

同位体効果の解析

(理研¹, 京大院・理²) ○大滝大樹¹, 安藤耕司²

Quantum Monte Carlo Study of Isotope Effect on Dielectric Phase Transition in Hydrogen-Bonded Molecular Crystal

(RIKEN¹, Graduate School of Science, Kyoto University²)○Hiroki Otaki¹, Koji Ando²

【序】

近年、環境調和を目的として有機材料・有機デバイスの開発が活発に行われている。誘電体もその一つであり、強誘電性の発現の鍵として注目されているのが π 電子を有する水素結合系である[1]。水素結合性物質は、水素-重水素置換により秩序相への転移温度が倍近く上昇するなど大きな同位体効果が見られるのが特徴である。

5-ブromo-9-ヒドロキシフェナレノン(BHP; 図1)は分子内にO-H...O型の水素結合を有し、分子内水素移動により双極子モーメントのO...O方向の成分が反転する。この物質は水素体では相転移を起こさないが、重水素置換により約37Kで双極子モーメントが秩序化し反強誘電相に転移する[2]。我々はこれまでに、フラグメント分子軌道

(FMO)法による分子間相互作用の解析から、 π - π 相互作用とC-H...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、それらが重水素体の転移温度に決定的な寄与をすることを明らかにしている[3, 4]。しかし、これまでには水素の量子効果を取り入れておらず、水素結合性分子結晶の特徴を捉えるには不十分であった。本研究では、水素のトンネル効果を導入して上記のモンテカルロ法を量子モンテカルロ法へ拡張した。BHPに適用して計算を行い、実験値と比較することで我々の手法が同位体効果を適切に記述できることを示す。

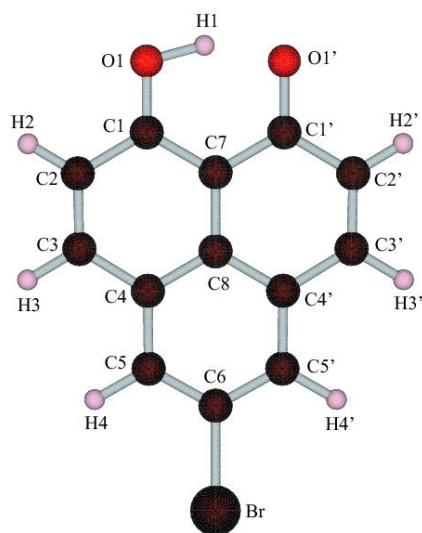


図 1 : BHP の分子構造

【方法】

系を記述するハミルトニアンは次の式で与えられる。

$$\mathcal{H} = - \sum_{j=1}^N \Omega_j \sigma_j^1 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j < k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left[\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_k - \frac{3(\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right]$$

ここで第二項は結晶中の各分子間の双極子-双極子相互作用であり、 \mathbf{p}_j はサイト j の分子の双極子モーメント、 \mathbf{r}_{jk} はサイト j, k 間の位置ベクトル、 r_{jk} はサイト j, k 間の距離、 ϵ_0 は真空の誘電率である。第一項は横磁場 Ising モデルを参考に、各サイトの水素の量子効果を表すために取り入れた項である。 σ_j^1 はパウリ行列の x 成分、 Ω_j はトンネル周波数を表す。この量子ハミルトニアンを Suzuki-Trotter 分解を用いて古典系のハミルトニアンに変換して、モンテカルロ法を実行する。双極子モーメントの値および周囲の分子による誘起効果（双極子モーメントの増減率）は量子化学計算で求めたものを使用し、 Ω_j は実験値を用いた。

【結果】

水素体と重水素体の混合比を変えた系を想定し、実効的な Ω の値を幾つか用いてモンテカルロシミュレーションを行った。図 2 に本手法による結果（図中 QMC）と平均場理論による結果（図中 MFT）を実験で得られている相図で比較したものを示す。本手法でも平均場理論でも、重水素体 ($x_H=0$) から水素体の割合を増やしていくと転移温度が低下し、水素体 ($x_H=1$) では相転移が起きないという実験結果と同じ傾向が見られた。しかし曲線の曲率に注目すると、平均場理論の結果は実験結果から大きく離れるのに対し、本手法で得られた結果は実験で得られた相図の曲線と近いことが分かる。これは、(重)水素の配置に起因する双極子の秩序化の効果と、水素の量子性（トンネル効果）により秩序化を避ける効果の競合を、本手法が適切に記述できていることを示している[5]。

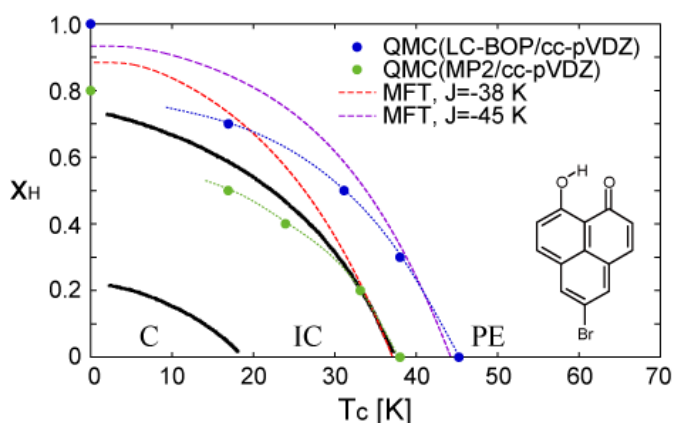


図 2：量子モンテカルロ計算(QMC)，平均場理論(MFT)，実験により得られた相図(黒実線)。横軸は転移温度，縦軸は結晶中の水素体の割合を示す。

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nat. Mater.*, **7**, 357 (2008).
- [2] T. Mochida et al., *J. Chem. Phys.*, **101**, 7971 (1994).
- [3] H. Otaki and K. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10719 (2011).
- [4] H. Otaki and K. Ando, *Int. J. Quantum Chem.*, **113**, 386 (2013).
- [5] H. Otaki and K. Ando, *submitted*.