

密度汎関数法による
ポリフッ化ビニリデンの結晶多型の
構造と物性の研究

伊藤 哲

目次

第1章	序論	3
1.1	はじめに	3
1.2	ポリフッ化ビニリデン	4
1.3	強誘電体	8
1.4	研究目的	11
1.5	本論文の構成	11
第2章	理論的背景	16
2.1	分子軌道法	16
2.2	密度汎関数法	17
2.3	密度汎関数法と分子間力	20
2.4	基底関数系	22
2.5	固体中の電子	26
第3章	各種量子化学計算法による PVDF I 型結晶の構造計算およびその結果の比較	32
3.1	緒言	32
3.2	目的	33
3.3	計算手法	33
3.4	結果	35
3.5	考察	40

第 4 章	PVDF 各結晶型の結晶構造及び電子構造の解析	43
4.1	緒言	43
4.2	計算手法	43
4.3	パッキングエネルギー	44
4.4	格子定数	44
4.5	分子構造	48
4.6	バンド図	49
4.7	状態密度図と価電子 X 線光電スペクトルのシミュレーション	52
4.8	まとめ	53
第 5 章	PVDF 各結晶型の物性	57
5.1	緒言	57
5.2	計算手法	58
5.3	振動スペクトル	59
5.4	化学ポテンシャルの温度依存性	59
5.5	自発分極量	65
5.6	まとめ	66
第 6 章	総括	68

第1章 序論

1.1 はじめに

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は 1944 年にはじめて合成されたフッ素樹脂で、力学強度や耐薬品性が高く、さらに誘電率が大きいことで注目された。1969 年に Kawai は一軸延伸とポーリング処理を加えた PVDF に大きな圧電性があることを見出した。その翌年には、焦電性や 2 次高調波の発生が報告され、PVDF は新しい機能性高分子として世界中の研究者の興味を引いた。その当時、PVDF の圧電性、焦電性の原因として強誘電体的双極子の配向とエレクトレット的な空間電荷の凍結の 2 つの可能性が指摘された。後に、PVDF は電場によって構造が変化することが示され、さらに $D-E$ ヒステリシス曲線が確認されたことで強誘電体である可能性が高くなった。しかし、ヒステリシス測定を行ったときの振幅が充分高くなかったため、 T_g 以下になるとヒステリシス曲線が消失し、真の強誘電体であるかどうかは疑問が残された。PVDF の完全な分極反転は、1980 年に Furukawa によってきわめて高い電場におけるヒステリシス曲線と高速スイッチング特性により示された。温度が下がるにつれて抗電場が急激に増大するが、200 MV/m 以上の高電場では T_g 以下でも分極反転することが示され、結晶中の分子鎖が回転することによって分極反転することが証明された。[1]

このように PVDF が強誘電性を持つことが証明されたが、自発分極の大きさ P_s の理論的な予測は長年にわたり重要な目標とされてきた。おもな自発分極量の理論的予測を Table 1.1 に示す。もっとも基本的な予測は体積当たりのモノマー単位の双極子モーメントを足し合わせることで得られる。ハンドブックに記載され

Table 1.1: Studies of spontaneous polarization of PVDF Form I.

Rigid dipole	130 mC/m ²
Lorentz field	220 mC/m ² (1970, Kakutani <i>et al.</i>)
Point dipole	86 mC/m ² (1982, Al-Jishi, Talor)
Point Charge	127 mC/m ² (1984, Purvis, Talor)
Molecular mechanics	182 mC/m ² (1995, Carbeck <i>et al.</i>)
Density functional theory	178 mC/m ² (2004, Nakhmanson <i>et al.</i>)

た CH と CF 結合の双極子モーメントからモノマー単位の永久双極子は $\mu = 2.1$ D となり、格子定数と密度から求めた双極子の数密度を乗ずると自発分極量として、 $P_s = 130$ mC/m² を得る。[1] この計算は剛体双極子を仮定したことに相当する。一般的に結晶中の双極子は局所場と呼ばれる電場を受けている。局所場は周辺の双極子が作る電場の集合であり、分極率により実際の双極子モーメントを増大させる。Lorentz 場による予測では P_s は 220 mC/m² に及ぶ。[6, 7] Lorentz 場の理論は点双極子を立方晶以上の高い対称性の格子点に置いたものを仮定している。I 型 PVDF の格子点に離れた正負電荷を置いた計算では低い電場を与え、 P_s は剛体双極子近似に近いものとなる。[8, 9] 近年の Hartree-Fock 法や分子動力学、[10, 11] 密度汎関数法 (DFT) [12, 13] を用いた計算では主に分子鎖間の相互作用により I 型 PVDF の P_s が 170–180 mC/m² にまで至っている。

