association of Theoretically Oriented Chemists (WATOC2005), Cape Town (South Africa), January 2005.

S. NAGASE, "Endohedral and Exohedral Doping of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Cage-Like Molecules," 2nd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Bangkok (Thailand), May 2005.

S. NAGASE, "Functional Nanomolecules," 1st NAREGI International Nanoscience Conference, Nara (Japan), June 2005.

S. NAGASE, "Nanomolecules and Computational Chemistry," NanoForum 2005, Xi'an (China), October 2005.

S. NAGASE, "Interesting Properties of Endohedral Metallofullerenes and Carbon Nanotubes," 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2005), Honolulu (U.S.A.), December 2005.

S. NAGASE, "Endohedral and Exohedral Doping of Fullerenes, Carbon Nanotubes," 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2005), Honolulu (U.S.A.), December 2005.

永瀬 茂, 「ナノ分子と計算化学」, 第2回QuLis(量子生命科学プロジェクト研究センター)シンポジウム「ナノサイエンスの広がり」, 広島, 2005年3月.

永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの構造と電子状態」, 分子研研究会「金属内包フラーレン研究の新展開——基礎と応用」, 岡崎, 2005年11月.

B-7) 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.

学会の組織委員

Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry 組織委員長 (2001, 2005).

The First Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員長 (2004).

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.

Mol. Phys., Editorial Board.

B-8) 他大学での講義、客員

城西大学大学院理学研究科, 集中講義「有機物質設計特論」, 2005年8月29-31日.

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 - .

Xi'an Jiaotong University (China), 客員教授, 2005年10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-2005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。