

柔粘性 / 強誘電性結晶の分子動力学計算による検討

(産総研¹, 北大院理²) ○ 米谷 慎¹, 原田 潤²

【はじめに】：近年、柔粘性結晶相の低温側で強誘電性相を示す有機材料が見いだされ注目されている¹⁾。発見された材料は、キヌクリジウムイオン (HQ^+) と過レニウム酸イオン (ReO_4^-) とのイオン性結晶で、345K 以下の低温で通常結晶相、367K 以上の高温で柔粘性結晶相、その中間温度相の三つの相を示し、中間温度相、低温相が強誘電性を示す^{1,2)}。本報告では、この過レニウム酸キヌクリジウムの構造とダイナミクスを、分子動力学 (MD) 計算により検討した結果を報告する。

【計算方法】：キヌクリジウムイオンおよび過レニウム酸イオンを、general AMBER 力場を用いてモデル化し、電荷分布は B3LYP/6-31G(d)/LANL2DZ(Re) レベルの分子軌道計算による RESP 電荷を用いた。MD 計算は、GROMACS ver.5.1.5 を用いて定温・定圧 (1 atm) で行った。

【検討結果】：まず、上記モデル系の相転移挙動を調べるため、単結晶構造解析により得られている低温 (300K) 結晶相構造を初期構造として昇温 MD 計算 (各 2ns) を行った。得られた密度とキヌクリジウムイオン双極子の配向オーダーパラメータ P_1 の温度依存性 (図 1) から、345K および 365K 附近の相転移に対応した三つの相の存在を示す結果が得られた。各相代表温度のスナップショットからのキヌクリジウムイオン双極子方位分布 (図 2) から、低温側は結晶相、高温側は柔粘性結晶相が想定され、中間温度相では分布が三方向にスプリットした構造が得られた。各相で代表的に選択したキヌクリジウムイオンの双極子方位の軌跡 (図 3) から、中間温度相では、スプリットした三方位間のジャンプが、柔粘性結晶とは異なる特徴的なダイナミクスとして得られた。

【参考文献】：

- 1) Harada et al., *Nature Chem.*, **8**, 946, 2016
- 2) Tang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 207602, 2017

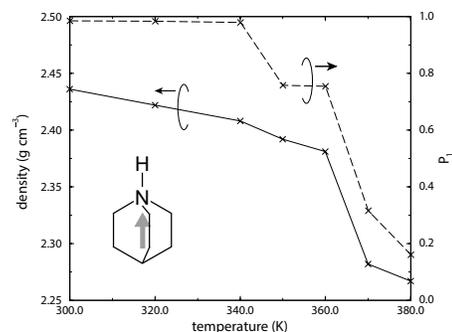


Fig. 1. Density and P_1 vs. temperature

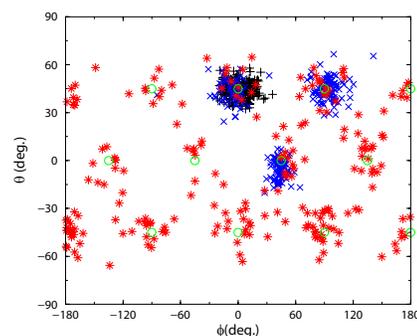


Fig. 2. Orientation distribution of HQ^+ dipoles: 300K (black), 350K (blue), 380K (red)

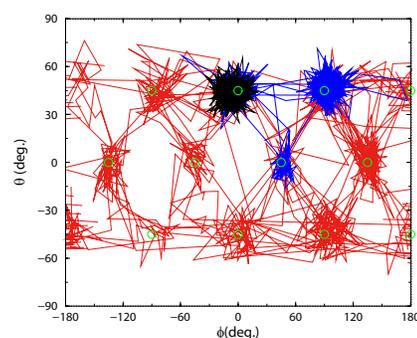


Fig. 3. Trajectory of an HQ^+ dipole orientation: 300K (black), 350K (blue), 380K (red)