

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，金属内包フラーレンの化学修飾による内包金属の運動と位置の制御および選択的反応，グラフェン酸化物の反応，カーボンナノチューブのアルキル化と機能化，グラフェンの monovalency defects から導かれるナノ構造，新規な電気的性質をもつ金属内包フラーレン，金属内包フラーレンと π 拡張系とのドナー／アクセプター共役，金属性カーボンナノチューブの機能化とトランジスターへの応用，ジグソーパズル法によるとナノスケールの π 拡張系の構築と安定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。
- 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，5 配位ケイ素と 5 配位ケイ素の間に結合をもつ化合物，最高周期元素の鉛を骨格にもつ芳香族化合物，高いアリール置換基で保護されたケイ素 - ケイ素三重結合化合物の構造と反応，ピシクロ [2.2.2] ヘキサンのゲルマニウム類似体，シリカ表面へのカテコールの吸着，Fe, Mn, Cr などの遷移金属間に異常に短い結合をもつ化合物の構造と電子状態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) 周期構造を持つポリマー，ナノチューブ，固体表面，分子結晶における物理吸着などでは，非共有結合相互作用が本質的な役割をする。しかし，汎用的に広く用いられている密度汎関数法の多くは，非共有結合相互作用を上手に取り扱うことができない。このために，2 次の Møller-Plesset 摂動（MP2）法による周期境界条件（Periodic Boundary Condition, PBC）計算が望まれている。しかし，周期系の MP2 計算（PBC-MP2）は計算コスト大きくなるばかりでなく，必要となるメモリとディスクの容量が大きくなるので，比較的小さなユニットセルを用いた計算に限定される。このために，RI（Resolution-of-identity）法とポワソン・ガウス混合補助基底を用いる高速アルゴリズムを開発した。この方法では必要となるメモリとディスクの容量は格段に少なくなる。6-31G** 基底関数を用いたトランスポリアセチレンのテスト計算が示すように，PBC-RI-MP2 法では PBC-MP2 法より約 100 倍も高速化される。これらの結果が示すように，今回開発した PBC-RI-MP2 法は大規模周期系への応用が期待される。これからの計算化学では，Schrödinger 方程式の近似的な解ではなく正確な解が望まれる。このために，電子配置をウォーカーとしてサンプルするプロジェクトモンテカルロ（PMC）法を開発してきているが，この方法を励起状態の計算に拡張した。幾つかの励起状態のテスト計算で示されるように，ウォーカー数が増大すると系統的に精度が向上して，与えられた基底関

数に対する full-CI 解が得られる。この PMC 法の利点は、分子のサイズが大きくなるにつれて顕著になり、full-CI 法より計算コストおよび計算資源において優位性が格段に大きくなる。

B-1) 学術論文

X. LU, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Nitrated Benzyne Derivatives of La@C₈₂: Addition of NO₂ and Its Positional Directing Effect on the Subsequent Addition of Benzyne,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 594–597 (2010).

H. NIKAWA, Y. ARAKI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. WADA, O. ITO, K. -P. DINSE, M. ATA, T. KATO and S. NAGASE, “The Effect of Atomic Nitrogen on the C₆₀ Cage,” *Chem. Commun.* **46**, 631–633 (2010).

M. SAITO, T. TANIKAWA, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, “Synthesis and Structures of Heterasumanenes Having Different Heteroatom Functionalities,” *Tetrahedron Lett.* **51**, 672–675 (2010).

X. GAO, J. JANG and S. NAGASE, “Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 832–842 (2010).

M. YAMADA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “Endohedral Metal Atoms in Pristine and Functionalized Fullerene Cages,” *Acc. Chem. Res.* **43**, 92–102 (2010).

Y. OHTSUKA and S. NAGASE, “Projector Monte Carlo Method Based on Slater Determinants. Test Application to Singlet Excited States of H₂O and LiF,” *Chem. Phys. Lett.* **485**, 367–370 (2010).

N. KANO, H. MIYAKE, K. SASAKI, T. KAWASHIMA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Dianionic Species with a Bond Consisting of Two Pentacoordinated Silicon Atoms,” *Nat. Chem.* **2**, 112–116 (2010).

Y. MAEDA, S. SATO, K. INADA, H. NIKAWA, M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. HASEGAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO, Z. SLANINA and S. NAGASE, “Regioselective Exohedral Functionalization of La@C₈₂ and its 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene and Adamantylidene Adducts,” *Chem. –Eur. J.* **16**, 2193–2197 (2010).

Y. MAEDA, T. KATO, T. HASEGAWA, M. KAKO, T. AKASAKA, J. LU and S. NAGASE, “Two-Step Alkylation of Single-Walled Carbon Nanotubes: Substituent Effect on Sidewall Functionalization,” *Org. Lett.* **12**, 996–999 (2010).