1.2 ポリフッ化ビニリデン

PVDF は $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ の繰り返し単位を持つフッ素樹脂で、圧電性、焦電性、そして強誘電性をといった機能性は正電荷を帯びた水素原子と負電荷を帯びたフッ素原子によって作られるモノマー単位の双極子モーメントに由来している。PVDF の個性的な特徴のひとつとして少なくとも 4 つの結晶多型を持つことがあげられ

る。それらは I 型,[2] II 型,[2] III 型,[3] および IV 型 [4] と呼ばれ、それぞれ β , α , γ , そして δ 相に対応している。I 型は all trans (TT) の分子鎖からなり、II 型と IV 型は trans-gauche-trans-minus gauche (TGT \bar{G}) の分子鎖からなり立っており、III 型は中間のコンフォメーション (T₃GT₃ \bar{G}) の分子鎖から出来ている。I 型, III 型, および IV 型は平行パッキングを取り、II 型は反平行にパッキングしている。ここでいう「平行」と「反平行」は双極子の配向で、分子鎖軸に垂直な方向を指している。TGT \bar{G} と T₃GT₃ \bar{G} のコンフォメーションは分子鎖方向にも双極子成分を持つため加えてもう一つのパッキング様式 "up-up" と "up-down" が生じる。 α , γ , δ 相中で結晶は統計的にランダムな "up", "down" のパッキングをとっていると考えられる。これらの結晶型を Figure 1.1, 1.2. に可視化する。

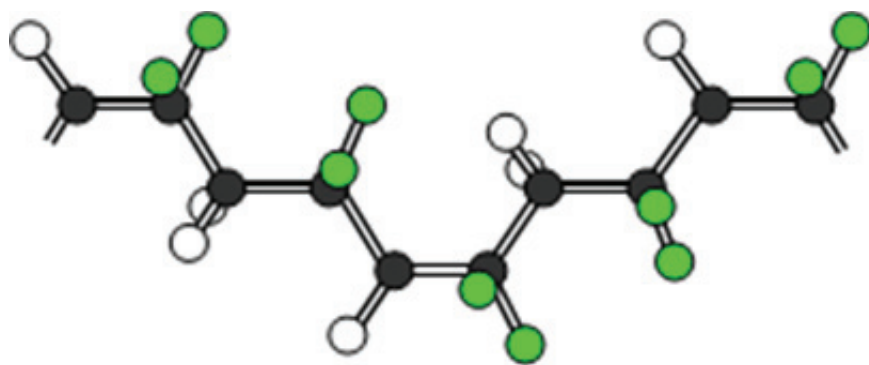
一般的に融解再結晶により II 型が生成することが知られており、これは TGT \bar{G} の分子鎖が反平行かつ up-down にパッキングした無極性の結晶である。一軸延伸するとコンフォメーションが変化し、交互にねじれた TGT \bar{G} が平面ジグザグの TT に変化し、結果として結晶型は II 型から I 型に変形する。I 型は PVDF の結晶型の中で最大の自発分極 P_s を持つ。これは全分子の双極子がひとつの方向に揃うためである。 P_s が高電場の印加により反転できるため I 型 PVDF は強誘電体であり、主に圧電性、焦電性、強誘電性の応用に関心を持たれている。ある温度で、II 型を熱処理すると III 型への変化が起きる。高電場の印加処理は II 型から IV 型への変化を促す。III 型と IV 型はともに平行パッキングのため、極性を持つ。しかしながら、熱処理、電気処理による生成には限界があり、非晶領域はもちろん他の結晶型を含むため、これらの結晶の物性はよく理解されていない。

自発分極は強誘電体の協同効果を反映した量であり、実験的には $D-E$ ヒステリシス測定により求められる。この反転した分極量は残留分極 P_r と呼ばれている。完全な単結晶の P_r は理論的な P_s に近づくものと考えられる。しかしながらほとんどの結晶性高分子と同様結晶ドメインと共存した非晶ドメインの存在は避けられないため、PVDF の場合では難しい。従来の融解再結晶から常温で延伸

(a)



(b)



(c)

