

6-2 理論・計算分子科学研究領域

理論分子科学第一研究部門

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、金属内包フラーレンの $\text{La}_2@C_{80}$ のシリル化による内包金属の二次元ホッピング運動、 Sc_2C_2 を内包した C_{80} フラーレンの新規な構造と化学修飾、一次元に並んだ K_nC_{60} を内包したカーボンナノチューブの構造と電子特性、ナフタレンなどの芳香族化合物のカーボンナノチューブ表面への吸着の選択性へのホールドーピング効果、 ZnO ナノチューブの構造と安定性、 AlN ナノワイヤーとカーボンナノチューブあるいは BN ナノチューブからなるナノケーブルの構造と電子特性、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等を理論計算で明らかにして実験と共同して解明した。金属内包フラーレンの化学修飾と機能化の一連の実験との共同研究の成果は、*Chem. Commun.* の表紙や日経サイエンスの記事としても紹介された。
- b) 高周期元素は新しい結合と多種多様な機能電子系の宝庫である。このために、典型元素化学で話題のケイ素-ケイ素三重結合化合物の構造と特異な反応、三重結合に匹敵するほど異常に短いガリウム-ガリウム距離をもつ化合物の構造、かさ高い置換基に立体保護されたスズおよび鉛の多重結合化合物と単結合化合物の結晶中と溶液中の構造、炭素置換基に囲まれたスズの超原子価化合物、 $(\text{ZnO})_n$ クラスターの構造と成長プロセス、ルミフラビンの酸化状態と還元状態の電子スペクトル等を理論と計算あるいは実験と共同して明らかにした。
- c) 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上手く取り扱えるように MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 法の並列高速化を昨年に引き続き行い、分子の対称性によるスピードアップも整備した。また、 SCS (spin-component-scaled) MP2 法のエネルギー微分計算の並列高速化により、非共有結合相互作用を精度高く取り込んで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した。周期系のバンド計算は、計算コストが低いのとプログラムが容易なのでほとんど例外なく密度汎関数法によっているのが現状であるが、ナノ系で重要な非共有結合相互作用を取り扱うことができない。このために、 MP2 法による周期境界条件計算の高速並列化のプログラムの作成に着手した。また、基底状態および励起状態の高精度なエネルギー計算を可能にするために、configuration state function (CSF) を用いたプロジェクトモンテカルロ (CSF-PMC) 法と名付ける理論的スキームをほぼ完成して、この方法の有効性を簡単な H_4 系や LiH の解離反応のテスト計算で確認した。

B-1) 学術論文

- Z. SLANINA and S. NAGASE**, “A Computational Characterization of $N_2@C_{60}$,” *Mol. Phys.* **104**, 3167–3171 (2006).
- W. SONG, J. LU, Z. GAO, M. NI, L. GUAN, Z. SHI, Z. GU, S. NAGASE, D. YU, H. YE and X. ZHANG**, “Structural and Electronic Properties of One Dimensional K_xC_{60} Crystal Encapsulated in Carbon Nanotube,” *Int. J. Mod. Phys. B* **21**, 1705–1714 (2007).
- Z. SLANINA, S. -L. LEE, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “Computing Relative Stabilities of Metallofullerenes by Gibbs Energy Treatments,” *Theor. Chem. Acc.* **117**, 315–322 (2007).
- N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Effects of Bulky Substituent Groups on the Si–Si Triple Bonding in $RSi\equiv SiR$ and the Short Ga–Ga Distance in $Na_2[RGaGaR]$. A Theoretical Study,” *J. Organomet. Chem.* (a special issue) **692**, 217–224 (2007).
- Y. -K. CHOE, S. NAGASE and K. NISHIMOTO**, “Theoretical Study of the Electronic Spectra of Oxidized and Reduced States of Lumiflavin and Its Derivative,” *J. Comput. Chem.* **28**, 727–739 (2007).
- N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Tin Analogues of Alkynes. Multiply Bonded Structures vs Singly Bonded Structures,” *Organometallics* **26**, 469–471 (2007).
- B. WANG, S. NAGASE, J. ZHAO and G. WANG**, “Structural Growth Sequences and Electronic Properties of Zinc Oxide Clusters $(ZnO)_n$ ($n = 2–18$),” *J. Phys. Chem. C* **111**, 4956–4963 (2007).
- D. G. FEDOROV, K. ISHIMURA, T. ISHIDA, K. KITaura, P. PULAY and S. NAGASE**, “Accuracy of the Three-Body Fragment Molecular Orbital Method Applied to Møller-Plesset Perturbation Theory,” *J. Comput. Chem.* **28**, 1467–1484 (2007).
- Z. SLANINA, F. UHLIK and S. NAGASE**, “Computational Evaluation of the Relative Production Yields in the $X@C_{74}$ Series ($X = Ca, Sr, and Ba$),” *Chem. Phys. Lett.* **440**, 259–262 (2007).
- F. UHLIK, Z. SLANINA and S. NAGASE**, “ $Mg@C_{74}$ Isomers: Calculated Relative Concentrations and Comparison with $Ca@C_{74}$,” *Phys. Status Solidi A* **204**, 1905–1910 (2007).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “Calculations on Endohedral C-74 Complexes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 1339–1345 (2007).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, X. ZHAO, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “Relative Stabilities of C-74 Isomers,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **15**, 195–205 (2007).
- R. KINJO, M. ICHINOHE, A. SEKIGUCHI, N. TAKAGI, M. SUMIMOTO and S. NAGASE**, “Reactivity of a Disilyne $RSi\equiv SiR$ ($R = Si^iPr[CH(SiMe_3)_2]_2$) toward π -Bonds: Stereospecific Addition and a New Route to an Isolable 1,2-Disilabenzene,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7766–7767 (2007).
- K. ISHIMURA, P. PULAY and S. NAGASE**, “New Parallel Algorithm of MP2 Energy Gradient Calculations,” *J. Comput. Chem.* **28**, 2034–2042 (2007).
- T. WAKAHARA, M. YAMADA, S. TAKAHASHI, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. KAKO, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Two-Dimensional Hopping Motion of Encapsulated La Atoms in Silylated $La_2@C_{80}$,” *Chem. Commun.* 2680–2682 (2007).
- Y. IIDUKA, T. WAKAHARA, K. NAKAJIMA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Experimental and Theoretical Studies of the Scandium Carbide Endohedral Metallofullerene $Sc_2C_2@C_{82}$ and Its Carbene Derivative,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 5562–5564 (2007).

