

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。金属内包フラーレン，カーボンナノチューブ，グラフェンナノリボン等を取り上げて，化学修飾あるいはドーピングによる機能化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，高周期元素を骨格にもつ新規な化合物の構造，結合特性，電子特性，反応等を理論と計算および実験と共同して明らかにした。
- c) 密度汎関数理論は，計算コストが低いので相当に大きい分子の大規模計算を可能にしている。しかしこれまでに開発された代表的な汎関数の多くは，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等で本質的な働きをする非共有結合相互作用をうまく取り扱えない。このために，2次のMøller-Plesset 摂動 (MP2) 法の高並列化アルゴリズムを開発した。巨大な分子を効率的に計算するためには，全系を部分系に分割して取り扱うフラグメント分子軌道 (FMO) 法や分割統治 (DC) 法の高速化と高並列化を行い，ナノ分子や生体分子の MP2 計算を実行できるようにした。これからの計算化学では，高速化ばかりでなく高精度化が重要になる。すなわち，Schrödinger 方程式の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タモンテカルロ (PMC) 法を考案して，基底状態および励起状態の高精度計算を可能にした。この計算方法を高速化するのに有効な新しいサンプリング法を開発した。

B-1) 学術論文

M. OKADA, T. NAKAHODO, M. O. ISHITSUKA, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. FUJIE, T. YOSHIMURA, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Highly Regioselective Synthesis of Bis-Aziridino[60]fullerene with Sulfilimine," *Chem. -Asian J.* **6**, 416-423 (2011).

X. DING, J. GUO, X. FENG, Y. HONSHO, J. -D. GUO, S. SEKI, P. MAITARAD, A. SAEKI, S. NAGASE and D. JIANG, "Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks that Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity," *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 1289-1293 (2011).

- H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Sc₂C₂@C₈₀ Rather than Sc₂@C₈₂: Templated Formation of Unexpected C_{2v(5)}-C₈₀ and Temperature-Dependent Dynamic Motion of Internal Sc₂C₂ Cluster,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2382–2385 (2011).
- S. SATO, S. SEKI, Y. HONSHO, L. WANG, H. NIKAWA, G. LUO, J. LU, M. HARANAKA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Semi-Metallic Single-Component Crystal of Soluble La@C₈₂ Derivative with High Electron Mobility,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2766–2771 (2011).
- T. YANG, X. ZHAO and S. NAGASE**, “Di-Lanthanide Encapsulated into Large Fullerene C₁₀₀: A DFT Survey,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5034–5037 (2011).
- T. TANIKAWA, M. SAITO, J. -D. GUO and S. NAGASE**, “Synthesis, Structures and Optical Properties of Trisilasumanenes and Its Related Compounds,” *Org. Biomol. Chem.* **9**, 1731–1735 (2011).
- M. YAMADA, M. MINOWA, S. SATO, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Regioselective Cycloaddition of La₂@I_h-C₈₀ with Tetracyanoethylene Oxide: Formation of an Endohedral Dimetallofullerene Adduct Featuring Enhanced Electron-Accepting Character,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3796–3799 (2011).
- J. MIN, J. WON, Y. S. KANG and S. NAGASE**, “Benzimidazole Derivatives in the Electrolyte of New-Generation Organic Dye-Sensitized Solar Cells with an Iodine-Free Redox Mediator,” *J. Photochem. Photobiol., A* **219**, 148–153 (2011).
- Y. MAEDA, K. KOMORIYA, K. SODA, J. HIGA, T. NAKAMURA, M. YAMADA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, T. SAITO, J. LU and S. NAGASE**, “Preparation and Characterization of Transparent and Conductive Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Nanoscale* **3**, 1904–1909 (2011).
- M. MARUYAMA, J. -D. GUO, S. NAGASE, E. NAKAMURA and Y. MATSUO**, “Isolation of Planar Four-Membered Aromatic Systems by Using Confined Spaces of Cobalt Pentaary[60]fullerene Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6890–6893 (2011).
- M. O. ISHITSUKA, S. SANO, H. ENOKI, S. SATO, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. T. H. LIU, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Regioselective Bis-Functionalization of Endohedral Dimetallofullerene, La₂C₈₀: Extremal La–La Distance,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7128–7134 (2011).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Computed Stabilities in Metallofullerene Series: Al@C₈₂, Sc@C₈₂, Y@C₈₂, and La@C₈₂,” *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 2712–2718 (2011).
- L. FENG, S. G. RADHAKRISHNAN, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, S. NAGASE, N. MARTIN and D. M. GULDI**, “Synthesis and Charge-Transfer Chemistry of La₂@I_h-C₈₀/Sc₃N@I_h-C₈₀-Zinc Porphyrin Conjugates: Impact of Endohedral Cluster,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7608–7618 (2011).
- X. LU, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Chemistry of Endohedral Metallofullerenes: The Role of Metals,” *Chem. Commun.* (Feature Article) **47**, 5942–5957 (2011).
- L. FENG, Z. SLANINA, S. SATO, K. YOZA, T. TSUCHIYA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, S. NAGASE, N. MARTIN and D. M. GULDI**, “Covalently Linked Porphyrin-La@C₈₂ Hybrids: Structural Elucidation and Investigation of Intramolecular Interactions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 5909–5912 (2011).
- Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, X. LU, Y. TAKANO, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Current Progress on the Chemical Functionalization and Supramolecular Chemistry of M@C₈₂,” *Nanoscale* **3**, 2421–2429 (2011).

