

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：

- 分子のサイズと形状を利用した分子設計と反応
- 元素の特性を利用した分子設計と反応
- 量子化学計算の高速化と高精度化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 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化学修飾による内包金属の位置と運動の制御と機能化，常磁性金属内包フラーレンのラジカルカップリング反応，フラーレン化学で確立された孤立5員環則を満足しない金属内包フラーレンの電子特性と特異な反応，化学修飾による金属性カーボンナノチューブの選択的分離，カーボンナノチューブへのカチオンやドナー分子の選択的吸着とサイズ効果，ナノグラフェンの端構造に由来する電子特性とバンドギャップ制御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ナノグラフェンのバンドギャップ制御は *Chem. Commun.* (2008年2月号) と *J. Phys. Chem. C* (2008年8月号) の表紙としてもそれぞれ紹介された。
- 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，極めてかさ高い二つの置換基で立体保護されたケイ素-ケイ素三重結合化合物の構造，ベンゼンの骨格炭素をケイ素で置換したシラベンゼンの電子特性と反応性，スズとリチウム間に新規な結合をもつトリリチオスタナンンの構造， $(\text{ZnO})_n$ クラスターのかご構造とチューブ構造，BN ナノグラフェンの電子特性，金属内包フラーレンのシリル化，NADH チトクロム B5 還元酵素の安定性と反応性等を理論と計算あるいは実験と共同して明らかにした。
- 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，タンパク質の立体構造などでは非共有結合相互作用が本質的な役割をする。この非共有結合相互作用を上手く取り扱って大きな分子にも適用できる MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 法の並列高速化を昨年に引き続いて行って最高速のプログラムを作成した。分子のサイズが大きくなると，計算に必要となるメモリ量とディスク量が急激に増大する。このために，RI (resolution-of-identity)-MP2 法の高速化と超並列化を行い，基底関数の数が4千からなる分子の計算を汎用的な PC クラスターでも可能にした。次世代の計算化学では，高速化ばかりでなく高精度化が求められる。すなわち，Schrödinger 方程式の近似的な解ではなく正確な解が望まれる。量子拡散モンテカルロ法は，精度の高い計算法として知られているばかりでなく，その高い並列化効率から注目されている。しかし，この方法では電子を古典的な粒子として扱うために，計算の精度は試行関数のノードが如何に正確かに大きく依存する。また，試行関数の精度を上げて，計算結果が必ずしも改善されない。このために，電子配置をウォーカーとするとするプロジェクトモンテカルロ (PMC-CSF) 法を考案して，full CI 解 (与えられた基底関数に関する正確な解) を得るための高速並

列アルゴリズムの開発と汎用的プログラムの作成に着手している。PMC-CSF 法では、伝統的な CI 法とは異なり、行列の対角化が不必要なばかりでなく重要な電子配置も自動的に選択できるので大きな分子でも高精度な計算が実行できる。

B-1) 学術論文

T. TSUCHIYA, R. KUMASHIRO, K. TANIGAKI, Y. MATSUNAGA, M. O. ISHITUKA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, Y. TAKANO, M. AOYAGI, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, T. KATO, K. SUENAGA, J. S. JEONG, S. IIJIMA, F. KIMURA, T. KIMURA and S. NAGASE, “Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 450–451 (2008).

B. GAO, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Addition of Adamantylidene to $\text{La}_2@C_{78}$: Isolation and Single-Crystal X-Ray Structural Determination of the Monoadducts,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 983–989 (2008).

M. YAMADA, C. SOMEYA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Metal Atoms Collinear with the Spiro Carbon of 6,6-Open Adducts, $\text{M}_2@C_{80}$ (Ad) (M = La and Ce, Ad = Adamantylidene),” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1171–1176 (2008).

M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Location of the Metal Atoms in $\text{Ce}_2@C_{78}$ and Its Bis-Silylated Derivative,” *Chem. Commun.* 558–560 (2008).

T. NAKAHODO, M. OKADA, H. MORITA, T. YOSHIMURA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, T. AKASAKA, X. GAO and S. NAGASE, “[2+1] Cycloaddition of Nitrene onto C_{60} Revisited: Interconversion between an Aziridinofullerene and an Azafulleroid,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 1298–1300 (2008).

