

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) 分子のサイズと形状を利用した分子設計と反応
- b) 元素の特性を利用した分子設計と反応
- c) ナノサイズ分子の分子理論と量子化学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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として有用である。このために、フラレーンの内部空間に捕獲された金属原子やクラスターの位置と回転運動の制御と機能化、外部修飾による金属内包フラレーンの反応性、フラレーン骨格に空孔を作ることによる分子の貯蔵、IPR 則 (Isolated pentagon rule) を満足しない新しい金属内包フラレーン、金属内包フラレーンとクラウンエーテル類とのホスト-ゲスト錯体と応用、金属内包フラレーンと電子供与体の相互作用によるスピン位置交換システム、外部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、有機芳香族化合物とカーボンナノチューブの選択的相互作用に及ぼす分子サイズと配向、化学修飾の度合いによるカーボンナノチューブの電子制御、有機ケイ素化合物とのハイブリッドによるカーボンナノチューブの発光、カーボンナノチューブの内径とサイズ変化による電子特性、ボロンと窒素を骨格にもつナノチューブのフッ素ドーピング、等を理論と計算で明らかにして実験と共同して解明した。
- b) 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の宝庫である。このために、リンやゲルマニウムの超原子価化合物、高高い置換基に保護されたゲルマニウム-ゲルマニウム三重結合化合物のユニークな構造と反応、スズを骨格に含む新しい化合物の芳香族性等を明らかにして、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。
- c) ナノサイズの分子の精度の高い量子化学計算の高速化と汎用化には大きな進展が望まれている。現在、密度汎関数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、非共有結合相互作用を簡便に取り込める分子軌道法の代表である MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 法のエネルギー計算の高速並列アルゴリズムを昨年度開発したが、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の新しいアルゴリズムの開発とプログラムの作成を行った。また、大きい分子のエネルギー計算に有用なラプラス変換 MP2 法の並列プログラムの作成および極めて高精度なエネルギー計算を可能にする新しい量子モンテカルロ法の開発を開始している。

B-1) 学術論文

- K. ISHIMURA, P. PULAY and S. NAGASE**, “A New Parallel Algorithm of MP2 Energy Calculations,” *J. Comput. Chem.* **27**, 407–413 (2006).
- Y. SUGIYAMA, T. SASAMORI, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Synthesis and Properties of a New Kinetically Stabilized Digermine: New Insights for a Germanium Analogue of an Alkyne,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1023–1031 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE and S. NAGASE**, “Computational Modelling for the Clustering Degree in the Saturated Steam and the Water-Containing Complexes in the Atmosphere,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **97**, 415–423 (2006).
- 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 (2006).
- M. YAMADA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. WAELECHLI, N. MIZOROGI, S. NAGASE and K. M. KADISH**, “Analysis of Lanthanide-Induced NMR Chemical Shifts of the $\text{Ce}@C_{82}$ Anion,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1400–1401 (2006).
- M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Synthesis and Structural Characterization of Endohedral Pyrrolidinodimetallofullene: $\text{La}_2@C_{80}(\text{CH}_2)_2\text{NTrt}$,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1402–1403 (2006).
- Z. SLANINA, Z. CHEN, P. V. R. SCHLEYER, F. UHLIK, X. LU and S. NAGASE**, “ $\text{La}_2@C_{72}$ and $\text{Sc}_2@C_{72}$: Computational Characterizations,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 2231–2234 (2006).
- J. KOBAYASHI, K. GOTO, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Reactivity of 1-Hydro-5-Carbaphosphatane Based on Tautomerization between Pentavalent Phosphorane and Trivalent Cyclic Phosphonite,” *Chem. Eur. J.* **12**, 3811–3820 (2006).
- J. LU, D. WANG, S. NAGASE, M. NI, X. ZHANG, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Z. GAO, D. YU, H. YE, Y. ZHOU and W. N. MEI**, “Evolution of the Electronic Properties of Metallic Single-Walled Nanotubes with the Degree of CCl_2 Covalent Functionalization,” *J. Phys. Chem. B* **110**, 5655–5658 (2006).
- Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Stability Computations for $\text{Ba}@C_{74}$ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **422**, 133–136 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Computations of the Energetics of $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ Isomers,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **14**, 57–65 (2006).
- G. FRENKING, A. KRAPP, S. NAGASE, N. TAKAGI and A. SEKIGUCHI**, “Comment on Disproving a Silicon Analog of an Alkyne with the Aid of Topological Analyses of the Electronic Structure and Ab Initio Molecular Dynamics Calculations,” *ChemPhysChem* **7**, 799–800 (2006).
- J. LU, S. NAGASE, X. ZHANG, D. WANG, M. NI, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Z. GAO, D. YU, H. YE, W. N. MEI and Y. ZHOU**, “Selective Interaction of Larger or Charge-Transfer Aromatic Molecules with Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes: Critical Role of the Molecular Size and Orientation,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5114–5118 (2006).
- Z. SLANINA, S. -L. LEE, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “Excited Electronic States and Relative Stabilities of C_{80} Isomers,” *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 2222–2228 (2006).

