

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目： 特定領域研究
 研究期間： 2006 ～ 2010
 課題番号： 18066009
 研究課題名（和文） 実在系の分子理論
 研究課題名（英文） Molecular Theory for Real Systems
 研究代表者 榎 茂好
 (SAKAKI SHIGEYOSHI)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：20094013

研究成果の概要（和文）：「実在系の分子理論」の開発と応用に関わる研究を効率的に推進するため、特定領域研究発足時に、計画班員による研究計画を中心としたシンポジウムを開催し、さらに成果を公表するため、毎年、成果発表公開シンポジウムを開催した。また、国際的に第1線で研究している理論・計算化学研究者を海外から招聘した国際シンポジウムを合計3回開催し、研究成果の公表と共に、最新の情報収集と研究交流を行った。共同研究を推進するために、各研究項目間での合同研究交流会を行った。以上の活動により、成功裏に本特定領域研究を推進することが出来た。

研究成果の概要（英文）：When our project “Molecular Theory for Real Systems” started, we held opening symposium by core members on Oct., 2006. After that, we held symposium in each year to summarize our successful results and open them. We held international symposium three times by inviting well-known excellent theoretical/computational chemists from abroad. In the international symposiums, we had many and various chances to present our successful findings and discuss those results with them. To accelerate cooperative works, which is one of important purposes of this project, we held joint seminars between several research groups. Thanks to those activities, we successfully managed this project “Molecular Theory for Real Systems”.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,900,000	0	4,900,000
2007年度	10,200,000	0	10,200,000
2008年度	10,200,000	0	10,200,000
2009年度	10,200,000	0	10,200,000
総計	35,500,000	0	35,500,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子理論、実在系、理論化学、ダイナミクス、分子集合系

1. 研究開始当初の背景
 化学は様々な分子や物質を創出し、それらの性質を解明して、人類の生活に応用し、豊かな生活を可能としてきた。従来の化学は第

2周期の元素を中心とした分子、分子集団や物質を主な研究対象としていたが、最近はより多様で豊かな物質の創生を目指して、周期表全ての元素を含む複合電子系分子や複雑分子、物質に研究の対象を広げ、また、ナノスケール分子や超分子および分子集団なども主要な研究対象となっている。生体分子や分子素子などはその代表例である。理論化学・計算化学は、従来から「微視的視点からの本質の解明」、「統一的な見方や法則性の発見」、「一貫した基礎概念と基礎的法則からの理解」を達成するために不可欠な存在であり、化学の発展に大きな寄与を果たしてきた。しかし、上述した新しい化学の状況を見ると、従来の理論化学・計算化学では不十分であり、「実際に存在する分子および分子集団、すなわち、実在系のための分子理論の確立とその応用」が、物質化学の一層の進展のためにも不可欠である。

どのような分子理論が必要であろうか？

現代の化学では複雑な電子状態を持つ分子、大規模かつ複雑な複合分子や分子集団を研究対象としていることから、それらに適用可能な高精度分子理論の開拓が必要である。また、従来の分子理論では、多くの場合、定まった構造の電子状態計算が主に行われてきた。しかし、実際は分子や分子集団の構造は振動、揺らぎなどを起こしており、さらに、 6×10^{23} 個オーダーの分子が物性や反応に関与している。従って、高精度量子化学・電子状態理論の開発に加え、統計力学理論の視点からの研究も必要であり、それらを総合した分子理論を確立する必要がある。それにより化学事象の本質の解明、物性や反応に新しい視点や概念を提出し、分子設計や反応制御など物質化学への理論化学先導的予測を提案することが、現在理論化学・計算化学に求められていると考える。

そのような「実在系の分子理論」を確立するためには、大規模分子や分子集団に対する高精度電子状態計算法の開発、新しい分子基礎理論の開発、化学反応の微視的解明を可能とする反応ダイナミックスの大規模化、広域化、分子および分子集団の時間的・空間的な変化を追跡するための分子動力学法の高精度化が不可欠である。