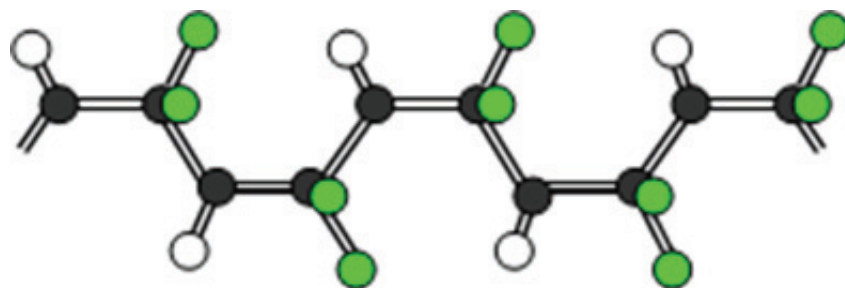
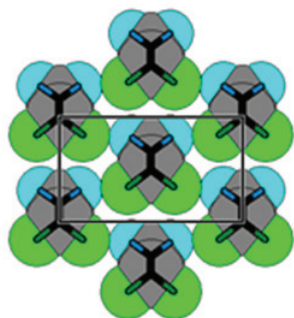
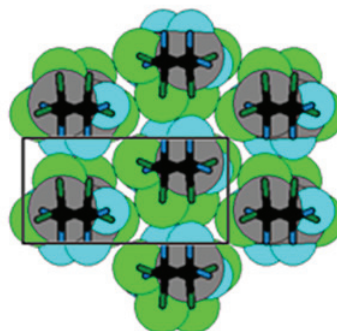


Figure 1.1: The three conformations of PVDF chains observed in different polymorphs (a) TT, (b) $T_3GT_3\bar{G}$, (c) $TGT\bar{G}$.

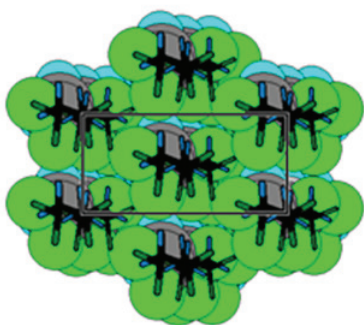
(a)



(b)



(c)



(d)

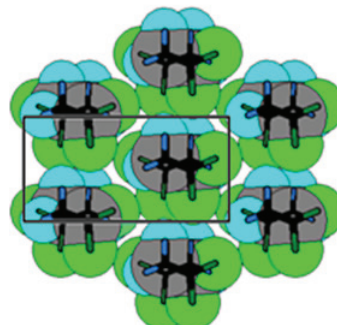


Figure 1.2: Crystal structures of PVDF. Black rectangle in each crystal is the crystallographic unit cell. (a) Form I is parallel TT. (b) Form II is antiparallel and up-down $TGT\bar{G}$. (c) Form III is parallel and up-up $T_3GT_3\bar{G}$. (d) Form IV is parallel and up-down $TGT\bar{G}$.

した I 型 PVDF 試料では結晶化度は 50% にすぎない。報告された P_s 値はおおむね $50\text{--}80\text{ mC/m}^2$ の範囲である。高圧で結晶化し、超延伸するといった特別な調整をすると結晶化度と P_r は顕著に上昇する。PVDF の最大の P_r 値として約 100 mC/m^2 が報告されている。[5]

1.3 強誘電体

強誘電体とは自発分極を持ち、その自発分極が外部からの電場により反転する物質のことである。これはつまり物質が永久双極子モーメントを持ち、これが分子間力あるいは Coulomb 力によりある方向に維持することが可能で、なおかつ外部電場に反応して反転が可能であることを示す。一方自発分極を持つが、外部電場により反転ができないものは焦電体である。

双極子は周囲に電場を作り互いに Coulomb 力を及ぼし合っており、結晶中では多数の双極子が作る電場によって複雑な局所場を形成しているものと考えられる。この局所場によって双極子モーメントが変化する。一般の強誘電体ではこのような過程を経て双極子が強め合っており、これを強誘電的相互作用という。このように自発分極は双極子間の相互作用を反映しており、強誘電体における最も重要な基本量の一つである。実際の結晶中では非局在化した電子が複雑な分布を示しており、局所場の評価にはその正確な分布を用いなければならない。PVDF においては分子鎖がパッキングする際の van der Waals 力が構造を決定している可能性があり、強誘電的相互作用の存在については議論がある。

PVDF は高電場の印加によって分極反転を起こし、高分子強誘電体の中では最大の残留分極量 (100 mC/m^2) が得られている。この実験的に得られる残留分極量に対し、結晶固有の分極量である自発分極量が強誘電体の基礎物性量として重要である。強誘電体の基礎理論では、Coulomb 力によって双極子が相互に安定化される強誘電的相互作用により自発分極が形成されるが、PVDF においては分子鎖

