

プロトン移動性分子結晶 5-ブromo-9-ヒドロキシフェナレノンにおける

誘電物性の理論的研究

(京大院・理) ○大滝大樹, 安藤耕司

プロトン移動性分子結晶は、重水素置換により秩序相の発現や転移温度の飛躍的な上昇が見られ、量子力学的なプロトン移動がマクロな物性として現れる。9-ヒドロキシフェナレノンは分子内に水素結合を有するゼロ次元水素結合系であり、5位の炭素原子への付加物 (Br, I, メチル基) の違いが、同位体効果の有無に影響を及ぼすことが分かっている[1]。5-ブromo-9-ヒドロキシフェナレノン(BHP, 図 1) は、分子内水素結合部の重水素化により約 37 K で秩序相 (反強誘電相) が発現する。分子単量体の双極子モーメントを計算すると、その値は転移温度を説明できるほど小さくなく、結晶中の分子間相互作用が BHP の誘電物性に大きく寄与することが示唆される。そこで我々は系の分子間相互作用に注目して研究を行った。

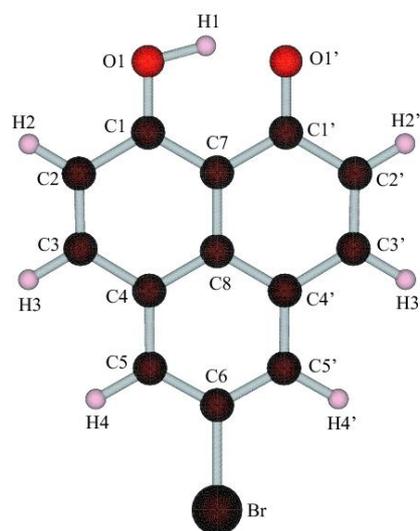


図 1 : BHP の分子構造

まず、分子密度による違いを調べるため、密度の異なる仮想的な結晶を用意し、平面波基底の密度汎関数法を用いて1分子あたりの双極子モーメントを計算した。本来 BHP は反強誘電性を示すが、その配置では算出される分極が 0 になってしまうため、計算では敢えて強誘電的になるように水素を配置した (図 2)。計算の結果、結晶中の双極子モーメントは単量体のものと比較して約 1.7 倍に増大し得ることが分かった。また、双極子モーメントの値は密度によっても大きく異なることが分かった。

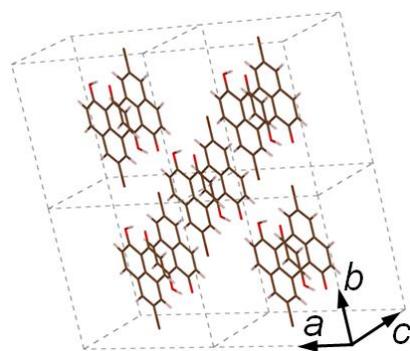


図 2 : BHP の結晶構造

次に、大きく影響を及ぼす分子がどの位置にあるかを調べるために、相対位置で近接分子を分類し、Fragment Molecular Orbital (FMO)法を用いて、分子内水素結合部の水素の配置を変えながら双極子モーメントの変化を計算した。その結果、BHP 分子は主に 3 方向から力を受け、双極子モーメントの値は水素の配置に応じて各々±20%以上変動した (図 3)。構造データおよび電子密度解析から、1 方向は π - π 相互作用、残り 2 方向は分子間水素結合が存在し、これらの分子間相互作用により双極子モーメントが誘起されることが分かった。

以上の結果に基づき、我々は周囲の分子による双極子の誘起効果を効率的に取り込んだ新しいモンテカルロ法を開発した。本手法では、モンテカルロステップ毎に周囲の双極子の向きを判定し、それに応じて上記の FMO 計算で得られた増減率を適用して双極子モーメント

の値の補正を行う。この手法を用いた計算の結果、実験と同じオーダーの温度で常誘電(PE)-反強誘電(AFE)型の相転移が起きることを確認した(図4)。BHPでは分子間水素結合などの分子間相互作用がその誘電物性に大きく寄与すると結論づけられる[2]。

BHPにおいては重水素置換により相転移が観測されるが、5-メチル-9-ヒドロキシフェナレノン(MeHP)では水素体、重水素体に関わらず相転移が観測されている。現在、分子間相互作用がプロトン移動の障壁に及ぼす影響を解析中であり、当日は障壁高さとBHPおよびMeHPにおける同位体効果の有無との関連性についても述べる予定である。

【謝辞】

本研究は京都大学グローバル COE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の助成を受けています。

【参考文献】

- [1] T. Mochida et al., *J. Chem. Phys.*, **101**, 7971 (1994).
- [2] H. Otaki and K. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10719 (2011).

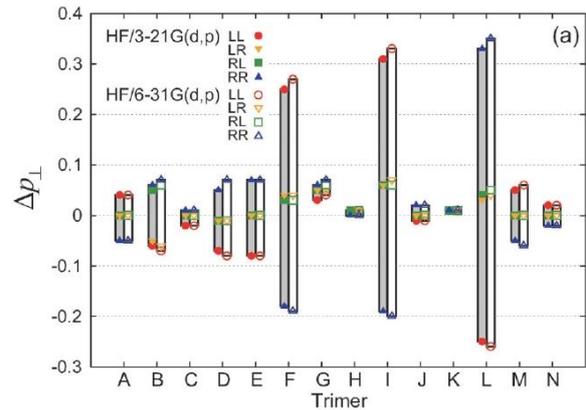


図3: FMO 計算により算出された双極子モーメントの増減率

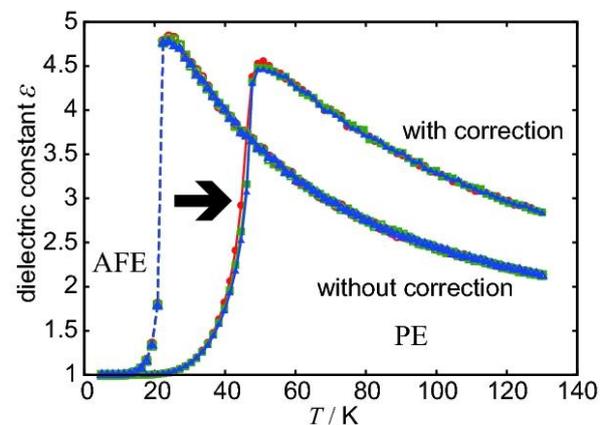


図4: モンテカルロ計算の結果