

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

永 瀬 茂（教授）

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高周期元素の特性を利用した分子の設計と反応
- b) 分子の立体的な形と大きさを利用した分子設計と反応
- c) ナノスケールでの分子設計理論と計算システム

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 周期表には利用できる元素は80種類以上もあり、これらの組み合わせから生まれる新しい結合と相互作用は機能発現に無限の可能性を秘めている。高周期元素を骨格にもつ新規な多重結合分子、芳香族分子、クラスター等の開拓と構築を行い、特異な構造と電子状態および機能を実験と密に連携して理論的に明らかにした。
- b) 分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形状とサイズおよび柔軟さにも大きく支配される。サイズの大きな分子が作る外部空間および内部空間は新しい機能発現のための相互作用場として利用できる。このために、フラレン、ナノチューブ、カーボンピーポッド、ホスト・ゲスト超分子、酵素反応などの系統的な理論研究をおこなった。また分子デバイスへの応用のために、球状分子に内部にとりこめられた原子や分子の動的挙動の制御を化学修飾により行った。
- c) 実験で興味ある系を広く対象とするには、分子理論と計算の適用範囲を大きく拡張する必要がある。このとき一番の問題は、取り扱う系の大きさが大きくなると計算時間が急激に増加することである。この問題を解決するために有用な分子理論と計算法および高速並列システムの開発を行っている。

B-1) 学術論文

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Theoretical Calculations of Vibrational Modes in Endohedral Metallofullerenes: La@C₈₂ and Sc₂@C₈₄," *Mol. Phys.* (a special issue for Prof. Yoshimine) **101**, 249–254 (2003).

G. M. A. RAHMAN, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, M. KAKO, S. SATO, M. OKAMURA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Photochemical Bissilylation of C₇₀ with Disilane," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **4**, 60–66 (2003).

T. WAKAHARA, G. M. A. RAHMAN, Y. MAEDA, M. KAKO, S. SATO, M. OKAMURA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Redox Properties of Carbosilylated and Hydrosilylated Fullerene Derivatives," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **4**, 67–73 (2003).

T. WAKAHARA, M. KAKO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of Cyclic Silicon Compounds of Fullerenes," *Cur. Org. Chem.* **7**, 927–943 (2003).

- K. NAGAYOSHI, K. KITaura, S. KOSEKI, S. RE, K. KOBAYASHI, Y. -K. CHOE and S. NAGASE**, “Calculation of Packing Structure of Methanol Solid Using Ab Initio Lattice Energy at the MP2 Level,” *Chem. Phys. Lett.* **369**, 597–604 (2003).
- J. LU, S. RE, Y. -K. CHOE, S. NAGASE, Y. ZHOU, R. HAN, L. PENG, X. ZHANG and X. ZHAO**, “Theoretical Identification of Carbon Clusters C_{20} : Prevalence of the Monocyclic Isomer and Existences of the Smallest Fullerene and Bowl Isomer,” *Phys. Rev. B* **67**, 125415 (7 pages) (2003).
- J. LU and S. NAGASE**, “Structural and Electronic Properties of Metal-Encapsulated Silicon Clusters in a Large Size Range,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 115506 (4 pages) (2003).
- J. LU and S. NAGASE**, “Metal-Doped Germanium Clusters MGe_n at the Sizes of $n = 12$ and 10 : Divergence of Growth Patterns from the MSi_n Clusters,” *Chem. Phys. Lett.* **372**, 394–398 (2003).
- Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “ $Ca@C_{72}$ IPR and Non-IPR Structures; Computed Temperature Development of their Relative Concentrations,” *Chem. Phys. Lett.* **372**, 810–814 (2003).
- N. TAKAGI, K. YAMAZAKI and S. NAGASE**, “Theoretical Investigation of Triple Bonding between Transition Metal and Main Group Elements in $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2M\equiv ER$ ($M = Cr, Mo, W$; $E = Si, Ge, Sn, Pb$; $R =$ Terphenyl Groups),” *Bull. Korean Chem. Soc.* (a special issue) **24**, 832–836 (2003).
- K. NAGAYOSHI, T. IKEDA, K. KITaura and S. NAGASE**, “Computational Procedure of Lattice Energy Using the Ab Initio MO Method,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 233–244 (2003).
- K. KOBAYASHI, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. WAKAHARA and T. AKASAKA**, “ $La_2@C_{80}$: Is the Circular Motion of Two La Atoms Controllable by Exohedral Addition?” *Chem. Phys. Lett.* **374**, 562–566 (2003).
- K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. -P. DINSE**, “A Theoretical Study of Spin Density Distributions and Isotropic Hyperfine Couplings of N and P atoms in $N@C_{60}$, $P@C_{60}$, $N@C_{70}$, $N@C_{60}(CH_2)_6$, and $N@C_{60}(SiH_2)_6$,” *Chem. Phys. Lett.* **377**, 93–98 (2003).
- Y. MAEDA, G. M. A. RAHMAN, T. WAKAHARA, M. KAKO, M. OKAMURA, S. SATO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Tetrakis-silylated C_{60} Isomers,” *J. Org. Chem.* **68**, 6791–6794 (2003).
- T. WAKAHARA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Silylation of Fullerenes with Active Species in Photolysis of Polysilane,” *J. Organomet. Chem.* **685**, 177–188 (2003).
- T. TAJIMA, K. HATANO, T. SASAKI, T. SASAMORI, N. TAKEDA, N. TOKITOH, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Syntheses and Structures of Silicon Analogues of Cyclopropabenzene,” *J. Organomet. Chem.* **686**, 118–126 (2003).
- M. T. H. LIU, Y. -K. CHOE, M. KIMURA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. WAKAHARA, Y. NIINO, M. ISHITUKA and T. AKASAKA**, “The Effect of Substituents on the Thermal Decomposition of Diazirines: Experimental and Computational Studies,” *J. Org. Chem.* **68**, 7471–7478 (2003).
- J. LU, S. NAGASE, L. PENG and S. ZHANG**, “Strongly Size-Dependent Electronic Properties in C_{60} -Encapsulated Zigzag Nanotubes and Lower Size Limit of Carbon Nanopeapods,” *Phys. Rev. B* **68**, 121402 (4 pages) (2003).
- T. WAKAHARA, Y. MATSUNAGA, A. KATAYAMA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, M. OKAMURA, T. KATO, Y. -K. CHOE, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, H. HUANG and M. ATA**, “A Comparison of the Photochemical Reactivity between $N@C_{60}$ and C_{60} : Photolysis with Disilirane,” *Chem. Commun.* 2940–2941 (2003).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Temperature Development in a Set of $C_{60}H_{36}$ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **382**, 211–215 (2003).