がパッキングする際の van der Waals 力が構造を決定している可能性があり、強誘電的相互作用の存在については議論がある。

印加電場 E に対して分極を示す実測の電気変位 D をプロットした図は D - E ヒステリシス曲線 (Figure 1.3) と呼ばれ、印加電場 0 の時の分極が残留分極量、分極反転を起こす電場が抗電場である。また、強誘電体はある Curie 温度以上で自発分極が消失するという性質を持つが、PVDF では Curie 点は融点より高く観測できない。

強誘電体は主に変位型と秩序-無秩序型の 2 種類に分類され、PVDF は代表的な秩序-無秩序型の強誘電体である。高分子の強誘電性は奇数ナイロンやポリアミドにも確認されている。特に Nylon-11 は、スイッチング特性の熱処理温度依存性や分極反転機構について詳細に調べられている。Nylon-11 は、分子鎖間に水素結合が働き、それをいったん切断し分子鎖が回転することによって分極反転する。そのため、結晶のパッキングが狭くなるにつれて分極反転を示さなくなることが報告されている。もう一方の変位型にはチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛のようなペロブスカイト構造のセラミックスが含まれる。

強誘電体の性質は分極を秩序係数とした現象論により記述される。一部の物質では分極以外の秩序係数が存在し、これと分極の何らかの結合により強誘電性を発現する。これを間接型強誘電体と言ひ、本来の直接型強誘電体と区別される。代表的なものとして、強誘電液晶の DOBAMBC がある。間接型強誘電体は永久双極子をもち、かつ不斉炭素を持つ光学活性体が多い。不斉炭素を有す分子は鏡映面を持たないので、力学的な歪みによって極性構造が誘起され自発分極を発現する。

強誘電体の一度抗電場以上の電場を印加すれば、電場を 0 にしても分極が保持される性質を利用して不揮発性メモリへの応用が期待されている。

PVDF の自発分極量を正確に測定し、C-H および C-F 結合の双極子モーメントを見積もることができれば、どの程度強誘電的相互作用が働いているか推定できる。しかし前述のように PVDF では単一の結晶相からなる試料は得られず、そ