2. 研究の目的

現在の理論化学・計算化学の状況は非常に活発である。しかし、実在系にアプローチするという観点から現在の理論化学・計算化学を検証すると解決すべき問題が浮かび上がってくる。実際の分子は柔らかく、柔軟で、多様な状態を取り、揺らぎや統計性を考慮す

る必要がある。また、現在多用されているDFT法は有力な理論的方法ではあるが、常に精度良い結果を与える訳ではない。生体系や複雑な化学反応で重要な弱い相互作用や、最近の化学で重要な役割を担っている遷移金属化合物の相互作用について信頼できる結果が与えられない場合が多い。実際、DFT法は dispersion 相互作用や活性障壁を過小評価することは良く知られている。従って、電子状態理論の一層の高精度化・大規模化が不可欠である。実在系では、周囲の置換基や溶媒の効果が重要であり、また、核の動きと電子の状態のカップリングが重要になる場合が多いことも自明である。化学反応や平衡の議論には自由エネルギーの評価も必要不可欠である。現状の理論化学・計算化学は上述した実在系の化学事象の解明に100%応えるレベルに到達していない。現状でも理論化学・計算化学は実験化学のパートナーとして重要な役割を果たしているが、実在系を直視することにより、理論の深化と高度化を達成できれば、実験化学との共同研究体制をより強化でき、化学およびその関連分野の一層の発展に寄与することが可能になると考える。

本特定領域研究の目的は、理論の深化と高度化により「実在系の分子理論」を確立し、現代ならびに次世代の化学が注目している化学事象について、電子状態・結合性・反応性などに関する微視的知見を提供し、本質の解明、統一的な見方や法則性の発見、一貫した基礎概念と基礎的法則からの理解を可能とすること、それらに基づく理論先導的予測を行うこと、そして、理論化学・計算化学と実験化学の共同研究からこれまでにない大きな成果を達成することである。

具体的な目的は以下のとおりである。①大規模・高精度電子状態理論の確立、②分子運動の統計性や溶媒効果の取り込み、③化学反応過程の微視的かつ動的な理解、および④核運動と電子状態のカップリングの考慮、すなわち、Beyond Born-Oppenheimer 近似の方法論の確立などの分子基礎理論の深化である。さらに「実在系の分子理論」を、現在の化学の重要なターゲットである研究対象に適用し、本質の解明、一般原理・新しい概念の解明、それらに基づく理論先導的予測を行う。

研究対象としては、精力的な研究が展開されている ① 遷移金属元素の d 電子と有機官能基の s, p 軌道、高周期元素の超原子価などが関与する複合電子系分子の構造、物性と反応制御、② 超分子・ナノスケール分子の構造と電子状態、③ 化学反応のダイナミックスと微視的理解、④ 分子集団の時間

的・空間的揺らぎと自由エネルギー評価を取り上げる。

総括班は、以上の研究を円滑に推進し、共同研究を促進し、その成果を公表することで、さらなる発展を促すことを目的とする。

3. 研究の方法

本特定領域研究では、以上の目的を達成するため、理論化学・計算化学研究者のみでなく、実際の分子を扱い、実際の化学反応を研究している**実験化学者も加え**、以下の4つの研究項目を組織した。それらは、**A01「複合電子系分子の構造と反応制御」、A02「次世代分子理論の基礎構築」、A03「化学反応ダイナミクス」、A04「分子集団の時間空間揺らぎ」である。研究項目 A01** では、高精度・大規模電子状態計算法の開発、複合電子系分子の構造、結合、電子状態、物性、反応過程の理論的研究を行う。**研究項目 A02** では、Beyond Born-Oppenheimer 近似の理論、超高速電子ダイナミクス理論などの分子基礎理論の深化を達成する。**研究項目 A03** では反応ダイナミクスの広域化と新展開を達成し、化学反応の微視的理解と制御を可能にする。**研究項目 A04** では分子集団の動的挙動、統計的性質の解明を行なう。これらは**互いに協力しあい、新しい「実在系の分子理論」を確立し、化学事象の微視的解明と理論先導的予測へとアプローチする。**