- F. HAJJAJ, K. TASHIRO, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, S. NAGASE, K. FURUKAWA, T. KATO and T. AIDA, "Ferromagnetic Spin Coupling between Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ and a Cyclodimeric Copper Porphyrin upon Inclusion," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9290–9292 (2011).
- X. GAO, J. L. HODGSON, D. E. JIANG, S. B. ZHANG, S. NAGASE, G. P. MILLER and Z. CHEN, "Open-Shell Singlet Character of Stable Derivatives of Nonacene, Hexacene and Teranthene," *Org. Lett.* **13**, 3316–3319 (2011).
- X. LU, H. NIKAWA, T. KIKUCHI, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Radical Derivatives of Insoluble La@C₇₄: X-Ray Structures, Metal Positions, and Isomerization," *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 5909–5912 (2011).
- M. KATOUDA, M. KOBAYASHI, H. NAKAI and S. NAGASE, "Two-Level Hierarchical Parallelization of Second-Order Møller–Plesset Perturbation Calculations in Divide-and-Conquer Method," *J. Comput. Chem.* **32**, 2756–2764 (2011).
- X. LU, Y. LIAN, C. M. BEAVERS, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Crystallographic X-Ray Analyses of Yb@C_{2v}(3)-C₈₀ Reveal a Feasible Rule That Governs the Location of a Rare Metal inside a Medium-Sized Fullerene," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10772–10775 (2011).
- G. LUO, X. QIAN, H. LIU, R. QIN, J. XHOU, L. LI, Z. GAO, E. WANG, W. -N. MEI, J. LU, Y. LI and S. NAGASE, "Quasiparticle Energies and Excitonic Effects of the Two-Dimensional Carbon Allotrope Graphdiyne: Theory and Experiment," *Phys. Rev. B* **84**, 075439 (5 pages) (2011).
- T. NAKAHODO, M. O. ISHITUKA, Y. TAKANO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. A. HERRANZ, N. MARTIN, D. M. GULDI and S. NAGASE, "Organosulfur-Based Fullerene Materials," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **186**, 1308–1311 (2011).
- T. YANG, X. ZHAO, Q. XU, C. ZHOU, L. HE and S. NAGASE, "Non-IPR Endohedral Fullerene Yb@C₇₆: Density Functional Theory Characterization," *J. Mater. Chem.* **21**, 12206–12209 (2011).
- T. TSUCHIYA, M. WIELOPOLSKI, N. SAKUMA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, T. KATO, D. M. GULDI and S. NAGASE, "Stable Radical Anions inside Fullerene Cages: Formation of Reversible Electron Transfer Systems," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13280–13283 (2011).
- X. DING, L. CHEN, Y. HONSHO, X. FENG, O. SAENGSAWANG, J. -D. GUO, A. SAEKI, S. SEKI, S. IRLE, S. NAGASE, V. PARASUK and D. JIANG, "An n-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14510–14513 (2011).
- K. SAWAI, Y. TAKANO, M. IZQUIERDO, S. FILIPPONE, N. MARTIN, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. WAELCHLI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Enantioselective Synthesis of Endohedral Metallofullerenes," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17746–17752 (2011).
- M. SAITO, T. KUWABARA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis of a Novel Lithocene that has Aromatic-Like Nature without Nonaromatic Rings," *Chem. –Asian J.* **6**, 2907–2910 (2011).
- H. LEI, J. -D. GUO, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER, "Synthesis, Characterization, and CO Elimination of Ferrio-Substituted Two-Coordinate Germylenes and Stannylenes," *Organometallics* **30**, 6316–6322 (2010).
- S. A. MIAN, X. GAO, S. NAGASE and J. JANG, "Adsorption of Catechol on a Wet Silica Surface: Density Functional Theory Study," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 333–339 (2011).