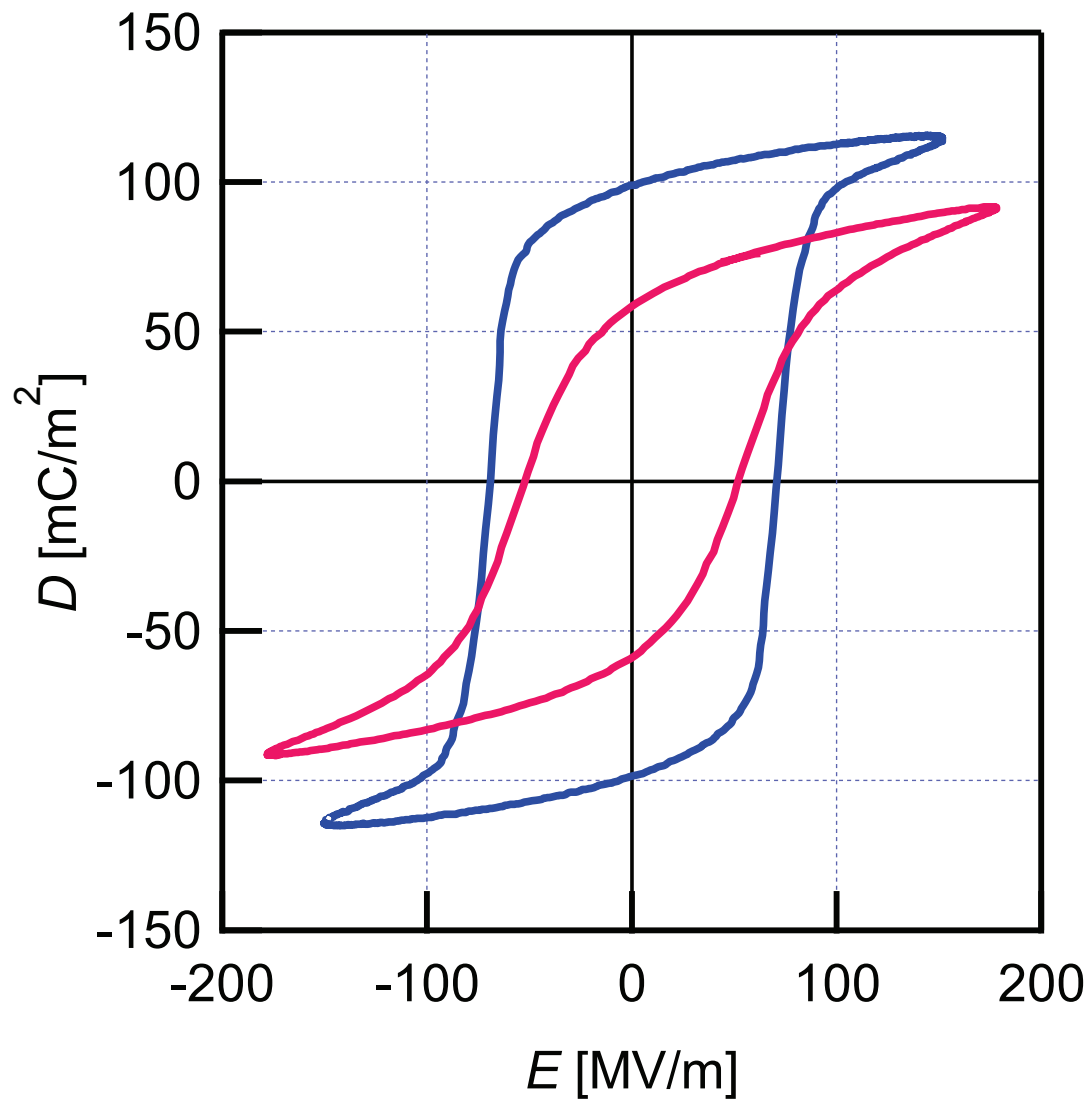


Figure 1.3: Hysteresis loops of the electric displacements (D) versus electric field (E) for PVDF. The red line is one of typical sample (crystallinity 50%). The blue line is one of coextrusion drawing sample (crystallinity 80%).

それぞれの結晶型の持つ自発分極量の正確な決定には至っていない。

1.4 研究目的

強誘電体の自発分極量は双極子の協同効果を反映した本質量であり、その正確な評価には双極子が周囲に作る局所場を取り扱う必要がある。結晶中では非局在化した電子が複雑な分布を示しており、局所場の評価にはその正確な分布を用いなければならない、すなわち、量子化学計算によって正確な電子の分布を求めることが必要となる。

本研究では、まず、精密な量子化学計算によって実測の格子定数を最もよく再現する計算方法を探索し、得られた結果の妥当性を検証するために各種分光特性を計算して実測値と比較し、さらに各結晶型の自発分極量を計算することを目的とする。

I 型結晶の自発分極量については多くの文献値があり、量子化学計算による報告もあるが、本研究ではより精密な計算をおこなって文献値の検証を行う。また、III 型および IV 型についてはこれまで報告がなく、本研究での報告が初めてとなる。

1.5 本論文の構成

第 1 章は「序論」であり、強誘電性高分子に関連するこれまでの研究概要と研究の目的について述べる。

第 2 章は「理論的背景」として、本研究全体を通じて利用した密度汎関数法を中心とした量子化学的手法について述べる。

第 3 章「各種量子化学計算法による PVDF I 型結晶の構造計算およびその結果の比較」では PVDF I 型結晶の格子定数の計算値と実測値の違いから、各種密度汎関数法もしくは Hartree-Fock 法と基底関数の組み合わせをテストした。基底関数系は最大で原子価三倍基底関数である Dunning の cc-pVTZ が取り扱えた。局

所密度近似汎関数 SVWN では交換エネルギーを過小に評価し、結果として小さすぎる格子定数を求めた。一般化密度勾配近似 PBE, BLYP レベルでは結合方向の c 軸を 1% 以上過大に求め、分子鎖間についても一致が悪かった。ハイブリッド汎関数のうち B3LYP では一般化密度勾配近似と同程度の結果を得たが、PBE0 では結合方向に 1% 以内、分子鎖間についても 5% 以内と極めて高い合致をみた。このように著者は PBE0 ハイブリッド汎関数と Dunning の cc-pVTZ 基底関数系の組み合わせ PBE0/cc-pVTZ による計算が X 線構造解析により得られた格子定数を合理的によく再現することをみとめた。

第 4 章の「PVDF 各結晶型の結晶構造及び電子構造の解析」では PBE0/cc-pVTZ を用いた計算を他の結晶多型に拡張した。PVDF の 4 つの結晶多型の格子定数はよく再現され、結晶内部の構造を明らかにした。パッキングエネルギー、バンド構造、および状態密度をそれぞれ導出し、電子構造を用いて、価電子 X 線光電スペクトル (vXPS) をシミュレートし、実測と合致した。