Z. CHEN, A. HIRSCH, S. NAGASE, W. THIEL and P. v. R. SCHLEYER, “Spherical Sila- and Germa-Homoaromaticity,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15507–15511 (2003).

B-3) 総説、著書

T. WAKAHARA, Y. MAEDA, S. OKUBO, J. KOBAYASHI, M. KONDO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH, “Endohedral Fullerene Ions: Synthesis, Structure and Reaction,” in *Structure and Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, Eds., 43–46 (2002).

Z. SLANINA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Computing Temperature Development of Five Isomers of $Ca@C_{72}$,” in *Fullerenes and Nanotubes: The Building Blocks of Next Generation Nanodevices*, D. M. Guldi, P. V. Kamat, and F. D’Souza, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, **13**, 582–590 (2003).

永瀬 茂, 「典型元素化学の特徴」, 有機金属反応剤ハンドブック, 化学同人, 4–10 (2003).

永瀬 茂, 「理論と計算による分子設計」, 先端化学シリーズIV, 丸善, 16–20 (2003).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Endohedral Metallofullerenes: Cage Structures and Metal Motion,” 10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry, Pohang (Korea), January 2003.

K. KOBAYASHI, “Theoretical Prediction for Endohedral Metallofullerenes,” Technische Universität Darmstadt, Germany, May 2003.

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Is the Motion of La Atoms inside C_{80} Controllable by Exohedral Addition?” The 203th International Meeting of Electrochemical Society, Parris (France), April 2003.

永瀬 茂, 「ナノサイズ分子の計算化学」, 第2回筑波大学スーパーコンピュータワークショップ, 筑波, 2003年5月.

永瀬 茂, 「分子理論と計算化学の進展」, 秋田地区講演会(日本化学会東北支部), 秋田, 2003年11月.

永瀬 茂, 「高周期元素の多重結合の進展」, 第30回ヘテロ原子化学討論会, 富山, 2003年12月.

小林 郁, 「化学修飾によるフラーレン内部の金属原子の状態変換」, 日本物理学会(シンポジウム), 岡山, 2003年9月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC(世界理論化学学会)委員.

学会の組織委員

「10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry」共催.

分子研研究会「固体表面における非熱的電子励起状態の化学」主催.

APACTC実行委員.

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.

フラーレン若手の会世話人代表(小林 郁)

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editor.

B-8) 他大学での講義、客員

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2003年8月.

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 - .

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コンピューターシミュレーション法を確立し, 高い分子認識能をもつナノ分子カプセル, 機能性超分子, 疑似タンパク質, デンドリマーおよび伝導性共役高分子を開発する。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。