

# ベンゾイミダゾール結晶の強誘電性とプロトン移動 に関する理論的研究

## [1] 組織

代表者：安東 秀峰

(山形大学理学部)

対応者：原 和彦

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

石川 一斉 (山形大学理学部)

## [2] 研究経過

生体膜のイオンチャネルの一つに、プロトンを流出入させるプロトンチャネルがある。このチャネルの機能発現には水素結合ネットワークの担うプロトン輸送が本質的である。同様のプロトン移動は、近年、電子工学分野で注目されているプロトン移動型強誘電体でも見られ、分子生物学や生物物理学、電子工学の接点として今後、相乗的に理解を深めてゆく必要がある。

本プロジェクトでは、プロトン移動系の典型として2-メチルベンゾイミダゾール(MBI)結晶をとりあげた。この結晶は、多数のMBI分子が水素結合で結びついた一次元鎖から成るプロトン移動型強誘電体である。印加電圧の向きに応じてプロトンがバケツリレーのように移動して強誘電性を示すとされているが、分子レベルの理解がまだまだ乏しく、誘電性の置換基依存性やドメイン構造等に不明な点も多い。そこで本プロジェクトでは、密度汎関数(DFT)法を用いてMBI鎖の分子構造と電子状態をくわしく検討し、強誘電性発現の微視的な機構解明への足がかりとすることを目的に研究を行った。

本プロジェクトは、本年度が初年度であった。当研究室ではこれまで、一次元鎖の量子輸送に関する理論研究に注力してきた。たとえばp型半導体として有機薄膜太陽電池に利用されているポリ(3-ヘキシルチオフェン)の骨格揺らぎとキャリア移動度の関連に注目した研究や、有機強誘電体であるTTF-CA電荷移動錯体の量子揺らぎに関する研究を展開している。前者のポリ(3-ヘキシルチオフェン)ではDFT法やpost-Hartree-Fock法等の量子化学計算を利用し、分子レベルの構造揺らぎと相互作用について定量的な理解をひきだすことに成功した。後者のTTF-CA電荷移動錯体では、強相関電子系を扱う固体物理学の理論と

して共鳴Hartree-Fock法を用い、強誘電性と分極反転の源となるイオン性相ドメインが中性相基底状態に量子揺らぎとして含まれることを示してきた。MBI結晶に関する本プロジェクトは、こうした一連の研究の一展開に位置づけられる。協同的なプロトン移動は一般に理論的取り扱いが難しく、またベンゾイミダゾール結晶の構造と誘電性に分子の個性が色濃く反映されることが実験的に分かっているため、安易なモデル化もできない(S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura. *Nature Comm.* 3, 1308 (2012))。そこで本プロジェクトでは、MBI分子の二量体や三量体について第一原理計算を行い、分子構造や断熱ポテンシャルエネルギー面といった分子の特徴を精緻に調べ上げるべく研究をおこなった。

以下、研究活動状況の概要を記す。本プロジェクトは分子系の理論計算を主とし、代表者(安東秀峰)の専門分野にあたる。そこで、Gaussian量子化学計算プログラムと科学技術用計算機を活用しながら、代表者が主体となって研究を遂行した。分担者(石川一斉)は、代表者が研究指導にあたっていた修士課程二年生である。理論計算の成果について議論・報告するため、平成30年3月14日に静岡大学電子工学研究所の原和彦教授(対応者)の研究室を代表者が訪問した。ベンゾイミダゾール結晶の強誘電性に関する本プロジェクトの進行状況を報告するとともに、その完遂には理論計算を引き続き実施する必要がある旨も原教授にお伝えした。原教授からは材料工学の見地からアドバイスとコメントを頂き、また擬一次元および二次元有機結晶に関する我々の最近の研究進展について情報を共有した。この訪問打ち合わせの旅費・宿泊費等は代表者の校費から支出し、本プロジェクトの研究費は主に当研究室の消耗品(コンピュータ周辺機器、レーザー・プリンタのトナー等)にあてた。