4 つの結晶型の X 線構造解析による格子定数は以下のとおり、

$$\text{I 型: } a = 8.58 \text{ \AA}, b = 4.91 \text{ \AA}, c = 2.56 \text{ \AA},$$

$$\text{III 型: } a = 4.96 \text{ \AA}, b = 9.67 \text{ \AA}, c = 9.20 \text{ \AA}, \beta = 93.0^\circ,$$

$$\text{IV 型: } a = 4.96 \text{ \AA}, b = 9.64 \text{ \AA}, c = 4.62 \text{ \AA}.$$

$$\text{II 型: } a = 4.96 \text{ \AA}, b = 9.64 \text{ \AA}, c = 4.62 \text{ \AA}, \beta = 90.0^\circ,$$

対して、算出された値は以下のとおり、

$$\text{I 型: } a = 8.691 \text{ \AA}, b = 4.893 \text{ \AA}, c = 2.568 \text{ \AA},$$

$$\text{III 型: } a = 4.829 \text{ \AA}, b = 9.568 \text{ \AA}, c = 9.226 \text{ \AA}, \beta = 94.06^\circ,$$

$$\text{IV 型: } a = 5.011 \text{ \AA}, b = 9.999 \text{ \AA}, c = 4.645 \text{ \AA}.$$

$$\text{II 型: } a = 5.029 \text{ \AA}, b = 9.976 \text{ \AA}, c = 4.646 \text{ \AA}, \beta = 90.04^\circ,$$

この結果は c 軸方向にはいずれも 1% 以内の一致、 a, b 軸方向には 5% 以内、 β については 20 mRad 以内と極めて良く合致した。

分子構造として、C-H 距離は典型的な 1.090 Å, H-C-H 角度は正四面体角に近い 108.0° を得、C-C 距離は 1.528 Å, C-C-C 角は正四面体角より大きい 114.4°, C-F 距離は 1.368 Å, F-C-F 角は正四面体角より小さな 105.4° となった。これらの非典型的な数値については本文中で議論する。

パッキングエネルギーは I 型を基準として II 型が -2.9 kJ/mol, III 型が -2.7 kJ/mol, IV 型が -2.5 kJ/mol とごく小さな違いがあるのみで、これこそ PVDF が多様な結晶多型を持つ理由となっている。

第 5 章「PVDF 各結晶型の物性」では PVDF I-III 型結晶について、PBE0/cc-pVTZ// PBE0/cc-pVTZ(d,p) レベルの振動計算で赤外/ラマンスペクトルを再現できることを確認した。その過程で過去の研究におけるラマンスペクトルの帰属に疑問を呈し、新たな解釈を提案した。そのことは同時に過去の研究において、C-H 結合の分子力場の過ちを指摘するものである。3つの極性結晶 (I 型, III 型, そして IV 型) の自発分極 P_s を求めて、長距離の Coulomb 相互作用を議論した。結果として、I 型の P_s は 176 mC/m² と求めた。III 型と IV 型の自発分極としてそれぞれ 71 mC/m² と 85 mC/m² を得た。

第 6 章では「総括」として本研究で得られた結果・知見をまとめた。本研究では PVDF の各結晶型に対して網羅的で高精度な計算を行い、結果として結晶内の分子構造と化学結合の詳細を明らかにした。また、振動スペクトルに対し新たな解釈を得た。そして、初めて3つの結晶型の自発分極量を求めた。本手法は PVDF の強誘電性の評価に貢献したのみならず、広範な固体の結晶構造および電気物性の評価に応用が可能なものであるとみとめられる。また、成膜手法等の改善により PVDF の残留分極量をはじめとする強誘電特性の向上の余地があることを示した。

参考文献

- [1] T. Furukawa, Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions*, **18**, 143-211 (1989).
- [2] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Polym. J.*, **3**, 600–610 (1972).
- [3] A. J. Lovinger, Unit Cell of the γ Phase of Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, **14**, 322–325 (1981).
- [4] M. Bachmann, W. L. Gordon, S. Weinhold, and J. B. Lando, The crystal structure of phase IV of poly(vinylidene fluoride). *J. Appl. Phys.*, **51**, 5095–5099 (1980).
- [5] K. Nakamura, M. Nagai, T. Kanamoto, Y. Takahashi, and T. Furukawa, Development of Oriented Structure and Properties on Drawing of Poly(vinylidene fluoride) by Solid-State Coextrusion. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1371–1380 (2001).
- [6] H. Kakutani, Dielectric absorption in oriented poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Part A-2*, **8**, 1177–1186 (1970).
- [7] F. Mopsik and M. G. Broadhurst, Molecular dipole electrets, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4204–4208 (1975).