T. AKASAKA, T. KONO, Y. MATSUNAGA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, T. KATO, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, “Isolation and Characterization of Carbene Derivatives of $\text{La}@C_{82}(C_3)$,” *J. Phys. Chem. A* **112**, 1294–1297 (2008).

A. D. KULKARNI, S. R. GADRE and S. NAGASE, “Quantum Chemical and Electrostatic Studies of Anionic Water Clusters, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$,” *THEOCHEM* **851**, 213–219 (2008).

T. NAKAHODO, K. TAKAHASHI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, S. NAGASE and T. AKASAKA, “Synthesis of Selenyfullerene with Selenium-Containing Dibenzo[*b,g*]cyclooctane Moiety,” *Tetrahedron Lett.* **49**, 2302–2305 (2008).

B. WANG, X. WANG, G. CHEN, S. NAGASE and J. ZHAO, “Cage and Tube Structures of Medium-Sized Zinc Oxide Clusters $(\text{ZnO})_n$ ($n = 24, 28, 36, \text{ and } 48$),” *J. Chem. Phys.* **128**, 144710 (6 pages) (2008).

K. ISHIMURA and S. NAGASE, “A New Algorithm of Two-Electron Repulsion Integral Calculations: A Combination of Pople-Hehre and McMurchie-Davidson Methods,” *Theor. Chem. Acc.* **120**, 185–189 (2008).

T. ASADA, S. NAGASE, K. NISHIMOTO and S. KOSEKI, “Molecular Dynamics Simulation Study on Stabilities and Reactivities of NADH Cytochrome B5 Reductase,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 5718–5727 (2008).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S.-L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, “Computational Screening of Metallofullerenes for Nanoscience: $\text{Sr}@C_{74}$,” *Mol. Sim.* **34**, 17–21 (2008).

N. TOKITOH, K. WAKITA, T. MATSUMOTO, T. SASAMORI, R. OKAZAKI, N. TAKAGI, M. KIMURA and S. NAGASE, "The Chemistry of Stable Silabenzenes," *J. Chin. Chem. Soc.* **55**, 487–507 (2008).

X. LU, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Chemical Understanding of a Non-IPR Metallofullerene: Stabilization of Encaged Metals on Fused-Pentagon Bonds in $\text{La}_2\text{@C}_{72}$," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9129–9136 (2008).

X. GAO, Z. ZHOU, Y. ZHAO, S. NAGASE, S. B. ZHANG and Z. CHEN, "Comparative Study of Carbon and BN Nanographenes: Ground Electronic States and Energy Gap Engineering," *J. Phys. Chem. C* **112**, 12677–12682 (2008).

M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Spectroscopic and Theoretical Study of Endohedral Metallofullerene having Non-IPR Fullerene Cage: $\text{Ce}_2\text{@C}_{72}$," *J. Phys. Chem. A* **112**, 7627–7631 (2008).

Y. MAEDA, Y. TAKANO, A. SAGARA, M. HASHIMOTO, M. KANDA, S. -I. KIMURA, Y. LIAN, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. HASEGAWA, S. KAZAOUI, N. MINAMI, J. LU and S. NAGASE, "Simple Purification and Selective Enrichment of Metallic SWCNTs Produced Using the Arc-Discharge Method," *Carbon* **46**, 1563–1569 (2008).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Computations on Three Isomers of La@C_{74} ," *Int. J. Quantum. Chem.* **106**, 2636–2640 (2008).

Y. MAEDA, M. HASHIMOTO, S. KANEKO, M. KANDA, T. HASEGAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Y. NAITOH, T. SHIMIZU, H. TOKUMOTO, J. LU and S. NAGASE, "Preparation of Transparent and Conductive Thin Films of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Mater. Chem.* **18**, 4189–4192 (2008).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "MPWB1K Calculations of Stepwise Encapsulations: Li_xC_{60} ," *Chem. Phys. Lett.* **463**, 121–123 (2008).

Y. YAMAZAKI, K. NAKAJIMA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Observation of ^{13}C NMR Chemical Shifts of Metal Carbides Encapsulated in Fullerenes: $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{84}$ and $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{@C}_{80}$," *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 7905–7908 (2008).

Y. OHTSUKA and S. NAGASE, "Projector Monte Carlo Method Based on Configuration State Functions. Test Applications to the H_4 System and Dissociation to LiH ," *Chem. Phys. Lett.* **463**, 431–434 (2008).