T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “New Vistas in Fullerene Endohedrals: Functionalization with Compounds from Main Group Elements,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 505–521 (2010).

T. SASAMORI, J. S. HAN, K. HIRONAKA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH, “Synthesis and Structure of Stable 1,2-Diaryldisilyne,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 603–612 (2010).

M. SAITO, T. TANIKAWA, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, “Archiving a Bay Area of Triphenylene[1,12-*bcd*]thiophene with Group 14 Functionalities: Synthesis of the First Triphenylene Derivatives Having Thiophene and Metallafluorene Moieties,” *J. Organomet. Chem.* **695**, 1035–1041 (2010).

K. TAKEUCHI, M. ICHINOHE, A. SEKIGUCHI, J. -D. GUO and S. NAGASE, “Reactivity of the Disilyne RSi≡SiR (R = SiⁱPr[CH(SiMe₃)₂]₂) toward Bis(silylcyanide) Forming a 1,4-Diaza-2,3-disilabenzene Analog,” *J. Phys. Org. Chem.* **23**, 390–394 (2010).

X. GAO, L. LIU, S. IRLE and S. NAGASE, “Carbon Spiral Helix: A Nanoarchitecture Derived from Monovalency Defects in Graphene,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 3200–3202 (2010).

M. YAMADA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “In-Depth Understanding of π-Electron Systems: New Vistas in Fullerene Endohedrals,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 757–767 (2010).

- M. SAITO, M. SAKAGUCHI, T. TAJIMA, K. ISHIMURA, S. NAGASE and M. HADA, "Dilithioplumbole: A Lead-Bearing Aromatic Cyclopentadienyl Analog," *Science* **328**, 339–342 (2010).
- J. ZHOU, H. LI, J. LU, G. LUO, L. LAI, R. QIN, L. WANG, S. NAGASE, Z. GAO, W. MEI, G. LI, D. YU and S. SANVITO, "Selection of Single-Walled Carbon Nanotubes According to Both Their Diameter and Chirality via Nanotweezers," *Nano Res.* **3**, 296–306 (2010).
- X. LU, Z. SLANINA, T. AKASAKA, T. TSUCHIYA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Yb@C_{2n} (n = 40, 41, 42): New Fullerene Allotropes with Unexpected Electrochemical Properties," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5896–5905 (2010).
- Y. TAKANO, M. A. HERRANZ, N. MARTIN, S. G. RADHAKRISHNAN, D. M. GULDI, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Donor-Acceptor Conjugates of Lanthanum Endohedral Metallofullerene and π -Extended Tetrathiafulvalene," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8048–8055 (2010).
- M. SAITO, M. SAKAGUCHI, T. TAJIMA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis, Structures, and Properties of Plumbos," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **185**, 1068–1076 (2010).
- M. O. ISHITUKA, H. ENOKI, T. TSUCHIYA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, S. NAGASE, M. T. H. LIU and T. AKASAKA, "Chemical Modification of Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ with 3-Chloro-3-phenyldiazirine," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **185**, 1124–1130 (2010).
- X. WANG, Y. PENG, Z. XHU, J. C. FETTINGER, P. P. POWER, J. GUO and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of Two of the Three Isomers of a Germanium-Substituted Bicyclo[2.2.0]hexane Diradicaloid: Stretching the Ge–Ge Bond," *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 4593–4597 (2010).
- D. M. GULDI, L. FENG, S. G. RADHAKRISHNAN, H. NIKAWA, M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, S. NAGASE, M. A. HERRANZ and N. MARTIN, "A Molecular Ce₂@I_h-C₈₀ Switch—Unprecedented Oxidative Pathway in Photoinduced Charge Transfer Reactivity," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9078–9086 (2010).
- M. SAITO, T. KUWABARA, C. KAMBAYASHI, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis, Structure, and Reaction of Tetraethyldilithiostannole," *Chem. Lett.* **39**, 700–701 (2010).
- A. P. RAHALKAR, M. KATOUDA, S. R. GADRE and S. NAGASE, "Molecular Tailoring Approach in Conjugation with MP2 and RI-MP2 Codes: A Comparison with Fragment Molecular Orbital Method," *J. Comput. Chem.* **31**, 2405–2418 (2010).
- M. SAITO, T. KUWABARA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis and Structures of Lithium Salts of Stannole Anions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 825–827 (2010).
- J. NAGATSUKA, S. SUGITANI, M. KAKO, T. NAKAHODO, N. MIZOROGI, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, X. GAO and S. NAGASE, "Photochemical Addition of C₆₀ with Siliranes: Synthesis and Characterization of Carbosilylated and Hydrosilylated C₆₀ Derivatives," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12106–12120 (2010).
- S. YOO, J. WON, S. W. KANG, Y. S. KANG and S. NAGASE, "CO₂ Separation Membranes Using Ionic Liquids in a Nafion Matrix," *J. Membr. Sci.* **363**, 72–79 (2010).
- X. GAO, S. B. ZHANG, Y. ZHAO and S. NAGASE, "A Nanoscale Jigsaw-Puzzle Approach to Large π -Conjugated Systems," *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 6764–6767 (2010).
- H. LI, X. YAN, G. LUO, R. QIN, Q. LIU, L. YU, C. XU, J. ZHENG, J. ZHOU, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE and W. N. MEI, "Functionalized Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes as a High Performance Single-Molecule Organic Field Effect Transistor: An Ab Initio Study," *J. Phys. Chem. C* **114**, 15816–15822 (2010).