- [8] C. K. Purvis and P. L. Taylor, Dipole-field sums and Lorents factors for orthorhombic lattices, and implications for polarizable molecules. *Phys. Rev. B*, **26**, 4547–4563 (1982).
- [9] R. Al-Jishi and P. L. Taylor, Field sums for extended dipoles in ferroelectric polymers. *J. Appl. Phys.*, **57**, 897–901 (1985).
- [10] J. D. Carbeck, D. J. Lacks, and G. C. Rutledge, A model of crystal polarization in β -poly(vinylidene fluoride). *J. Chem. Phys.*, **103**, 10347–10355 (1995).
- [11] J. D. Carbeck, and G. C. Rutledge, Temperature dependent elastic, piezoelectric and pyroelectric properties of β -poly(vinylidene fluoride) from molecular simulation. *Polym.*, **37**, 5089–5097 (1996).
- [12] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, and J. Bernholc, *Ab Initio* Studies of Polarization and Piezoelectricity in Vinylidene Fluoride and BN-Based Polymers. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 115504 (2004).
- [13] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, and J. Bernholc, Collective polarization effects in β -polyvinylidene fluoride and its copolymers with tri- and tetrafluoroethylene. *Phys. Rev. B*, **72**, 115210 (2005).

第2章 理論的背景

本章では、研究全体で用いた計算手法について述べる。

現在、量子化学で用いられる計算手法は分子軌道法と密度汎関数法の2つに分けられる。いずれも Schrödinger 方程式からの非経験的な近似 (*ab-initio* 法) として求められ、変分法を用いて最良の軌道とそのエネルギーを与える。

また、結晶中の電子の振る舞い Bloch の定理を導入し、バンド理論の概要についても述べる。

2.1 分子軌道法

分子軌道 (MO) 法では厳密多体の波動関数を1体の分子軌道で展開する。これには単一の Slater 行列式を基底状態として用いた Hartree-Fock 法と基底状態の行列式と励起行列式の線形結合を用いるポスト Hartree-Fock 法とがある。

Hartree-Fock 法

Hartree-Fock (HF) 法では多数の分子軌道によって構成される単一の Slater 行列式を波動関数の近似として扱う。Slater 行列式は Fermi 粒子の波動関数の反対称性を行列式の性質に当てはめ、分子軌道 $\chi_i(\vec{r}_j)$ を用いて以下のように示される。

$$\|\chi_1 \cdots \chi_N\| = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

もし、2つの分子軌道が全く同じものであるとき行列式は0となり、これは Fermi 統計を表している。そして、行または列を入れ替えるとき行列式の符号は変わり、これが Fermi 粒子の反対称性に相当する。このように Slater 行列式は Pauli の排他原理を満たしている。

分子中の Hartree-Fock 方程式は以下のように書き下される。

$$\epsilon_i \chi_i = \hat{F} \chi_i \quad (2.2)$$

$$\hat{F}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j (2\hat{J}_j + \hat{K}_j) \quad (2.3)$$

$$\hat{J}_j \chi_i(\vec{r}_i) = \int \frac{|\chi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} \chi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_j \quad (2.4)$$

$$\hat{K}_j \chi_i(\vec{r}_i) = \int \frac{\chi_j^*(\vec{r}_j) \chi_i(\vec{r}_j)}{r_{ij}} \chi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (2.5)$$

ϵ は軌道エネルギー。Fock 演算子 \hat{F} は1電子ハミルトニアン近似である。Coulomb 演算子 \hat{J} は古典的な Coulomb エネルギーを与える。また、 \hat{K} は Pauli の排他原理に由来する交換演算子である。

電子相関

HF 法では分子軌道の平均場の静電エネルギーのみを取り扱うため、厳密多体の Schrödinger 方程式より高いエネルギーを与える。この差は相関エネルギーと呼ばれている。相関エネルギーを取り込むためには配置間相互作用 (CI) に代表される励起行列式と基底状態の Slater 行列式の線形結合を取り、多体の波動関数を表現するポスト HF 法が用いられる。電子相関を精度よく計算するには多数の励起行列式を扱う必要があり、膨大な計算機リソースと時間が必要となる。

2.2 密度汎関数法

密度汎関数法は Hohenberg-Kohn の定理に基づき、電子のエネルギーを電子密度の汎関数として表す方法である。Kohn-Sham 方程式による密度汎関数法では交