Y. MATSUNAGA, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH, "NMR Study of La@C₈₂ (Ad) Anion," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **7**, 43–49 (2006).

L. FENG, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, Q. PIAO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of a Bisadduct of La@C₈₂," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5990–5991 (2006).

Y. IIDUKA, T. WAKAHARA, K. NAKAJIMA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "¹³C NMR Spectroscopic Study of Scandium Dimetallofullerene, Sc₂@C₈₄ vs. Sc₂C₂@C₈₂," *Chem. Commun.* 2057–2059 (2006).

Z. SLANINA, P. PULAY and S. NAGASE, "H₂, Ne, and N₂ Energies of Encapsulation into C₆₀ Evaluated with the MPWB1K Functional," *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 782–785 (2006).

T. TSUCHIYA, K. SATO, H. KURIHARA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, T. KATO, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Host-Guest Complexation of Endohedral Metallofullerene with Azacrown Ether and Its Application," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6699–6703 (2006).

M. SAITO, M. SHIMOSAWA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis of Stannaindenyl Anions and a Dianion," *Organometallics* **25**, 2967–2971 (2006).

L. FENG, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Q. PIAO, Y. MAEDA, Y. LIAN, T. AKASAKA, E. HORN, K. YOZA, T. KATO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "The Bingel Monoadducts of La@C₈₂: Synthesis, Characterization, and Electrochemistry," *Chem. Eur. J.* **12**, 5578–5586 (2006).

K. IWANAGA, J. KOBAYASHI, T. KAWASHIMA, N. TAKAGI and S. NAGASE, "Syntheses, Structures, and Reactions of Heptacoordinate Trihalogermanes Bearing a Triarylmethyl-Type Tetradentate Ligand," *Organometallics* **25**, 3388–3393 (2006).

L. LAI, W. SONG, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, M. NI, W. N. MEI, J. LIU, D. YU and H. YE, "Structural and Electronic Properties of Fluorinated Boron Nitride Nanotubes," *J. Phys. Chem. B* **110**, 14092–14097 (2006).

T. WAKAHARA, Y. IIDUKA, O. IKENAGA, T. NAKAHODO, A. SAKURABA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Characterization of the Bis-Silylated Endofullerene Sc₃N@C₈₀," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9919–9925 (2006).

M. SAITO, M. SHIMOSAWA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of Dimetallostannafluorenes," *Chem. Lett.* 940–941 (2006).

S. -I. IWAMATSU, C. M. STANISKY, R. J. CROSS, M. SAUNDERS, N. MIZOROGI, S. NAGASE and S. MURATA, "Carbon Monoxide inside an Open-Cage Fullerene," *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 5337–5340 (2006).

T. TSUCHIYA, H. KURIHARA, K. SATO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. SHIMIZU, N. KAMIGATA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Supramolecular Complexes of La@C₈₂ with Unsaturated Thiocrown Ethers," *Chem. Commun.* 3585–3587 (2006).

