

(続紙 1)

京都大学	博士（理 学）	氏名	大滝 大樹
論文題目	Theoretical Study on Dielectric Properties of Hydrogen-Bonded Molecular Crystal （水素結合性分子結晶の誘電物性に関する理論的研究）		
（論文内容の要旨） 近年、環境調和を目的とした有機材料・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、強誘電性発現の鍵として水素結合が注目されている。 5-ブromo-9-ヒドロキシフェナレノン(BHP)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、O-H...O 部の水素を重水素化した物質（BDP）は、双極子モーメントが秩序化し反強誘電相へ転移する。本研究では、まず BDP の相転移現象に注目した。分子軌道法により算出された単量体の双極子モーメントの値は転移温度を説明できるほど大きくなく、結晶中の分子間相互作用がマクロな誘電物性に大きく寄与することが示唆される。そこで、結晶中における分子間相互作用とその誘電物性への影響を解明することを目的とした。 まず、平面波基底密度汎関数法による計算から、結晶中の分子の双極子モーメントは単量体のものに比べて約 1.7 倍に増幅され得ることが分かった。そこで、結晶中における分子の相対位置と双極子モーメントへの寄与の関係を特定するために分子を分類し、フラグメント分子軌道（FMO）法により双極子モーメントの変化を計算した。O-H...O 部の水素配置の組み合わせも考慮して計算を行った結果、分子は主に 3 方向から影響を受け、さらに水素配置に応じて各方向で単量体のものと比較して -20～+30% 変動することが明らかになった。構造データや電子密度から、1 つは π-π 相互作用、残り 2 つは C-H...O 型の分子間水素結合が関わっていることが示唆された。上記 2 種類の分子間水素結合について分子内原子法を用いた解析を行った結果、C-H...O 型水素結合の基準を概ね満たし、電子論的な観点からも分子間水素結合の存在が確認された。加えて、ヒドロキシ基由来の酸素とカルボニル基由来の酸素の求電子性の差が分子内電荷の偏りを生じさせることを見出した。この電荷の偏りと FMO 法によって求められた双極子モーメントの変化量の間には相関があり、結晶中で誘起される双極子モーメントが二種類の酸素の求電子性の差に起因することが明らかになった。 最後に、モンテカルロ（MC）法により誘電率の温度依存性を調べた。本研究では、FMO 法により得られた双極子モーメントの増減率を用いることで、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 MC 法を開発した。計算の結果、単量体の双極子モーメントで計算した場合と比較して転移温度が倍程度になり、実験と同じオーダーの温度で常誘電－反強誘電相転移が起きることを確認した。反強誘電相での双極子モーメントは 1.5 倍程度に増幅されており、電子状態計算の結果と矛盾しない。これらの結果は、一般的に弱いと言われる C-H...O 型の分子間水素結合が誘電物性に大きく寄与することを示している。さらに、同位体効果を調べるために、上記の方法を量子 MC 法に拡張した。BHP/BDP の混合比を変えて計算を行い、得られた転移温度を実験で得られている相図と比較したところ、BHP/BDP の比に対する転移温度の減少率が実験結果と類似の傾向を示していることが分かった。これは本研究のモデルと手法が（重）水素の秩序化と水素の量子効果との競合をよく再現していることを示している。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

水素結合は化学・生物・物理など様々な場面で重要な役割を担っている。分子結晶においてもその重要性が示唆される一方、理論的な取り扱いは乏しく、分子レベルでの性質とマクロな物性との関連についての理解は不十分である。本論文では、5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノン (BHP) を対象とし、幅広い最先端手法を駆使し、微視的機構と巨視的な誘電物性の理論的な解析を行なっている。

本論文は三部に分けられる。第一部では、最初に平面波基底密度汎関数法を用いて分子単量体あたりの分極計算を行なっている。単量体の量子化学計算の結果と比較することで、BHP 結晶の分子間相互作用が無視できないことを示している。次に、フラグメント分子軌道 (FMO) 法を用いて分子間相互作用が双極子モーメントへ与える影響を分子の相対位置毎に計算し、C-H...O 型の分子間水素結合と π - π 相互作用が結晶中の主要な相互作用であることを示している。この計算では、分子内水素結合部の水素の相対配置について可能な全ての組み合わせを考慮しており、それにより双極子モーメントが大きく増減することも明らかになった。これは FMO 法により分子結晶に特有の異方的な相互作用を個別に解析して相互作用が強い方向を特定することに成功した初めての例であり、FMO 法の新たな応用例の提示としても意義深い。

第二部では分子内原子法により分子間水素結合の解析を行なっている。ここでは先行研究により確立された基準を用いることにより、電子論的な立場からその存在を裏付けている。さらに、算出された電荷密度から電荷の再配置により生じる電荷の偏りを定量化し、これが FMO 法によって求められた双極子モーメントの増減率と相関があることを示した。このことから、C-H...O 水素結合で相互作用する二種類の酸素 (ヒドロキシ基由来/カルボニル基由来) の求電子性の差が結晶中での誘起双極子モーメントの主要因であると結論づけている。

第三部では、上記の結果を踏まえて新しいモンテカルロ法の開発に取り組んでいる。双極子の長距離相互作用を考慮したことに加え、FMO 法で求めた増減率を補正係数にして双極子モーメントの値を補正することで、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でいる。計算の結果、実験値と同程度の転移温度での誘電相転移の再現に成功している。さらに申請者は、横磁場 Ising 模型に見られるトンネル項をハミルトニアンに加え、水素の量子性を取り入れた量子モンテカルロ法への拡張も行なっている。拡張した手法により BHP 結晶の同位体効果を調べた結果、実験と類似の相図を得ることに成功している。本手法はフラグメント分子軌道法と量子モンテカルロ法を組み合わせ、プロトン移動性分子結晶の誘電相転移の機構および同位体効果を解明するという、従来この分野には無かった新規性を備えている。

以上のように、本論文では様々な手法を駆使し、それらを複合的に解析することで水素結合性分子結晶の誘電物性について一貫した説明を与えることに成功している。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 1 月 16 日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降