

凝縮化学系における協同性の分子理論

¹京大院工, ²京大福井謙一記念研究センター

○佐藤 啓文^{1,2}

【序】物質は分子の集団・集合体であり、その性質は構成要素である分子に由来する。しかし、個々の分子を取り出して調べるだけではわかり得ないことも多い。巨視的性質と微視的性質の関係は、創発、非線形という言葉に象徴されるように一般に複雑である。分子集団に内在する無数の自由度を分類・整理し、分子科学の言葉で協同性をいかに表現できるか。全ての自由度に関する考慮が求められる一方で、網羅できないことの方がむしろ普通であり、また実際には網羅的な描写は本質ではない。多原子分子から構成される凝縮系を主な対象としておこなってきた、我々の最近の研究活動から紹介する。

【溶液の分子理論】溶液は化学研究における普遍的な対象であり、分子集団に対する統計力学的な観点が欠かせない。我々は RISM 法を量子化学計算と組み合わせたハイブリッド法 (RISM-SCF-SEDD 法, RISM-SCF-cSED 法) に基づき、溶液中分子の様々な化学過程の第一原理的な理解に取り組んできた。最近では、NMR 遮蔽定数の計算法の開発[1]や、実験研究者と協力することで溶液内分子の光過程や化学反応の詳細を明らかにしている[2]。

【自己集合の分子理論】分子が自律的に集合して秩序高い構造が形成される過程を自己集合と呼ぶ。秩序形成の駆動力は、分散力などの比較的弱いとされる相互作用が駆動力になったり、大きな電荷を持つ金属錯体ユニットがクーロン反撥に抗して集合するなど決して単純ではない。機構の解明には溶媒をも含めた体系に対する総合的な観点が必要なだけでなく[3]、複雑なネットワークをなす形成経路と、その上での遷移を理解するための分子理論が必要となる[4]。

【抽出・抽象化を企図する分子理論】「化学研究における理論のみとおしをたてるためには、むしろ粗い近似を採用した方が都合がよいことさえある (福井謙一著「量子化学)」」多くのデータに裏打ちされることで対象の理解が深まることは疑いない。同時に、無数の自由度の中から見るべき要素を抽出してくるアプローチも、分子系を見極める上で必須であると考ええる。単に計算時間の節約という意図ではない、恣意性を排した対象の抽象化を企図することが、要素還元的アプローチと補完しあい、物質世界の普遍性を探究する上で重要と考える[5]。

【参考文献】

- [1] K. Imamura, T. Yamazaki, D. Yokogawa, M. Higashi, and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **152**, 194102(2020); K. Imamura, M. Higashi, Y. Kobayashi, H. Kageyama, and H. Sato, *J. Phys. Chem. B*, **126**,3090 (2022); K. Imamura, D. Yokogawa, M. Higashi, and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **157**, 204105 (2022).
- [2] S. Suzuki, S. A. Govind, K. Imamura, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, H. Higashi and H. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **826**, 140641 (2023); S. Suzuki, K. Imamura, K. Fujii, Y. Kimura, Y. Matano, M. Higashi, and H. Sato, *J. Mol. Liq.*, **382**, 121934 (2023).
- [3] Y. Yoshida, S. Iuchi, and H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 866-877 (2021).
- [4] Y. Matsumura, S. Iuchi, S. Hiraoka, and H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 7383-7386 (2018); S. Takahashi, S. Iuchi, S. Hiraoka, H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 14659 (2023); S. Takahashi, H. Sato, S. Hiraoka, *Chem.* in press (2023).
- [5] K. Nakatani and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **158**, 211104 (2023); K. Nakatani and H. Sato, *Chem. Lett.*, **52**, 254 (2023); K. Nakatani, M. Higashi, and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **157**, 014112 (2022); K. Nakatani, M. Higashi, R. Fukuda, and H. Sato, *J. Comp. Chem.*, **42**, 1662 (2021).