L. WANG, J. ZHENG, J. ZHOU, R. QIN, H. LI, W. -N. MEI, S. NAGASE and J. LU, "Tuning Graphene Nanoribbon Field Effect Transistors via Controlling Doping Level," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 483–489 (2011).

Y. OHTSUKA and S. NAGASE, "Projector Monte Carlo Method Based on Slater Determinants: A New Sampling Method for Singlet State Calculations," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 501–505 (2011).

G. LUO, L. WANG, H. LI, R. QUI, J. ZHOU, L. LI, Z. GAO, W. -N. MEI, J. LU and S. NAGASE, "Polarized Nonresonant Raman Spectra of Graphene Nanoribbons," *J. Phys. Chem. C* **115**, 24463–24468 (2011).

J. ZHOU, L. WANG, R. QIN, J. ZHENG, W. N. MEI, P. A. DOWBEN, S. NAGASE, Z. GAO and J. LU, "Structure and Electronic and Transport Properties of Transition Metal Intercalated Graphene and Graphene-Hexagonal-Boron-Nitride Bilayer," *J. Phys. Chem. C* **115**, 25273–25280 (2011).

B-3) 総説, 著書

T. LU, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Rare Earth Metals inside Fullerenes—Endohedral Metallofullerenes (EMFs)," in *Rare Earth Coordination Chemistry—Fundamentals and Applications*, C. Huang, Ed., John Wiley, Chapter 7, pp. 273–308 (2010).

山田道夫, 佐藤悟, 赤阪健, 永瀬 茂, 「金属内包フラーレン——その構造と電子的特性を制御する」*化学* **66**, 68–69 (2011).

永瀬 茂, 「ケイ素・ゲルマニウム・スズ・鉛の特徴と炭素との比較」*炭素学——基礎物性から応用展開まで*, 田中一義, 東原秀和, 篠原久典編, 39–46 (2011).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Interesting Bonds and Structures Provided by Heavier Main Group Elements and Transition Metals," 2011 Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC-2011), Santiago de Compostela (Spain), July 2011.

S. NAGASE, "Interesting Bonds Formed by Heavier Main Group Elements," 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), Tokyo (Japan), September 2011.

永瀬 茂, 「理論計算と実験のインタープレイ」第22回基礎有機化学討論会, つくば, 2011年9月.

永瀬 茂, 「高周期典型元素化学の特徴——基礎的な理解」第8回有機元素化学セミナー, 京都, 2011年11月.

B-6) 受賞, 表彰

永瀬 茂, 科学技術分野の文部科学大臣表彰・科学技術賞(研究部門)(2011).

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 (2006–2009).

Theochem, Editorial Board (2007–2010).

Comput. Theor. Chem., Editorial Board (2011–).

Chem. Rec., Editorial Board (2011–).

B-8) 大学での講義, 客員

筑波大学大学院, 集中講義「化学特別講義」2011年1月17日–18日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2011年7月28日–29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。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。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。