

平成22年5月11日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066017

研究課題名（和文）ナノサイズ分子がもたらす複合的電子系の構造と機能

研究課題名（英文）Structures and Functionalization of Composite Electronic Systems based on Nanomolecules

研究代表者

永瀬 茂 (NAGASE SHIGERU)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・教授

研究者番号：30134901

研究成果の概要（和文）：ナノ複合的電子系の分子理論を深化させると同時に精度の高い量子化学計算シミュレーションを高速に実行できる計算アルゴリズムとプログラムを開発して実用化した。ナノサイズの分子がもたらす複合的電子系の新規な構造、電子状態、反応、機能を理論と計算で明らかにして、実験とのインタープレイにより実証した。

研究成果の概要（英文）：Reliable quantum chemistry calculations were highly speeded by developing new efficient algorithms and programs as well as new computational approaches, which are applicable to nano-scaled molecules. Structure, reactions, and functions provided by composite electronic systems were disclosed by a close interplay between theoretical calculations and experiment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,400,000	0	6,400,000
2007年度	9,200,000	0	9,200,000
2008年度	9,200,000	0	9,200,000
2009年度	5,500,000	0	5,500,000
年度			
総計	30,300,000	0	30,300,000

研究分野：理論化学・計算化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：量子化学計算、高速化と高精度化、ナノ複合電子系、構造、反応、機能

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの複合的電子系がもたらす構造、電子状態、反応、機能の解明には、実験を主体とする試行錯誤的な方法に頼ることが相当に大きく、理論と計算によるアプローチが強く望まれていた。

2. 研究の目的

小規模な分子の理論と計算は実験に並ぶあ

るいはそれ以上に有力な方法となっている。これらの理論と計算法を進展させて、ナノサイズの分子への適用拡大と実用汎用化を行い新しい複合電子系を開拓する。

3. 研究の方法

量子化学計算の高速化と高精度化のための理論方法と計算アルゴリズムの開発を行い、高周期元素の新規な結合を骨格にもつ分

子、金属内包フラーレン、カーボンナノチューブ、ナノケーブル、ナノワイヤー、ナノナノグラフェン等のナノ複合電子系を取り上げて、構造、反応、機能化を理論・計算あるいは実験との密な連携によって明らかにする。

4. 研究成果

(1) ナノサイズ分子の量子化学計算の高速化: コストが低いので、ナノサイズ分子の計算には密度汎関数理論が広く用いられている。しかし、これまでに開発された代表的な汎関数の多くは複合電子系および分子認識、自己集合、生理活性、タンパク質の立体構造等で本質的な役割をする非共有結合相互作用をうまく取り扱えないという欠点がある。この非共有結合相互作用で重要になる電子相関を簡便に取り込める量子化学計算法は2次のMøller-Plesset摂動(MP2)法であるが、密度汎関数法より計算負荷が非常に大きくなる。このために、MP2エネルギー計算の高速・高並列アルゴリズムを開発し、現時点で最高速のプログラムを作成して基底関数の数が4000を超える計算を汎用化した(*J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 407)。また、量子化学計算で最も基本となる2電子原子積分の高速化アルゴリズムを開発して、従来法より10-40%も高速化した(*Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 185)。応用計算では分子の構造や反応経路等の決定がきわめて重要で、エネルギーの核座標に関する微分計算が必須となる。このために、MP2法のエネルギー微分計算の高速化と高並列化の両方を満足するアルゴリズムの開発とプログラム作成を行った(*J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2034)。6-31G(d)基底関数を用いたタキソール分子($C_{47}H_{51}NO_{14}$)のMP2法によるエネルギーと微分計算のPentium4 3.2GHzクラスターでのベンチマークテストでは、1CPUでの計算時間は既存の代表的なプログラムと比較すると2倍以上も高速化され、必要な1CPU当たりのメモリ量は1.84GBにすぎない。32CPUでスピードアップは30-33倍となり、並列化効率が非常に高い。基底関数の数が1000前後ならエネルギーと微分計算は約2時間(SCF計算を加えても約2.3時間)で終了する。