総括班は、これらの各研究項目の研究の進捗状況を把握し、一層推進させるための活動を以下のように行った。①特定領域発足時、および公募班員参加時に、研究計画を中心とした公開シンポジウムを開催し、相互討論を深めることを試みた。②毎年、成果公表公開シンポジウムを開催した。③毎年、成果をまとめた研究成果冊子を刊行した。④第2年目から毎年、国際シンポジウムを開催した。⑤共同研究を推進するため、研究項目間での密な議論をするための研究交流会を開催した。⑥研究者の情報を相互に伝えるためホームページを領域発足時から開設し、その更新を適宜行った。⑦班員の研究のアクティビティを高めるため、News Letters を発行した。⑧研究領域を支える若手研究者のアクティビティを高めるための若手研究者交流会を開催した。⑨若手研究者を国際会議に派遣した。⑩市民への研究分野の理解を求める活動を行った。

4. 研究成果

本特定領域研究発足直後の2006年10月に計画班員が研究計画と研究の背景を中心に

発表し、研究の推進方法などについて議論し、相互理解と研究推進の問題点などを明らかにした。同時に、公募研究募集の方向性などを公にした。初年度は年度末に成果公表公開シンポジウムを開催した。ここには海外から3名の著名研究者を招聘し、国際的な研究交流も行った。

第2年度には、公募班員が参加したことから年度初めに、公募班員による研究計画を紹介する公開シンポジウムを開催した。このシンポジウムにより、公募班員の研究計画を相互理解し、共同研究につなげることが可能となった。同年は国際シンポジウムを7月に開催し、世界一線の研究者を招聘した。国内からは特定領域研究にとどまらず、多数の参加者があり、本特定領域の研究成果を公表するとともに、活発な討論と交流が達成された。また、研究項目間での研究交流会を開催し、相互の理解と研究交流を促進し、共同研究に結びつけることが出来た。年度末には研究成果公表公開シンポジウムを開催した。このシンポジウムに先立ち、市民向けの研究の概要説明のシンポジウムも行った。

第3年度には、複数研究項目間の研究交流会、および、若手勉強会を開催した。前者は共同研究を推進するためのものであり、泊まり込みで、開催したことにより、相互理解がより深まり、交流の実を上げることが出来た。後者も、班員の研究室に所属する若手研究者、班員の中の若手研究者が主な参加者で、特定領域に関連する研究の方向性に対して熱心な討論が行われた。国際シンポジウムも開催され、多数の参加者による講演、ポスター発表が行われ、活発な議論と交流が出来た。年度末には成果報告公開シンポジウムを開催し、多数の成果が発表された。

第4年度目には、最終年度と言うこともあり、年度初めに班員の最終年度での成果とりまとめをどのようにするか、共同研究の芽をどう成長させるか、を議論することを目的としてシンポジウムを5月に開催した。さらに、共同研究を一層促進するため、9月に研究交流会を開催した。1月に国際シンポジウムを開催し、多数の海外の一流研究者を招聘し、国内からも多数の参加者が得られ、成果公表と共に活発な研究交流が達成された。3月には最終的な研究成果公表のシンポジウムを開催し、多くの成果が発表された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計11件)

- ①Grignard reagents in solution: Theoretical study of the equilibria and the reaction with a carbonyl compound in diethyl ether solvent

