

課題名 (タイトル) :

分子論的アプローチに基づいた分子性結晶における誘電物性の理論研究

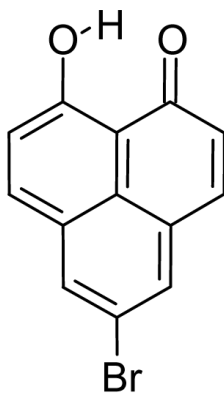
利用者氏名 : ○大滝 大樹

所属 : 杉田理論分子科学研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

水素結合は有機結晶中においてその物性に重要な役割を果たす。同位体効果もその一つである。分子内に O-H...O 型の水素結合を有する 5-ブromo-9-ヒドロキシフェナレノン (BHP; 図) はその一例であり、重水素置換体では常誘電-反強誘電相転移を起こすが、水素体では起こさないことが知られている。申請者はこれまでにフラグメント分子軌道法(FMO)法を用いた分子間相互作用の解析法を提案し、BHP において C-H...O 型の分子間水素結合の存在を新たに示し、この弱い相互作用を介した誘起双極子モーメントが分子間の相対的プロトン配置に顕著に依存することを示した。さらに、これらの効果

および水素の量子効果を取り入れたモンテカルロ法を開発し、実験で得られている相図を再現することに成功した。本研究ではさらに知見を深めるために、従来の研究に比べて何が相図の再現に大きく寄与したかを明らかにするための計算を行った。



2. 具体的な利用内容、計算方法

量子化学計算プログラム GAMESS を用いて FMO 法による計算を行った。その結果を自作のプログラムに取り込み、複数の条件で量子モンテカルロ計算を行った。

3. 結果

申請者の方法は、先行研究に用いられた同位体効果の解析と比べて、(a)量子化学計算を用いた双極子モーメントの定量的な扱い、(b)C-H...O 水素結合による双極子モーメントの誘起効果、(c)双極子

モーメントの長距離相互作用などをあらわに取り入れている。本研究の計算で(b)(c)を切り分けて計算することにより、長距離相互作用を取り込むことが、相図の曲線の曲率の再現に最も寄与していることが明らかになった。

4. 今後の計画・展望

水素結合を活用した物質開発は近年盛んに行われている。本手法を他の水素結合性物質に適用しその汎用性および有用性を示す。さらに、分子動力学シミュレーションなどを導入し別の観点からも調べることで、水素結合性物質の物性解明を目指す。

平成 25 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

大滝大樹、安藤耕司、「プロトン移動性分子結晶 5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノンの誘電相転移における同位体効果の理論的解析」、第 22 回有機結晶シンポジウム、2013 年 11 月、北海道大学

【その他】

ポスター発表

- ・ Takao Tsumuraya, Hitoshi Seo, Hiroki Otaki, Reizo Kato, and Tsuyoshi Miyazaki, “First-Principles Study of the Structural and Electronic Properties of κ -H₃ (Cat-EDT-TTF)₂ and κ -H₃ (Cat-EDT-ST)₂”, The 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets (ISCOM2013), Jul., 2013, Montreal, Canada
- ・ 大滝大樹、安藤耕司、「量子モンテカルロ法による水素結合性分子結晶の誘電物性における同位体効果の解析」、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、2013 年 9 月、京都
- ・ Hiroki Otaki, Koji Ando, “Dipole Induction and Isotope Effect on Dielectric Phase Transition in Hydrogen-Bonded Molecular Crystal”, 9th European Conference on Computational Chemistry (EUCC9), Sep. 2013, Sopron, Hungary