しかし、分子が大きくなるにつれて、計算コストおよび必要なメモリ量とディスク量が急激に増大するので、ナノサイズの分子に実用的に適用できない。この問題を解消するために、RI (resolution of the identity) を用いたRI-MP2法の高速・高並列アルゴリズムの開発を行った(*Int. J. Quant. Chem.* **2009**, *109*, 2121)。MP2法では、4中心二電子積分変換のために $O(N^4)$ オーダーの計算と莫大なディスク量が必要になる。これに対し、RI-MP2法では、RI法により4中心二電子積分は3中心二電子積分の積和にできるので、高速化される

ばかりでなく $O(N^3)$ オーダーの二電子積分を保存すればよいので必要なメモリ量とディスク量が大幅に抑えられる。3中心積分からの4中心積分の生成過程が $O(N^5)$ のオーダーになるので計算のボトルネックになるが、これらについても効率的な負荷分散と高速I/O処理ができる新しい並列アルゴリズムも開発した。開発したRI-MP2法の性能テスト例として、図1に示す C_{60} が $C_{60}H_{28}$ に取りこまれた複合体を6-311G**基底関数とPentium 4 3.2 GHzクラスターを用いて計算した。

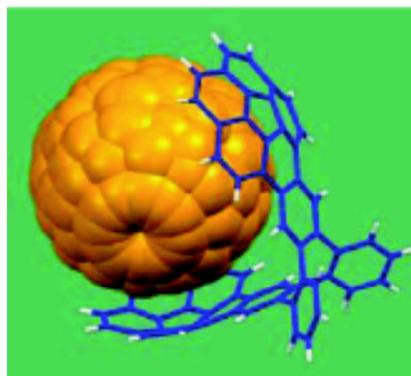


図1. $C_{60}H_{28}$ への C_{60} の取り込み

並列計算によるスピードアップは、4CPUで4.2倍、8CPUで8.5倍、16CPUで17.5倍、32CPUで34.9倍と高並列化を達成した。同じことは他の幾つもの分子系でも実証した。この高並列化のおかげで、Pentium 4 3.2 GHzクラスターでも32CPUを用いれば図1のRI-MP2/6-311G**計算は数時間で終了する。RI-MP計算は格段に少ないメモリとディスク量を用いて実行できる。例えば、ナノグラフェン二量体($C_{96}H_{24}$)₂の6-311G**基底関数(3932基底関数)を用いたMP2計算では1CPU当り14.6GBのメモリと7.9TBもの総ディスク量が必要とするが、RI-MP2計算では1CPU当り2.3GBのメモリと228.1GBの総ディスク量で十分である。また、RI-MP2法とMP2法の全エネルギー差は1-3 mHにしか過ぎない。これらから明らかのように、開発したRI-MP2法の高速並列アルゴリズムは、標準的なPCクラスターでも相当に大きい複合電子系の大規模計算を高精度に実行可能にする。

巨大な分子の計算には、フラグメント化した分子を計算して統合するFMO (Fragment Molecular Orbital) 法やMTA (Molecular Tailoring Approach)法が用いられているが、大きな分子での実際の計算効率と計算精度の実証があまりなされていない。我々が開発した高速なMP2法とRI-MP2法を用いることにより、200-400原子(1500-4000基底関数)からなる分子系の幾つかで、FMO-MP2法とMTA-MP2法の基底関数依存性、計算精度、計算スピードおよび適用範囲等を系統的に明らかにした(*J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1467:

J. Compt. Chem. in press).

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も、非共有結合相互作用が本質的な役割をする。すでに述べたように、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く取り扱うことができない。このために、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) は計算コストが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、我々が高速化した RI-MP2 法を周期系に用いる PBC-RI-MP2 法の開発を行った (submitted for publication)。RI 法を周期系に適用する際には、クーロン積分の発散と極めて遅い収束が問題となるが、これはポワソン・ガウス混合補助基底を用いることにより回避した。開発した PBC-RI-MP2 法による 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を行った。(15s5p5d1f/5s1p)+[1p/1p] のポワソン・ガウス混合補助基底を用いると、PBC-RI-MP2 法と PBC-MP2 法の全エネルギー差は 0.5 mH にしか過ぎず、化学精度を十分に満足する。PBC-RI-MP2 法による計算は、PBC-MP2 法計算より 20 倍以上も高速化される。また、PBC-RI-MP2 法は PBC-MP2 法よりも格段に少ないメモリ量とディスク量で計算が実行できる。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。現在、さらに大きな周期系の計算を可能にする高速並列プログラムの開発を計画している。

