

課題名 (タイトル) :

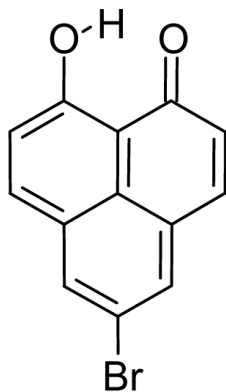
## 分子論的アプローチに基づいた分子性結晶における誘電物性の理論研究

利用者氏名 : 大滝 大樹

所属 : 和光研究所 基幹研究所 加藤分子物性研究室

## 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

水素結合性物質は、重水素置換により大きな同位体効果が見られるのが特徴である。我々はこれまでに、5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノン (BHP; 図) を対象に研究を行ってきた。フラグメント分子軌道(FMO)法と呼ばれる量子化学計算による分子間相互作用の解析から、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用と C-H $\cdots$ O 型の分子間水素結合が分子の双極子モーメントを誘起すること、その誘起効果が水素の相対的な位置に対して大きく変動することを明らかにした。さらに、FMO 法の結果を用いることで双極子の誘起効果を効率的に取り込んだモンテカルロ法を開発し誘電相転移を議論してきた。本手法では量子化学計算の計算レベルという自由度があり、計算レベル依存性を調べておくことは本手法を他の物質に適用する際の指針として重要である。また、同位体効果を議論するために本手法の量子モンテカルロ法への拡張を行った。



## 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 を用いて約 10 種の計算レベルで FMO 法による計算を行った。その結果をパラメータとしてモンテカルロシミュレーションを行い、誘電相転移の転移温度を調べ、実験結果と比較した。同位体効果については上記で得られたパラメータを用い、量子モンテカルロシミュレーションを行った。

## 3. 結果

計算レベル依存性については、量子化学計算のレ

ベルが高いほどモンテカルロ計算で得られる転移温度が実験値に近づくという傾向が得られた。これは通常の量子化学計算同様、本手法においても計算レベルが高いほどより正確な結果が得られることを示唆している。量子モンテカルロシミュレーションでは、実験結果で得られている相図 (転移温度-水素/重水素混合比) と比較した結果、同様の曲率で相図を再現できていることが分かった。これは平均場理論では説明できない結果であり、我々が提案した手法・モデルの妥当性を示している。

## 4. 今後の計画・展望

本手法を他の水素結合性物質に適用し、本手法の有効性を確かめる。また、分子動力学シミュレーションなど他の方法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 24 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

大滝大樹, “Theoretical Study on Dielectric Properties of Hydrogen-Bonded Molecular Crystal”, 京都大学博士論文, 2013 年 3 月

【国際会議、学会などでの口頭発表】

大滝大樹, 「有機分子結晶における双極子モーメントの増幅効果とその誘電物性への影響」、理研セミナー、2012 年 5 月、理化学研究所（和光）

【その他】

ポスター発表

- ・ Hiroki Otaki, Koji Ando, “Computational Analysis of Dipole Moment Enhancement in Hydrogen-Bonded Molecular Crystal 5-Bromo-9-hydroxyphenalenone”, International School & Symposium on Molecular Materials & Devices, Sep. 2012, Durham, UK
- ・ Hiroki Otaki, Koji Ando, “Dielectric Phase Transition and Isotope Effect in Hydrogen-Bonded Molecular Crystal: A Quantum Monte Carlo Study”, The 3rd AICS International Symposium, Feb. 2013, Kobe, Japan
- ・ 大滝大樹、安藤耕司, 「量子モンテカルロ法を用いた水素結合性分子結晶における誘電相転移と同位体効果の研究」、新学術領域研究「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 9 回公開シンポジウム、2013 年 3 月、神戸