

## 分子物性に対する高圧力の効果と分子の圧力応答に対する量子化学計算

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点

○福田 良一

**High pressure effect on the molecular properties and molecular piezoresponse studied by quantum chemical method**

○Ryoichi Fukuda

*Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University*

**【Abstract】** Pressure may change properties of materials. Piezoelectric effect – polarization induced by pressure – is a typical example. Piezo-response of molecular materials has been receiving increasing attention. For a rational design of piezo-response molecules, we need to consider the deformation of molecules. Then we have to evaluate the variation of molecular properties induced by the pressure and the deformation consistently. Constructing reasonable and consistent models is still challenging. Here, we study the piezo-response of molecular properties using XP PCM (eXtreme Pressure Polarizable Continuum Model) that is an extension of the PCM for studying high-pressure effect within molecular quantum chemical models. We applied the XP PCM for the pressure-induced polarization of donor-acceptor substituted [6]helicene molecule. The polarization is induced by applying the pressure due to the enhancement of the intramolecular charge-transfer between -NH<sub>2</sub> and -NO<sub>2</sub> groups. The molecular deformation by high-pressure enhances the intramolecular charge-transfer. We found a mechanism of the piezoelectric effect caused by the variation of electronic structure induced by the molecular deformation.

**【序】** 物質に圧力をかけると、物性の変化が観測される。加圧により分極を誘起する圧電効果 (piezoelectric effect) は代表的な例である。圧電効果を示す材料として、酸化亜鉛 (ZnO) やポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene Difluoride: PVDF) に代表される無機・高分子材料が多数知られている。圧力に応答する分子性材料としては、分子性結晶の分子間相互作用を制御したり、圧力による分子変形を利用したりする手法が考えられており、分子設計が行われている[1–3]。合理的な分子設計や、圧力応答物性の理解と予測のためには、圧力による構造変化と、それによって誘起される物性値の変化を矛盾なくモデル化する手法が必要である。我々は、高圧力下の分子を量子化学的にモデル化する手法である XP PCM[4]を開発している。XP PCM は高圧力による分子構造の変化と[5]、高圧力下における分子物性を[5,6]分子系の量子化学計算法により計算する事が可能であり、分子物性の圧力応答の予測や圧力応答分子の設計に応用できると考えている。

**【方法】** XP PCM では、通常の PCM に加え、高圧力下で重要となる溶質の電子密度と連続体溶媒との間の Pauli 斥力( $V_{\text{rep}}$ )を考慮する。

$$G_{\text{er}} = \langle \Psi | H^0 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}(\Psi) \cdot \mathbf{V} + V_{\text{rep}} | \Psi \rangle + V_{\text{in}} \quad (1)$$

圧力は系の自由エネルギー( $G$ )の体積微分で表せるが、XP PCM では、系の体積変化を PCM のキャビティの体積変化( $\partial V_c$ )と関連づける。

$$p = -(\partial G / \partial V) = -(\partial G_{\text{er}} / \partial V_c) \quad (2)$$

PCM のキャビティは溶質分子を構成する原子の位置を中心とする重なった球体で構成され、球体の半径は各原子の van der Waals 半径に適切なスケール因子( $f$ )を掛けて決める。すると、PCM のキャビティ体積はスケール因子の連続関数( $v_c(f)$ )となり、式 (2)に基づき圧力効果を考慮できる。

Pauli repulsion 項は、キャビティの位置を含むため、高压下での分子構造の最適化はキャビティを固定して行い、得られた最適化構造の原子位置で改めてキャビティを構築し直し、構造最適化を繰り返す。高压下の分子物性は、通常のエネルギー微分法等により算出することができる。

ここでは、Donor-acceptor 置換した[6]helicene (Fig. 1) を取り上げる。Donor/acceptor として NH<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> を考える。Helicene は、高压に応答する適度な剛直性を有すると考えられる[2,3]。構造最適化に  $\omega$ B97XD/cc-pVDZ の密度汎関数法を用い、物性は  $\omega$ B97XD 及び PBE0 汎関数で評価した。

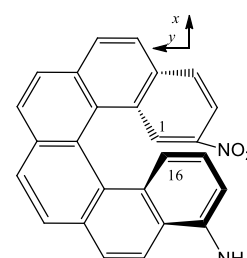


Fig. 1. Structure of D/A substituted [6]helicene

【結果・考察】 Table 1 に計算された圧力 (静水圧) ( $p$ )における、目的分子の双極子モーメントと分極率の等方成分を示す。また、C1-C16 距離と NH<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> の N-N 距離の圧力変化も示す。圧力をかけると、主に  $z$  軸方向に分子が圧縮された。一方で双極子モーメントや分極率は圧力をかける事で増大した。つまり加圧により分子はより分極し、誘電率も大きくなる事を示す。これは、D/A 置換基の距離 (N-N 距離) が加圧により縮まっている事と矛盾するように見える。確かに、双極子モーメントの  $\mu_z$  成分は加圧により小さくなった。しかし、双極子モーメントの主要な成分は  $\mu_x$  であり、 $\mu_x$  成分は加圧により増大している。これは、NH<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> 間の電荷移動による。D/A 置換基の距離が縮まる事により分子内の電荷移動が促進され、D (NH<sub>2</sub>)は、より大きな正電荷を、A (NO<sub>2</sub>)は負電荷を帯びることになる。結果 D- $\pi$ -A 構造が加圧により、より大きく分極する事になる。分極率テンソルの主成分も  $\alpha_{xx}$  と  $\alpha_{yy}$  であり、構造変化の方向と分極率の変化の方向が異なっている。このように圧力などの外部の力学的な刺激が分子構造を変化させ、その構造変化により誘起される電子状態の変化が物性に影響するメカニズムを見出した。

Table 1. Pressure ( $p$  in GPa) effect on C1-C16 and N-N distances ( $\text{\AA}$ ), dipole moment ( $\mu$  in D), and isotropic component of polarizability ( $\alpha$  in  $\text{\AA}^3$ ).

$p$ / GPa	C1-C16 / $\text{\AA}$	N-N / $\text{\AA}$	$\omega$ B97XD		PBE0	
			$\mu$ / D	$\alpha$ / $\text{\AA}^3$	$\mu$ / D	$\alpha$ / $\text{\AA}^3$
0.9	2.986	3.877	3.25	48.96	3.16	50.36
1.4	2.973	3.775	3.33	49.22	3.23	50.66
2.2	2.960	3.710	3.40	49.52	3.31	50.98
3.9	2.936	3.607	3.51	49.80	3.41	51.30
6.9	2.920	3.598	3.58	50.14	3.48	51.67
9.7	2.848	3.372	3.70	50.27	3.59	51.85
13.5	2.865	3.300	3.75	50.16	3.66	51.74

## 【参考文献】

- [1] K. A. Werling, G. R. Hutchison, D. S. Lambrecht, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1365 (2013).
- [2] X. Quan, C. W. Marvin, L. Seebald, G. R. Hutchison, *J. Phys. Chem. C* **117**, 16783 (2013).
- [3] O. Stetsovych, P. Mutombo, M. Švec, M. Šámal, J. Nejedlý, I. Čisarová, H. Vázquez, M. Moro-Lagares, J. Berger, J. Vacek, I. G. Stará, I. Starý, P. Jelínek, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 940 (2018).
- [4] R. Cammi, V. Verdolino, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **344**, 135 (2008).
- [5] R. Cammi, C. Cappelli, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Chem. C* **137**, 154112 (2012).
- [6] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 2063 (2015).