(2)非常に高精度な計算を目指して: ナノ複合電子系の計算化学を大きく進展させるためには、Schrödinger 方程式の近似的な解ではなく正確な解が望まれる。拡散モンテカルロ法は、その高い精度と高並列計算に適しているので、近年注目を集めている電子状態計算法である。この方法では、電子を粒子として取り扱い、極限として数値的に厳密な解が得られる。しかし、電子のフェルミオンの性質(反対称性)が考量されないという問題がある。この問題を回避するために、試行波動関数の節を使用するという方法が一般的に用いられているが、計算の精度は試行波動関数が如何に正確かに大きく依存する。つまり、モンテカルロ法のサンプル数をいくら増やしても、試行波動関数の精度が悪ければ、計算の精度は必ずしも上がらない。このために、Configuration State Function (CSF) あるいはスレーター行列式(SD)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)法を考案して、PMC-CSF 法および PMC-SD 法と名付けた (Chem. Phys. Lett. 2008, 463, 431)。

この新しい方法では、電子の反対称性が自動的に満足さればかりでなく、どのような試行波動関数を用いても、ウォーカー数を増やすことにより精度は系統的に高まり、与えられた基底関数の full-CI 解に一義的に収束する。多参照理論のベンチマークとなっている N₂ 分子の結合解離のポテンシャルエネルギー曲線の計算例で実証されるように、すべての N-N 距離において、PMC-CSF 法のエネルギーは full-CI 法のエネルギーとよく一致する。この一致は、ウォーカー数を増やすことにより系統的に良くなる。また、PMC-CSF 法では、従来の CI 計算とは異なり行列の対角化を必要としないという大きな利点がある。

次に、PMC-SD 法を励起状態の計算に拡張する方法を開発した (Chem. Phys. Lett. 2010, 485, 367)。この開発した PMC-SD 法では、虚時間推進演算子から標的とする励起状態よりも低い状態の成分を取り除くことによって、励起状態の計算を行うことができる。つまり、N 番目の励起状態は、虚時間推進演算子から N-1 番目までの励起状態と基底状態の成分を取り除くことによって計算する。この PMC-SD 法による水分子の基底状態と 9 個の一重項励起状態のテスト計算で確認できるように、ウォーカー数が増大すると系統的に精度が向上して、励起状態の full-CI 解が得られる。

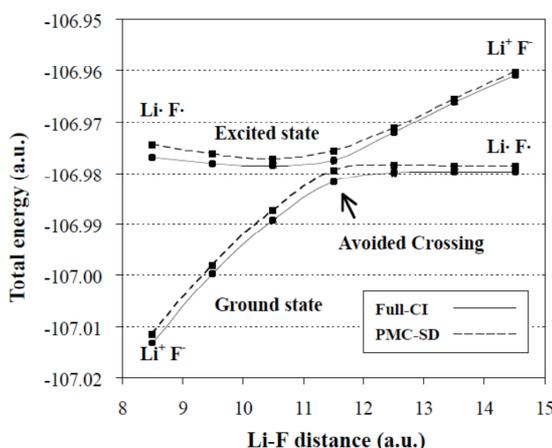


図 2. LiF 分子の解離ポテンシャルエネルギー曲線

図2には、PMC-SD 法を LiF 分子の解離ポテンシャルエネルギーの計算に応用した結果を示す。基底関数には DZP+diffuse を使用した。LiF の基底状態の平衡核間距離付近では強いイオン性 (Li⁺F⁻) を持つが、Li-F 距離が大きくなると avoided crossing 点を通過して Li 原子と F 原子 (Li· F·) に解離する。(Li⁺F⁻) 状態と (Li· F·) 状態の二つの電子配置が avoided crossing 点付近では強く混ざるため、計算が難しい系として知られている。例えば、CASPT2 法を適用すると、参照する CASSCF の活性空間を十分に大きくとらなければ、基底状態と励起状態のエネルギー曲線が交差してしまう。F 原子と Li 原子の 1s 軌道

