

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) 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

- 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、カルベンの C_{60} への付加反応機構，セレニルフラレンの電子特性，穴構造をもつ C_{60} フラレンへのメタン分子の内包，金属内包フラレンを基礎とした超分子の構築，金属内包フラレンの異方的磁気特性，有機溶媒に不溶な金属内包フラレンの化学修飾による可溶化，フラレンの内部空間での金属の二次元回転運動，金属内包フラレンの化学修飾による内包金属の位置制御，電子供与分子の吸着によるカーボンナノチューブの選択的還元へのサイズ効果と電子効果，ナノグラフェンの特異なスピン効果等を理論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，ケイ素 - ケイ素三重結合化合物の特異な反応，カルベンの炭素 - 炭素二重結合とケイ素 - ケイ素二重結合への付加反応機構と動的電子相関効果，かさ高い置換基をもつ有機ガリウム化合物 (R-Ga) の二量化による新規なガリウム - ガリウム結合の生成，ゲルマニウムおよびスズの二価活性種による H_2 分子と NH_3 分子の活性化，チオフェンで縮環されたスタンノールアニオンの構造と芳香族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。
- 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，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精度高く計算できるように，RI (resolution-of-identity) 法による MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 計算の並列高速化を昨年に引き続いて行った。また，汎用的に用いられている 6-31G* 基底関数を RI 法で高精度に取り扱える補助基底関数を開発した。次世代の計算化学では，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が，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。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を行って幾つかの基底状態の分子に応用した。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。現在，分子の励起状態の計算ができる理論とアルゴリズムの開発に着手している。

B-1) 学術論文

- J. ZHOU, Y. MAEDA, J. LU, A. TASHIRO, T. HASEGAWA, G. LUO, L. WANG, L. LAI, T. AKASAKA, S. NAGASE, Z. GAO, R. QIN, W. N. MEI, G. LI and D. YU**, “Electronic-Type- and Diameter-Dependent Reduction of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by Adsorption of Electron-Donor Molecules,” *Small* **5**, 244–255 (2009).
- T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Construction of Supramolecular Systems Based on Endohedral Metallofullerenes,” *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)* **82**, 171–181 (2009).
- A. H. HAN, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. FUJITSUKA, O. ITO, K. YAMAMOTO, M. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A New Method for Separating the D_3 and C_{2v} Isomers of C_{78} ,” *New J. Chem.* **33**, 497–500 (2009).
- Y. MAEDA, A. SAGARA, M. HASHIMOTO, Y. HIRASHIMA, K. SODE, T. HASEGAWA, M. KANDA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. OKAZAKI, H. KATAURA, J. LU, S. NAGASE and S. TAKEUCHI**, “Tuning of Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes under Homogenous Conditions,” *ChemPhysChem* **10**, 926–930 (2009).
- X. GAO, K. ISHIMURA, S. NAGASE and Z. CHEN**, “Dichlorocarbene Addition onto C_{60} from the Trichloromethyl Anion: Carbene Mechanism or Bingel Mechanism?” *J. Phys. Chem. A* **113**, 3673–3676 (2009).
- M. KATOUDA and S. NAGASE**, “Efficient Parallel Algorithm of Second-Order Møller Plesset Perturbation Theory with Resolution-of-Identity Approximation (RI-MP2),” *Int. J. Quantum. Chem.* **109**, 2121–2130 (2009).
- K. TAKEUCHI, M. ICHINOHE, A. SEKIGUCHI, J. -D. GUO and S. NAGASE**, “Reactivity of the Disilyne $RSi\equiv SiR$ ($R = Si^iPr[CH(SiMe_3)_2]_2$) toward Nitriles: Unexpected Formation of Triazo-1,4-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene Derivatives,” *Organometallics* **28**, 2658–2660 (2009).
- T. ASADA, S. NAGASE, K. NISHIMOTO and S. KOSEKI**, “Simulation Study of Interactions and Reactivities between NADH Cytochrome b5 Reductase and Cytochrome b5,” *J. Mol. Liq.* **147**, 139–144 (2009).
- K. E. WHITENER, R. J. CROSS, M. SAUNDERS, S. -I. IWAMATSU, S. MURATA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Methane in an Open-Cage [60]Fullerene,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6338–6339 (2009).
- Z. ZHU, R. C. FISCHER, B. D. ELLIS, E. RIVARD, W. A. MERRILL, M. M. OLMSTEAD, P. P. POWER, J. -D. GUO, S. NAGASE and L. PU**, “Synthesis, Characterization and Real Molecule DFT Calculations for Neutral Organogallium (I) Aryl Dimers and Monomers: Weakness of Gallium–Gallium Bonds in Digallenes and Digallynes,” *Chem. Eur. J.* **15**, 5263–5272 (2009).
- L. CHEN, L. WANG, X. GAO, S. NAGASE, Y. HONSHO, A. SAEKI, S. SEKI and D. JIANG**, “The Non-Covalent Assembly of Benzene-Bridged Metallosalphen Dimers: Photoconductive Tapes with Large Carrier Mobility and Spatially Distinctive Conduction Anisotropy,” *Chem. Commun.* 3119–3121 (2009).
- T. NAKAHODO, K. TAKAHASHI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties of Selenylfullerenes,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **184**, 1523–1540 (2009).
- Y. TAKANO, M. AOYAGI, M. YAMADA, H. NIKAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE**, “Anisotropic Magnetic Behavior of Anionic $Ce@C_{82}$ Carbene Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9340–9346 (2009).