## [3] 成果

### (3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

まず第一に、MBI分子の二量体モデル(図1)に

ついて、DFT(B3LYP)法と cc-pVDZ 基底関数により安定構造を求め、MBI 分子間の相互作用を考察した。

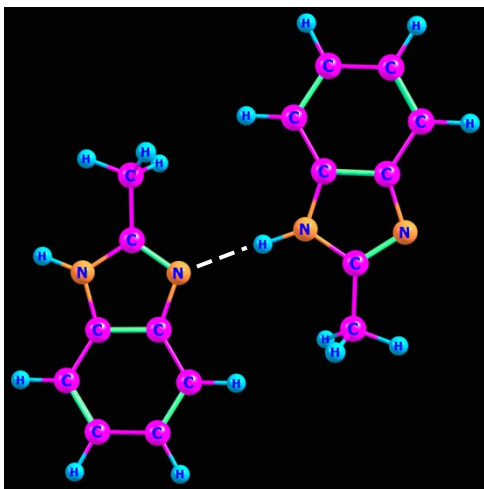


図1. MBI 二量体の平面構造

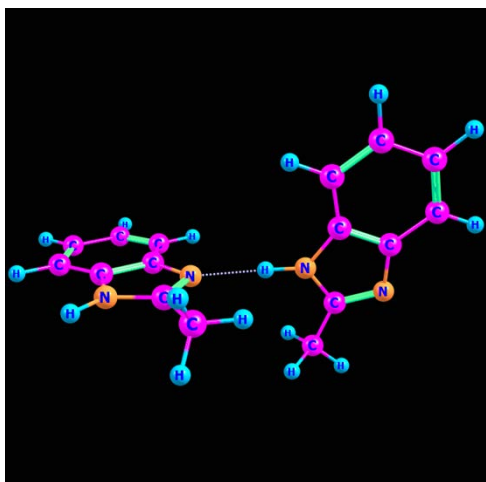


図2. MBI 二量体のねじれ構造

平面構造 (図1,  $C_s$ 点群) とは別に、二つのMBI分子の $\pi$ 共役面がねじれた構造 (図2,  $C_1$ 点群) が求まり、後者のねじれ構造が 1.9 kcal/mol だけ安定であった。MBI分子間に水素結合が働いている点はどちらの構造でも同じだが、ねじれ構造では水素結合をまたいだC-N-N-C二面角がおよそ 90 度にねじれる。これは主にMBI分子間の立体反発によるものと考えられる。また、MBI三量体でも定性的に同様の結果が得られた (ねじれ構造が 4.5 kcal/mol だけ安定となった)。ただし実験の結晶構造では、おそらく分子鎖間の $\pi$ - $\pi$ スタッキングのために平面構造をとっており、結晶構造の露わな考慮が今後、理論計算でも必要になる。C-N-N-C二面角ねじれとプロトン移動の関連はまだ明らかでない。

第二に、MBI二量体の平面構造に着目し、プロトン移動の反応座標に沿った断熱ポテンシャルエネルギー面を評価した。具体的な反応座標の構築にあたっては、図1中に白破線で示したN...H水素結合長を徐々に短縮してゆき、その他すべての構造パラメ

ータを $C_s$ 点群のもとでDFT(B3LYP)/cc-pVDZ法により最適化した。その結果、白破線のN...H水素結合長が短くなると (N-H共有結合が新たに出来上がると)、エネルギーが 30 kcal/mol ほど不安定化することが分かった。また、N...H水素結合長の短縮に伴い、各々のMBI分子に電荷の偏り (正・負電荷) が生じ、静電相互作用により二量体間距離が近づくことも明らかになった。現実系ではプロトン移動は一次的に伝搬してゆくと考えられる。

第三に、プロトン移動の過程をより詳細に調べるため、二次元座標上の断熱ポテンシャルエネルギー面を評価した。MBI二量体にはプロトン移動に本質的と考えられる構造パラメータとして、白破線で示したN...H水素結合長のほかにN-H共有結合長がある (図1)。これら二つのN-H間距離を反応座標に選び、その他すべての構造パラメータを $C_s$ 点群のもとでDFT(B3LYP)/cc-pVDZ法により最適化した。その結果、先の一次元座標の断熱エネルギー面と整合し、また定性的にも理解しやすい滑らかな断熱エネルギー面が構築できた。

### (3-2) 波及効果と発展性など

本研究プロジェクトは、対応者である原 教授とのはじめでの共同研究課題であり、学外研究者との交流活性化と研究者ネットワークの拡大に資するものであった。平成30年度生体医歯工学共同研究プロジェクトへの応募につながったのみならず、原 教授との研究打ち合わせを引き続き行い、実験・理論を両輪とした二次元有機結晶の共同研究へ発展することを期待している。

本研究プロジェクトで明らかになった分子構造や断熱ポテンシャルエネルギー面は、今後、MBI結晶の強誘電性とプロトン移動を検討する上で不可欠な情報となる。モデル構築にあたっては、本プロジェクトで計算された断熱ポテンシャルエネルギー面を正確に記述するのみならず、C-N-N-C二面角ねじれや $\pi$ - $\pi$ スタッキングの影響を考慮する必要があることが明らかになった。プロトン移動はしばしば生体系の機能発現の要となる。本研究プロジェクトは電子工学分野における材料探索に貢献するのみならず、生体系の分子論的理解に向けて今後の発展が期待される。

### [4] 成果資料

共同研究課題申請書にも記載の通り、本プロジェクトは MBI 結晶の強誘電性に関する理論研究の第一段階に位置づけられます。論文発表までにまだしばらく時間を要します。