を除いた full-CI 次元は約 7700 万であるが、PMC-SD 計算では、遥かに少ない 500 万個のウォーカーを基底状態と励起状態に用いた。しかし図 2 に示すように、PMC-SD 法は基底状態と励起状態の full-CI エネルギーを最大でも 2mH の誤差で再現し、avoided crossing 点も正確に記述する。Xeon X5365 processor を使用した計算時間は、full-CI 計算は 1648 分もかかるのに対して、PMC-SD 法ではわずか 347 分で計算は終了する。また、計算に必要なメモリ量は、PMC-SD 法は full-CI 法より遥かに少ない。これらの PMC-SD 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 法より優位性が格段に大きくなる。現在、PMC-SD 法を大きな分子に適用できる汎用プログラムの作成と高速並列計算のアルゴリズムの開発を引き続き行っている。

(3) ナノ複合電子系の構造、反応、機能:

高周期元素の新規な結合を骨格にもつ分子、金属内包フラーレン、カーボンナノチューブ、ナノケーブル、ナノワイヤー、ナノナノグラフェン等の多数のナノ複合電子系を取り上げて、構造、反応、機能化を理論・計算あるいは実験との密な共同研究によって明らかにした。平成 19 年度は、大きな置換基で立体保護されたスズ-スズ多重結合化合物および鉛-鉛多重結合化合物の溶液中と結晶中の構造特性 (*Organometallics* **2007**, *26*, 469; *Organometallics* **2007**, *26*, 3627)、ケイ素-ケイ素三重結合とアセチレンから生成する安定なジシラベンゼン (*JACS* **2007**, *129*, 7766)、スズ-スズ二重結合と H₂ の付加体の様々な異性体 (*JACS* **2007**, *129*, 16197)、金属内包フラーレンの La₂@C₈₀ のシリル化による内包金属の二次元ホッピング運動 (*Chem. Commun.* **2007**, 2680)、Sc₂C₂ を内包した C₈₀ フラーレンの新規な構造と化学修飾 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5562)、ナフタレンのカーボンナノチューブ表面への吸着の選択性へのホールドーピング効果 (*Comput. Mater. Sci.* **2007**, *40*, 354)、(ZnO)_n クラスターの構造と成長プロセス (*JPCC* **2007**, *111*, 4956)、ZnO ナノチューブの構造と安定性 (*Nanotech.* **2007**, *18*, 345706)、AlN ナノワイヤーとカーボンあるいは BN ナノチューブからなるナノケーブルの構造と電子特性 (*JPCC*, **2007**, *111*, 18533)、外部修飾による金属性カーボンナノチューブと半導体カーボンナノチューブの分離 (*Small*, **2007**, *3*, 1566) 等を、平成 20 年度は、金属内包フラーレンの化学修飾による内包金属の運動制御 (*JACS*, **2008**, *130*, 983; *JACS*, **2008**, *130*, 1171)、孤立 5 員環則を満足しない金属内包フラーレンの構造と反応性および化学修飾による機能化 (*JACS*, **2008**, *130*, 9129; *JPCA*, **2008**, *112*, 1294; *JPCA*, **2008**, *112*, 7627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8642)、実験で決定された内包金属の位置や NMR の検証 (*JACS*,