N. TAKAGI and S. NAGASE, "Do Lead Analogues of Alkynes Take a Multiply Bonded Structure?" *Organometallics* **26**, 3627–3629 (2007).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Computed Structure and Relative Stabilities of Be@C₇₄," *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2494–2498 (2007).

D. WANG, J. LU, L. LAI, M. NI, W. N. MEI, G. LI, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. AKASAKA, Z. GAO and Y. ZHOU, "Effects of Hole Doping on Selectivity of Naphthalene towards Single-Wall Carbon Nanotubes," *Comput. Mater. Sci.* **40**, 354–358 (2007).

B. WANG, S. NAGASE, J. ZHAO and G. WANG, "The Stability and Electronic Structure of Single-Walled ZnO Nanotubes by Density Functional Theory," *Nanotechnology* **18**, 345706 (2007).

J. LU, L. LAI, G. LUO, J. ZHOU, R. QIN, D. WANG, L. WANG, W. N. MEI, G. LI, Z. GAO, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. AKASAKA and D. YU, "Why Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes Are Separated from Their Metallic Counterparts?" *Small* **3**, 1566–1576 (2007).

M. SAITO, S. IMAIZUMI, T. TAJIMA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis and Structure of Pentaorganostannate Having Five Carbon Substituents," *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10974–10975 (2007).

Y. MAEDA, M. HASHIMOTO, T. HASEGAWA, M. KANDA, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, Y. MIYAUCHI, Y. MARUYAMA, J. LU and S. NAGASE, "Extraction of Metallic Nanotubes of Zeolite-Supported Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized from Alcohol," *NANO* **2**, 221–226 (2007).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Computations of Production Yields for Ba@C₇₄ and Yb@C₇₄," *Mol. Sim.* **33**, 563–568 (2007).

Z. ZHOU and S. NAGASE, "Coaxial Nanocables of AlN Nanowire Core and Carbon/BN Nanotube Shell," *J. Phys. Chem. C* **111**, 18533–18537 (2007).

E. RIVARD, R. C. FISCHER, R. WOLF, Y. PENG, W. A. MERRILL, N. D. SCHLEY, Z. XHU, L. PU, J. C. FETTINGER, S. J. TEAT, I. NOWIK, R. H. HERBER, N. TAKAGI, S. NAGASE and P. P. POWER, "Isomeric Forms of Heavier Main Group Hydrides: Experimental and Theoretical Studies of the [Sn(Ar)H]₂ (Ar = Terphenyl) System," *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 16197–16208 (2007).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Z. SLANINA, F. UHLIK and S. NAGASE, "Computational Screening of Metallofullerenes for Nanoscience: X@C₇₄ Series (X = Ca, Sr, Ba)," 2007 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show-NSTI Nanotech 2007, Technical Proceedings, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, pp. 489–492 (2007).

B-3) 総説、著書

前田 優、長谷川正、赤坂 健、永瀬 茂、「単層CNTの化学修飾と分散化」ナノカーボンハンドブック、遠藤守信、飯島澄男監修、エヌ・ティー・エス出版、pp. 253–260 (2007).

土屋敬広、赤坂 健、永瀬 茂、「金属内包フラーレンの化学修飾」ナノカーボンハンドブック、遠藤守信、飯島澄男監修、エヌ・ティー・エス出版、pp. 608–613 (2007).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Isomeric Fullerenes and Endofullerenes: Stability Computations on Promising Nanoscience Agents," in *Handbook on Theoretical Computational Nanotechnology*, M. Rieth, W. Schommers, Eds., American Scientific Publishers; Los Angeles, Vol. 8, pp. 457–505 (2007).

B-4) 招待講演

S. NAGASE and N. TAKAGI, "Heavier Group 14 Element Analogues of Alkynes," Symposium on Practicing Chemistry with Theoretical Tools, Hawaii (U.S.A.), January 2007.

永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの構造」第32回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 名古屋, 2007年2月.

永瀬 茂, 「大きな分子の量子化学計算」第3回分子・物質シミュレーション中核拠点連携研究会, 岡崎, 2007年3月.

S. NAGASE, "MP2 Energy and Gradient Calculations," Molecular Quantum Mechanics: Analytical Gradients and Beyond, Budapest (Hungary), May 2007.

永瀬 茂, 「高周期典型元素の特性——多重結合の構造と反応」理学研究流動シンポジウム(元素の個性. どう見るか, どうつくるか, どう使うか) 東京, 2007年11月.

S. NAGASE, "MP2 Calculations of Large Molecules," The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, December 2007.

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.

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.

戦略的創造研究推進事業 ERATO 型研究中間評価委員.

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editor (2001–).

J. Comput. Chem., Editorial Advisory Board (2004–).

Mol. Phys., Editorial Board (2006–).

Theochem, Editorial Board (2007–).

B-8) 大学での講義、客員

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」, 2007年7月19-21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-9) 学位授与

溝呂木直美, “Theoretical Study of Structures and Chemical Functionalization of Endohedral Metallofullerenes,” 2007年3月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

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。