X. GAO, L. WANG, Y. OHTSUKA, D. -E. JIANG, Y. ZHAO, S. NAGASE and Z. CHEN, "Oxidation Unzipping of Stable Nanographenes into Joint Spin-Rich Fragments," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9663–9669 (2009).

H. NIKAWA, T. YAMADA, B. GAO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, K. YOZA and S. NAGASE, "Missing Metallofullerene with C₈₀ Cage," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10950–10954 (2009).

X. LU, H. NIKAWA, L. FENG, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Location of the Y atoms in Y@C₈₂ and Its Influence on the Reactivity of Cage Carbons," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12066–12607 (2009).

X. GAO, Y. OHTSUKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Mechanism and Dynamic Correlation Effects in Cycloaddition Reactions of Singlet Difluorocarbene to Alkenes and Disilene," *J. Phys. Chem. A* **113**, 9582–9860 (2009).

M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of the D_{5h} Isomer of the Endohedral Dimetallofullerene Ce₂@C₈₀: Two-Dimensional Circulation of Encapsulated Metal Atoms inside a Fullerene Cage," *Chem. Eur. J.* **15**, 9486–9493 (2009).

M. YAMADA, M. OKAMURA, S. SATO, C. I. SOMEYA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE, "Two Regioisomers of Endohedral Pyrrolidinodimetallofullerene M₂@I_h-C₈₀(CH₂)₂NTrt (M = La, Ce; Trt = trityl): Control of Metal Atom Positions by Addition Positions," *Chem. Eur. J.* **15**, 10533–10542 (2009).

M. SAITO, M. SHIRATAKE, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, "Synthesis and Structure of the Dithienostannole Anion," *J. Organomet. Chem.* **694**, 4056–4061 (2009).

Y. PENG, J. -D. GUO, B. D. ELLIS, Z. ZHU, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER, "Reaction of Hydrogen or Ammonia with Unsaturated Germanium or Tin Molecules under Ambient Conditions: Oxidative Addition versus Arene Elimination," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16272–16282 (2009).

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 Encapsulations of Lanthanides into C₇₄," NANOTECH 2009—Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, **3**, 312–315 (2008).

F. UHLIK, Z. SLANINA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Relative Production Yields in Homologous Metallofullerene Series: Computations for X@X₇₄ and Z@X₈₂ Endohedrals," ICCMSE 2009, Proceedings of the Seventh International Conference of Computational Methods in Science and Engineering, Am. Inst. Phys., Melville, NY, 2009.

B-3) 総説, 著書

土屋敬広, 前田 優, 赤阪 健, 永瀬 茂, 「新規フラーレン, 系機能性材料の基礎研究」*触媒* **51**, 20–25 (2009).

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と精製」*コンバーテック* **37**, 127–131 (2009).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Carbon Nanostructures: Calculations of their Energetics, Thermodynamics and Stability," in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, D. M. Guldi, N. Martin, Eds., J. Wiley; NY, pp. 491–523 (2009).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Calculations of Large Molecules: Communication with Experiment," The Horiba International Symposium on Simulations and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems, Tokyo (Japan), March 2009.

S. NAGASE, "Structures and Reactions of Endohedral Metallofullerenes," CREST International Symposium on Theory and Simulations of Complex Molecular Systems, Kyoto (Japan), July 2009.

S. NAGASE, "Structural Study of Endohedral Metallofullerenes," Theoretical Organic Chemistry Workshop, Lanzhou (China), July 2009.

S. NAGASE, "Structures and Reactions of Endohedral Metallofullerenes," The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson (Malaysia), December 2009.

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 and Computational Chemists) Scientific Board (1999-).

APATCC (Asian Pacific Association of 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 Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員長.

第3回分子科学討論会実行委員長.

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.

独立行政法人大学評価・学位授与機構の国立大学教育研究評価委員会専門委員.

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員.

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「計算化学」2009年7月13-15日.

城西大学大学院，集中講義「有機物質設計特論」2009年7月23-24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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(A)(公募研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「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。