

## 経路積分分子動力学法を用いた四角酸結晶における 相転移温度の理論的解析

<sup>1</sup>横浜市大院・生命ナノ, <sup>2</sup>横浜市大DSセンター

○市川敦規<sup>1</sup>, 大場優生<sup>1</sup>, 立川仁典<sup>1,2</sup>

### Theoretical analysis for phase transition temperature in squaric acid crystals using path integral molecular dynamics method

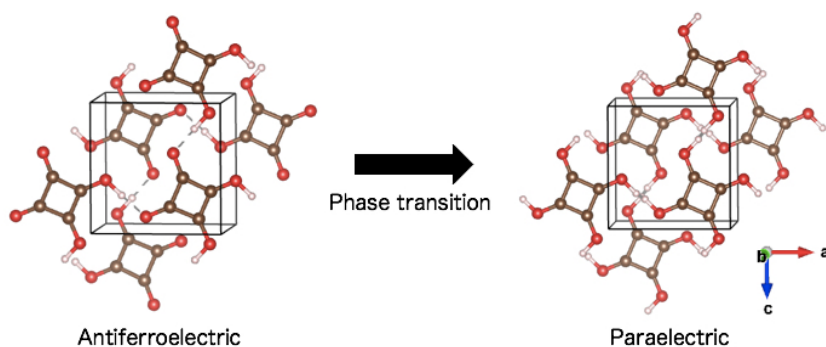
○Atsuki Ichikawa<sup>1</sup>, Yuki Oba<sup>1</sup>, Masanori Tachikawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

<sup>2</sup> Data Science Center, Yokohama City University, Japan

**【Abstract】** Squaric acid ( $C_4H_2O_4$ ) crystals (H-SQ) exhibit phase transition from antiferroelectric phase to paraelectric one in accordance with temperature. These properties are closely related to the position of proton in hydrogen bonds. Furthermore, the phase transition temperature ( $T_c$ ) of deuterated squaric acid ( $C_4D_2O_4$ ) crystals (D-SQ) are about 150 K higher than  $T_c$  of H-SQ. Although the H/D isotope effect for  $T_c$  is significant, the mechanism of isotope effect is still unclear because of the difficulty of observing proton behavior experimentally. Since theoretical simulation can reveal the origin of isotope effect with the computational model which covers various conformations with low computational costs, thus, we have constructed crystal models using the density functional tight binding (DFTB) method in order to analyze the mechanism. As a result, we found that the DFTB method with matsci parameter set and SCC dispersion play important roles in reproducing antiferroelectricity of H-SQ.

**【序】** 四角酸 ( $C_4H_2O_4$ ) 結晶 (H-SQ) は常温で有機強誘電体であるが、温度上昇により反強誘電体から常誘電体へと相転移する[1]。Fig. 1 に示すように、H-SQ の二次元水素結合ネットワーク中の水素原子は、片方の酸素原子に結合した



**Fig. 1.** Simplified schematic of phase transition from antiferroelectric to paraelectric of squaric acid crystals (H-SQ).

構造から相転移に伴って2つの酸素原子の中央に位置した構造に変化することが、中性子回折の実験から見出されている。この時、格子定数及び結晶の対称性も変化する。また結晶を構成する水素を重水素に置換したD-SQでは相転移温度( $T_c$ )が約150 Kも上昇することが報告されている(H-SQ: 373 K, D-SQ: 520 K) [2]。しかしながら実験では直接水素原子の振る舞いを解析することが困難であるため、この $T_c$ に対するH/D同位体効果のメカニズムは詳細には明らかになっておらず、理論計算を用いた解析が望まれる。そこで我々は、理論計算を用いてH-SQの相転移とその同位体効果に対するメカニズムを明らかにすることを本研究の目的とした。H-SQは水素結

合を含む系であるため、温度効果及び原子核の量子効果を考慮できる経路積分分子動力学 (PIMD) 法に着目した。このシミュレーションでは O-H 結合の解離の記述と、非常に多くの計算に対応できる電子状態計算手法の適用が重要になると考えられる。そこで我々はまず、結晶などの大規模系に広く用いられる密度汎関数強束縛理論 (DFTB) [3, 4]を用いたモデルの構築の検討を行った。

**【方法】**はじめに、格子定数最適化および計算条件の検討を実験値と比較することで行った。反強誘電体と常誘電体の初期構造には、それぞれ 298 K と 394 K で中性子回折法から得られた結晶構造[5, 6]を用いた。パラメータセットの検討には matsci, mio, pbc, 3ob の 4 種類を用いた。また電子状態計算における SCC および dispersion の必要性の検討も行った。

**【結果・考察】** Table 1 に反強誘電体の構造をもつ H-SQ に対して最適化された格子定数とその実験値を示した。まず SCC および dispersion に着目すると、(b)SCC あり・dispersion なしの場合を除き、実験値と比べ  $b$  軸 (分子間層の方向) の値を過大評価した。特に(d)SCC なし・dispersion なしの結果においては、実験値との誤差が 1 Å 以上になってしまうことが分かった。よって(b) SCC あり・dispersion なしが最適であると考えられる。またパラメータセットにおいては、matsci が実験値に最も近い格子定数を与えた。常誘電体の結果を混じえた詳しい議論については当日発表する。

**Table 1.** Optimized lattice constants of H-SQ with each method: (a) with SCC and with dispersion, (b) with SCC and without dispersion, (c) without SCC and with dispersion, (d) without SCC and without dispersion, and each parameter sets: matsci, mio, pbc, 3ob. Experimental value is also shown.

	(a, b, c) (Å)			
	(a)	(b)	(c)	(d)
matsci	(6.312, 5.540, 6.342)	(6.288, 5.272, 6.244)	(6.343, 5.719, 6.349)	(6.276, 6.448, 6.273)
mio	(6.329, 5.436, 6.362)	(6.349, 5.026, 6.271)	(6.341, 5.601, 6.341)	(6.309, 5.688, 6.316)
pbc	(6.278, 5.440, 6.318)	(6.305, 5.050, 6.222)	(6.314, 5.612, 6.321)	(6.292, 5.755, 6.288)
3ob	(6.303, 5.449, 6.349)	(6.313, 5.231, 6.281)	(6.373, 5.641, 6.383)	(6.373, 6.396, 6.379)
Exptl.	(6.143, 5.286, 6.148)			

## 【参考文献】

- [1] E. J. Samuelsen and D. Semmingsen, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1275 (1977).
- [2] G. A. Samara and D. Semmingsen, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1401 (1979).
- [3] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert and R. Kaschner, *Phys. Rev. B*, **51**, 12947 (1995).
- [4] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **58**, 7260 (1998).
- [5] D. Semmingsen, F. J. Hollander and T. F. Koetzle, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4405 (1977).
- [6] F. J. Hollander, D. Semmingsen and T. F. Koetzle, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4825 (1977).