- Y. TAKANO, M. O. ISHITSUKS, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE**, “Retro-Reaction of Singly Bonded La@C₈₂ Derivatives,” *Chem. Commun.* **46**, 8035–8036 (2010).
- M. KATOUDA and S. NAGASE**, “Application of Second-Order Møller–Plesset Perturbation Theory with Resolution-of-Identity Approximation to Periodic Systems,” *J. Chem. Phys.* **133**, 184103 (9 pages) (2010).
- Y. MAEDA, K. KOMORIYA, K. SODE, M. KANDA, M. YAMADA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, J. LU and S. NAGASE**, “Separation of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes Using Various Amines,” *Phys. Status Solidi B* **247**, 2641–2644 (2010).
- S. A. MIAN, L. C. SAHA, J. JANG, L. WANG, X. GAO and S. NAGASE**, “Density Functional Theory Study of Catechol Adhesion on Silica Surfaces,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 20793–20800 (2010).
- T. AKASAKA, X. LU, H. KUGA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, K. YOZA and S. NAGASE**, “Dichlorophenyl Derivatives of La@C_{3v}(7)-C₈₂: Endohedral Metal Induced Localization of Pyramidalization and Spin on a Triple-Hexagon Junction,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 9715–9719 (2010).
- H. LEI, J. -D. GUO, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER**, “Two-Coordinate First Row Transition Metal Complexes with Short Unsupported Metal–Metal Bonds,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17399–17401 (2010).
- M. YAMADA, M. MINOWA, S. SATO, M. KAKO, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Thermal Carbosilylation of Endohedral Dimetallofullerene La₂@I_h-C₈₀ with Silirane,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17953–17960 (2010).
- L. WANG, X. GAO, X. YAN, J. ZHOU, Z. GAO, S. NAGASE, S. SANVITO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, W. N. MEI and J. LU**, “Half-Metallic Sandwich Molecular Wires with Negative Differential Resistance and Sign-Reversible High Spin-Filter Efficiency,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 21893–21899 (2010).

B-3) 総説，著書

- T. TSUCHIYA, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Recent Progress in Chemistry of Endohedral Metallofullerenes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 10, pp. 261–286 (2010).
- Y. MAEDA, T. AKASAK, J. LU and S. NAGASE**, “Dispersion and Separation of Single-Walled Nanotubes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 14, pp. 365–383 (2010).
- D. JIANG, X. GAO, S. NAGASE and Z. CHEN**, “Properties of π -Electrons in Graphene Nanoribbons and Nanographenes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 18, pp. 433–461 (2010).
- L. FENG, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Endohedrals,” in *Carbon Nanotubes and Related Structures—Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*, D. M. Guldi and N. Martin, Eds., Wiley-VCH, Chapter 15, pp. 455–490 (2010).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Carbon Nanostructures: Calculations of Their Energetics, Thermodynamics, and Stability,” in *Carbon Nanotubes and Related Structures—Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*, D. M. Guldi and N. Martin, Eds., Wiley-VCH, Chapter 16, pp. 491–523 (2010).
- X. LU, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Rare Earth Metals Trapped Inside Fullerenes—Endohedral Metallofullerenes (EMFs),” in *Rare Earth Coordination Chemistry—Fundamentals and Applications*, C. Huang, Ed., John Wiley, Chapter 7, pp. 273–307 (2010).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Interesting Bonds and Structures in Larger Molecules,” International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Kyoto (Japan), January 2010.

S. NAGASE, “Interesting Bonding and Reactions Provided by Heavier Group 14 Elements,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

S. NAGASE, “Interplay between Computation and Experiment,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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–).

ICCS (The International Conference on Computational Science) International Advisory Member (2010–).

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「構造分子基礎理論」20010年7月21日–23日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2010年7月26日–27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

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).

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).

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 (1998年–2001年).

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).

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).

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。