- Mori, T.; Kato, S. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 6158-6165. (査読有)
- ② Augmented stability of hydrogen clathrate hydrates by weakly polar molecules, Nakayama, T.; Koga, K.; Tanaka, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 214506 (11pages). (査読有)
- ③ Methane in an Open-Cage [60]Fullerene Whitener, K. E.; Cross, R. J.; Saunders, M.; Iwamatsu, S. -I.; Murata, S.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6338-6339. (査読有)
- ④ New Palladium(II) Complex of P,S-Containing Hybrid Calixphyrin. Theoretical Study of Electronic Structure and Reactivity for Oxidative Addition, Ochi, N.; Nakao, Y.; Sato, H.; Matano, Y.; Imahori, H.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10955-10963. (査読有)
- ⑤ Addition of Adamantylidene to $\text{La}_2@C_{78}$: Isolation and Single-Crystal X-ray Structural Determination of the Monoadducts Gao, B.; Nikawa, H.; Nakahodo, T. Tsuchiya, T.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Sawa, H.; Slanina, Z.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 983-989. (査読有)
- ⑥ Nonadiabatic electron wavepacket dynamics of molecules in an intense laser field. An ab initio electronic state study Yonehara, T.; Takatsuka, K. *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 154104 (13 pages). (査読有)
- ⑦ Why Does Fluoride Anion Accelerate Transmetalation between Vinylsilane and Palladium(II)-Vinyl Complex? Theoretical Study, Sugiyama, A.; Ohnishi, Y. -y.; Nakaoka, M.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. Nakao, Y.; Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12975-12985. (査読有)
- ⑧ Frontier Orbital Consistent Quantum Capping Potential (FOC-QCP) for Bulky Ligand of Transition Metal Complexes, Ohnishi, Y. -y.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 112, 1946-1955. (査読有)
- ⑨ Experimental and Theoretical Studies of the Scandium Carbide Endohedral Metallofullerene $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ and its Carbene Derivative Y. Iiduka, Y.; Wakahara, T.; Nakajima, K.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Yoza, K.; Liu, M. T. H.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 5562-5564. (査読有)
- ⑩ Theoretical Study of Rhenium Dimer Complexes: Re-Re Bonding Nature and Electronic Structure, Saito, K.; Nakao, Y.; Sato, S.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 9710-9711. (査読有)
- ⑪ H_2 , Ne, and N_2 Energies of Encapsulation into

C_{60} Evaluated with the MPWB1K Functional Slanina, Z.; Pulay, P.; Nagase, S. *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 782-785. (査読有)

[学会発表] (計 3 件)

- ① Non-Born-Oppenheimer quantum chemistry: Nonadiabatic electron dynamics and nuclear wavepackets beyond the WKB theory Takatsuka, K., 13th ICQC International Congress of Quantum Chemistry, Univ. of Helsinki, Finland, **2009/6/22-27**. (招待講演)
- ② Geometry and Bonding Nature of Transition Metal Complexes: Theoretical Study with Frontier-Orbital-Consistent Effective Potentials (FOC-EP) S. Sakaki "The 8th WATOC2008 (World Association of Theoretical and Computational Chemists)" Sydney, Australia, Sept. 14-19, 2008. (招待講演)
- ③ 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 (特別講演).

[図書] (計2 件)

- ① Z. Slanina, F. Uhlik, S. -J. Lee, and 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).
- ② Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis, Ed. by K. Morokuma and D. J. Musaev, chapter 12, Heterolytic σ -Bond Activation by Transition Metal Complexes, pp.265-284, S. Sakaki, N. Ochi, and Y. Ohnishi, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.

[その他]

ホームページ等

<http://www.riron.moleng.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榊 茂好 (SAKAKI SHIGEYOSHI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20094013

(2)研究分担者

永瀬 茂 (NAGASE SHIGERU)
自然科学研究機構・分子科学研究所・理論
分子科学研究系・教授
研究者番号：30134901

加藤重樹 (KATO SHIGEKI)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20113425

高塚和夫 (TAKATSUKA KAZUO)
東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号：70154797

田中秀樹 (TANAKA HIDEKI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：80197459

(3)連携研究者

()

研究者番号：