2008, *130*, 12840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7905)、常磁性金属内包フラーレンのラジカルカップリング反応 (*JACS*, **2008**, *130*, 16224)、化学修飾による金属性カーボンナノチューブの選択的分離 (*Carbon*, **2008**, *46*, 1563; *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4189)、カーボンナノチューブへのカチオンやドナー分子の選択的吸着とサイズ効果 (*Comput. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 886; *Small*, **2009**, *5*, 244)、炭素および BN ナノグラフェンの端構造に由来する電子特性とバンドギャップ制御 (*JPCC*, **2008**, *112*, 12677)、(ZnO)_n クラスターのかご構造とチューブ構造 (*JCP*, **2008**, *128*, 144710) 等を、平成 21 年度は、かさ高い置換基で立体保護されたケイ素-ケイ素三重結合の特異な反応 (*Organometallics* **2009**, *28*, 2658; *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 603)、カルベンのケイ素-ケイ素二重結合への付加反応機構 (*JPCA* **2009**, *113*, 3673; *JPCA* **2009**, *113*, 9583)、新規なガリウム-ガリウム結合の生成 (*Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5263)、ゲルマニウムやスズの二価種による H₂ や NH₃ の活性化 (*JACS* **2009**, *131*, 16272)、5 配位ケイ素間の初めての安定な結合 (*Nature Chem.* **2010**, *2*, 112)、鉛を骨格に含む芳香族化合物 (*Science*, **2010**, *328*, 339)、穴構造をもつ C₆₀ へのメタンの貯蔵 (*JACS* **2009**, *131*, 6338)、金属内包フラーレンの異法的磁気挙動 (*JACS* **2009**, *131*, 9349)、化学修飾によるフラーレン内部での金属の位置と回転の制御 (*JACS* **2009**, *131*, 12066; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9486; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 594; *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 92)、電子供与性分子の吸着によるカーボンナノチューブの選択的還元 (*Small* **2009**, *5*, 244)、ナノグラフェンの特異なスピンの効果と欠陥構造および酸化体の反応機構 (*JACS* **2009**, *131*, 9663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3200; *JPCC* **2010**, *114*, 832) 等を理論計算で明らかにして実験と共同して解明した。

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 98 件)

- ① Yamada, T.; Akasaka, T.; Nagase, S. Endohedral Metal Atoms in Pristine and Functionalized Fullerene Cages, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 92-102. 査読有
- ② Kano, N.; Miyake, H.; Sasaki, K.; Kawashima, K.; Mizorigi, N.; Nagase, S. Dianionic Species with a Bond Consisting of Two Pentacoordinated Silicon Atoms, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 112-116. 査読有
- ③ Saito, M.; Sakaguchi, M.; Tajima, T.; Ishimura, K.; Nagase, S.; Hada, M. Dilithioplumbolite: A Lead-Bearing

Aromatic Cyclopentadienyl Analog,
Science, **2010**, 328, 339-342. 査読有

[学会発表] (計 30 件)

- ① Nagase, S. Structures and Reactions of Endohedral Metallofullerenes, The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson (Malaysia), December 23, 2009 (Plenary lecture).
- ② Nagase, S. The Important Interplay between Theoretical Calculations and Experiment, The 8th International Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney (Australia), September 19, 2008 (Plenary lecture).
- ③ Nagase, S. Interesting Bonding and Structures in Large Molecules, XIIth International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), Kyoto (Japan), May 26, 2006 (Plenary lecture).

[図書] (計 6 件)

- ① Feng, L.; Akasaka, T.; Nagase, S. Endohedrals, in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Guldi D. M.; Martin N. Eds., Wiley-VCH, **2010**, pp. 455-490.
- ② Slanina, Z.; Uhlik, F.; Lee, S. -J.; Nagase, S.; Akasaka, T. Carbon Nanostructures: Calculations of their Energetics, Thermodynamics and Stability, in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Guldi D. M.; Martin N. Eds., Wiley-VCH, **2010**, pp. 491-523.
- ③ Lu, X.; Akasaka, T.; Nagase, S. Rare Earth Metals Trapped inside Fullerenes-Endohedral Metallofullerenes, in *Rare Earth Coordination Chemistry-Fundamentals and Applications*, Huang, C. H. Ed., John Wiley&Sons, Singapore, **2010**, pp. 269-304.
- ④ Slanina, Z.; Kobayashi, K.; Nagase, S. Isomeric Fullerenes and Endofullerenes: Stability Computations on Promising Nanoscience Agents, in *Handbook on Theoretical Computational Nanotechnology*, Rieth, M.; Schommers, W. Eds., American Scientific Publishers, **2007**, Vol.8, pp. 457-505.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永瀬 茂 (NAGASE SHIGERU)
分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・教授
研究者番号：30134901

(2) 研究分担者

大塚 勇起 (OHTSUKA YUHKI)
分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・助教
研究者番号：70397587
石村 和也 (ISHIMURA KAZUYA)
分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・技術職員
(H18→H19)
研究者番号：80390681