T. AKASAKA, T. KONO, Y. TAKEMATSU, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. T. H. LIU, K. YOZA, T. KATO, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Does Gd@C_{82} have an Anomalous Endohedral Structure? Synthesis and Single Crystal X-Ray Structure of the Carbene Adduct," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12840–12841 (2008).

D. WANG, J. LU, J. ZHOU, L. LAI, L. WANG, G. LUO, Z. GAO, G. LI, W. N. MEI, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. AKASAKA and Y. ZHOU, "Selective Adsorption of Cations on Single-Walled Carbon Nanotubes: A Density Functional Theory Study," *Comput. Mater. Sci.* **43**, 886–891 (2008).

T. SASAMORI, K. HIRONAKA, Y. SUGIYAMA, N. TAKAGI, S. NAGASE, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA and N. TOKITOH, "Synthesis and Reactions of a Stable 1,2-Diaryl-1,2-Dibromodisilene: A Precursor for Substituted Disilenes and a 1,2-Diaryldisilyne," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13856–13857 (2008).

F. UHLIK, Z. SLANINA and S. NAGASE, “Computational Treatment of Alkaline Earth Encapsulations in C_{74} : Relative Thermodynamic Production Abundances,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **16**, 507–516 (2008).

X. LU, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. O. ISHITSUKA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Bis-Carbene Adducts of Non-IPR $La_2@C_{72}$: Localization of High Reactivity around Fused Pentagons and Electrochemical Properties,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 8642–8645 (2008).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, “ Li_xC_{60} : Calculations of the Encapsulation Energetics and Thermodynamics,” *Int. J. Mol. Sci.* **9**, 1841–1850 (2008).

Y. TAKANO, A. YOMOGIDA, H. NIKAWA, M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Radical Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene $La@C_{82}$,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16224–16230 (2008).

N. TAJIMA, M. IKEDA, M. SAITO, K. ISHIMURA and S. NAGASE, “Synthesis, Structure and Reactions of a Trianion Equivalent, Trilithiostannane,” *Chem. Commun.* 6495–6497 (2008).

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 $Li_x@C_{60}$,” 2008 NSTI Nanotech Conference and Trade Show- NSTI Nanotech 2008, Technical Proceedings, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, pp. 689–692 (2008).

B-3) 総説, 著書

前田 優, 長谷川正, 赤阪 健, 永瀬 茂, 「金属性単層カーボンナノチューブの分離法の開拓」*ケミカルエンジニアリング 化学工業社*, Vol. 53, 35–41 (2008).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE and S. NAGASE, “Fullerenic Structures: Computational Concepts of Their Stability,” in *DFT Calculations on Fullerenes and Carbon Nanotubes*, V. A. Basiuk and S. Irle, Eds., Research Signpost, Trivandrum; India, pp. 1–29 (2008).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “The Important Interplay between Theoretical Calculations and Experiment,” The 8th International Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney (Australia), September 2008.

永瀬 茂, 「分子の設計と合成: 理論計算と実験」近畿化学協会コンピュータ化学部会発足20周年記念公開セミナー(第73回例会)大阪, 2008年10月.

永瀬 茂, 「計算と実験のインタープレイ」岐阜大学工学部セミナー, 岐阜, 2008年12月.

Y. OHTSUKA, “Projector Monte Carlo Method Using Configuration State Functions,” アジア国際シンポジウム(日本化学会第88春季年会)東京, 2008年3月.

Y. OHTSUKA, “Projector Monte Carlo Method based on Slater Determinants,” International Symposium on Frontiers of Computational Science 2008, 名古屋, 2008年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

国際分子量子科学アカデミー会員 (2008–).

WATOC (World Association of Theoretically Oriented Chemists) Scientific Board (1999–).

APACTCC (Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry) Scientific Board (2004–).

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.

学会の組織委員等

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.

第3回分子科学討論実行委員長.

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「構造分子基礎理論」2008年7月22–24日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2008年7月28–29日.

岐阜大学大学院, 集中講義「応用化学特論IV」2008年12月2–3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–.

Xi'an Jiaotong University (China), 客員教授, 2005年10月–.

B-10) 競争的資金

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。