T. ADACHI, S. MATSUKAWA, M. NAKAMOTO, K. KAJIYAMA, S. KOJIMA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, S. RE and S. NAGASE, "Experimental Determination of the n_N → σ*_{P-O} Interaction Energy of O-Equatorial C-Apical Phosphoranes Bearing a Primary Amino Group," *Inorg. Chem.* **45**, 7269–7277 (2006).

- Y. MAEDA, Y. SATO, M. KAKO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, J. LU, S. NAGASE, Y. KOBORI, T. HASEGAWA, K. MOTOMIYA, K. TOHJI, A. KASUYA, D. WANG, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE, "Preparation of Single-Walled Carbon Nanotubes—Organosilicon Hybrids and Their Enhanced Field Emission Properties," *Chem. Mater.* **18**, 4205–4208 (2006).
- Y. MAEDA, M. KANDA, M. HASHIMOTO, T. HASEGAWA, S. KIMURA, Y. LIAN, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, S. KAZAOUI, N. MINAMI, T. OKAZAKI, Y. HAYAMIZU, K. HATA, J. LU and S. NAGASE, "Dispersion and Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12239–12242 (2006).
- T. SASAMORI, E. MIEDA, N. NAGAHORA, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH, "One-Electron Reduction of Kinetically Stabilized Dipnictenes: Synthesis of Dipnictene Anion Radicals," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12582–12588 (2006).
- N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Do $\text{Eu}@C_{82}$ and $\text{Gd}@C_{82}$ Have an Anomalous Endohedral Structure?" *Chem. Phys. Lett.* **431**, 110–112 (2006).
- T. WAKAHARA, H. NIKAWA, T. KIKUCHI, T. NAKAHODO, G. M. A. RAHMAN, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, " $\text{La}@C_{72}$ Having a Non-IPR Carbon Cage," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14228–14229 (2006).
- T. TSUCHIYA, K. SATO, H. KURIHARA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, T. KATO and S. NAGASE, "Spin-Site Exchange System Constructed from Endohedral Metallofullerenes and Organic Donors," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14418–14419 (2006).
- T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Selective Extraction and Purification of Endohedral Metallofullerene from Carbon Soot," *J. Phys. Chem. B* **110**, 22517–22520 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK and S. NAGASE, "Computed Structures of Two Known $\text{Yb}@C_{74}$ Isomers," *J. Phys. Chem. A* **110**, 12860–12863 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- Z. SLANINA, F. UHLIK and S. NAGASE, "Computations on $\text{Ba}@_{74}$ and $\text{Yb}@C_{74}$," *NANOTECH 2006—Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA*, pp. 657–660 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Fullerenic Systems for Nanoscience: Computational Screening Illustrated on $\text{X}@C_{74}$ Metallofullerenes," *EUROPEAN NANO SYSTEMS 2006—Proceedings of the ENS 2006 Conference, Paris*, pp. 450–455 (2006).

B-3) 総説、著書

- 若原考次、赤阪 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの化学修飾」*現代化学* **5**, 51–56 (2006).
- 赤阪 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの構造」*日本結晶学会誌* **48**, 230–235 (2006).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Interesting Bonding and Structures in Large Molecules,” XIIth International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), Kyoto (Japan), May 2006.

S. NAGASE and N. TAKAGI, “Effects of Bulky Groups on the Triple Bonding in RE≡ER (E = Si, Ge, Sn) and the Short Ga–Ga Distance in Na₂[RGaGaR],” Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry, Tokyo (Japan), August 2006.

永瀬 茂, 「分子理論と計算化学の展開」次世代スーパーコンピューティングシンポジウム2006, 東京, 2006年9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.

フラレン・ナ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.

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

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.

Theochem, Editorial Board.

B-8) 他大学での講義、客員

大阪大学大学院, 講義「ナノ分子系の量子化学計算」2006年6月16日.

城西大学大学院理学研究科, 集中講義「有機物質設計特論」2006年7月18-20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

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).

特定領域研究(A),「ナノサイズ分子がもたらす複合的電子系の構造と機能」永瀬 茂 (2006年-2009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、変化のパ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。