

凝縮系の化学過程の分子理論

(京都大学工学研究科・福井謙一記念研究センター) 佐藤 啓文

hirofumi@moleng.kyoto-u.ac.jp

化学の対象は、無数の分子が混在し、揺らぎ、時に結合の組み替えを起こす非常に複雑な系であり、空間的にも時間的にも幅広いスケールの多種多様なイベントから構成されている。事象を理解するためには、その本質に即した適切な観点でもってアプローチすることが極めて肝要である。

溶液などの凝縮系を理解するために我々は RISM や 3D-RISM などの液体の積分方程式理論 (IET) と量子化学計算を融合させた種々の方法を開発してきた。その中でも RISM-SCF-SEED/cSED 法は GAMESS プログラムパッケージで公開されている¹。液体の研究には分子動力学法が広く用いられているが、IET も長い歴史を持つ。この方法では配置空間における統計集団を分子分布関数に関する理論に基づいて「解析的に」得ることができ、系の数理的構造の見通しがよくなるだけでなく、通常計算コストも低い。本講演では凝縮相における様々な化学現象を対象とした理論的・計算的手法の開発と応用に関する最近の進展を紹介する^{2,3}。

また自己集合に関する理論的アプローチについても紹介する。自己集合は高い対称性や秩序を持つ構造が自発的に形成される現象である。しばしば最終生成物のみが注目されがちだが、その過程には数多くの中間体が存在して複雑なネットワークを形成しており、その構成原理やダイナミクスの解明は物理化学的にも大変興味深い。東京大学の平岡らが開発した QASAP は NMR の経時変化を追跡することで過程の詳細を実験的に明らかにできる。これを補完する計算手法が NASAP であり、分子レベルのより詳細な情報を提供する。我々は様々な自己集合系へこれらの手法を展開し、現象の背景を明らかにしてきた⁴。さらに、カゴ状 Pd 二核錯体の形成に関して粗視化解析を提案し、過程に沿った構成単位間の相互作用を抽出し、その機構を明らかにしている⁵。

1. K. Imamura, D. Yokogawa, and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **160**, 050901 (2024).
K. Imamura, D. Yokogawa, M. Higashi, and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **157**, 204105 (2022).
2. K. Imamura, D. Yokogawa, H. Sato, *J. Phys. Chem. Lett.* **15**, 7473 (2024).
3. Y. Takabayashi, D. Yokogawa, H. Sato, in preparation.
4. S. Takahashi, S. Iuchi, S. Hiraoka, and H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 14659 (2023).
S. Takahashi, T. Abe, H. Sato, and S. Hiraoka, *Chem.*, **9**, 2971 (2023).
5. Y. Ichikawa, K. Sugiyama, M. Higashi, S. Hiraoka, and H. Sato, *Chem. Lett.*, **53**, upae099 (2024).
Y. Ichikawa, *et al.*, in preparation.