交換エネルギーは電子密度の汎関数として表される。これによりポスト HF 法よりも効率よく電子相関を求めることができる。

Thomas-Fermi モデル

Thomas は均一電子ガス中で電子の運動エネルギーを電子密度 ρ の汎関数として

$$T^{\text{TF}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.6)$$

と求める局所密度近似 (LDA) を提案した。[1] また、Weizsäcker は TF モデルにたいする電子密度の勾配を用いた補正項を求めた。これは一般化密度勾配近似 (GGA) と呼ばれている。[2]

$$T^{\text{W}} = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} d\vec{r} \quad (2.7)$$

これらの運動エネルギー汎関数では化学結合をうまく再現できないため、運動エネルギー演算子を用いた Kohn-Sham 方程式が用いられるようになった。

Kohn-Sham 方程式

Kohn-Sham 方程式では運動エネルギーは HF 法と同じく演算子で求め、交換相関エネルギーを電子密度の汎関数として取り扱う。すなわち全 KS エネルギーは

$$E^{\text{KS}} = \sum_i \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle + \sum_A \int \frac{Z_A \rho}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} d\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.8)$$

で表される。 E_{xc} は交換相関エネルギー汎関数で、詳細を後述する。

LDA 交換汎関数

LDA の交換汎関数は Dirac により以下のように提案された。

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\vec{r} \quad (2.9)$$

GGA 交換汎関数

LDA 交換汎関数は不均一電子ガスに対して理論的に導出されたものではあるが、実際の系では誤差が大きくなる。先に述べたとおり、この誤差を電子密度の勾配で補正するのが GGA 汎関数である。Becke (B88 または B), [4] Perdew-Wang (PW-GGA) [5] や Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [6] などが提案されているが、ここではシンプルな PBE 交換汎関数を以下に示す。

$$E_x^{\text{PBE}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} \left(1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2}\right) d\vec{r} \quad (2.10)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2\rho)^{1/3}\rho} \quad (2.11)$$

相関汎関数

相関汎関数は交換汎関数のように解析的には求められておらず、Monté Carlo 法による電子相関エネルギーをフィッティングする形で求めた Vosko-Wilk-Nusair (VWN) 汎関数 [7] や、Perdew-Wang (PW-LDA) [8] などの LDA 汎関数や、Lee-Yang-Parr (LYP) [9] や PBE [6] に代表される GGA 相関汎関数などがある。

$$E_c^{\text{PW-LDA}}[\rho] = -2a \int d\vec{r} \rho(1 - \alpha r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2a + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2} \right] \quad (2.12)$$

$$\frac{4}{3} r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (2.13)$$

ハイブリッド汎関数

GGA 汎関数を更に補正するために HF 交換エネルギーと GGA 交換エネルギーを混合する手法がハイブリッド汎関数である。代表的な LYP 相関汎関数を用いた

Becke による 3 パラメータハイブリッド汎関数 (B3LYP) [10] は

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = E_{xc}^{\text{LDA}} + 0.20(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + 0.72(E_x^{\text{GGA}} - E_x^{\text{LDA}}) + 0.81(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}}) \quad (2.14)$$

とあらわされ、ここで E_x^{HF} は Hartree-Fock 交換エネルギー $\langle \phi | \hat{K} | \phi \rangle$ であり、添字の x および c はそれぞれ交換と相関を表す。GGA 交換汎関数として B88 交換汎関数、GGA 相関汎関数として LYP 相関汎関数、LDA 相関汎関数として VWN 汎関数を用いる。

もう一つのハイブリッド汎関数、Perdew-Burke-Ernzerhof のゼロパラメーターハイブリッド汎関数 PBE0 [11, 12] は

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{PBE}} + \frac{1}{4} (E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}) \quad (2.15)$$

である。

2.3 密度汎関数法と分子間力

ポスト HF 法 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ とハイブリッド DFT B3LYP/cc-pVTZ と PBE0/cc-pVTZ を用いてネオン二量体 (Figure 2.1) とアルゴン二量体 (Figure 2.2) の原子間距離とエネルギーの変化を調べた。ここでは CCSD(T) が厳密 Schrödinger 解の最も良い近似で Hartree-Fock 法との差を厳密相関エネルギーとして扱う。

Hartree-Fock 法

Ne_2 , Ar_2 ともに分散力を持たない。

B3LYP

Ne_2 では分散力が生じているが Ar_2 では距離の増加に伴いエネルギーは単調に減少している。一般に B3LYP では分子間力は正常に評価されないとされている。

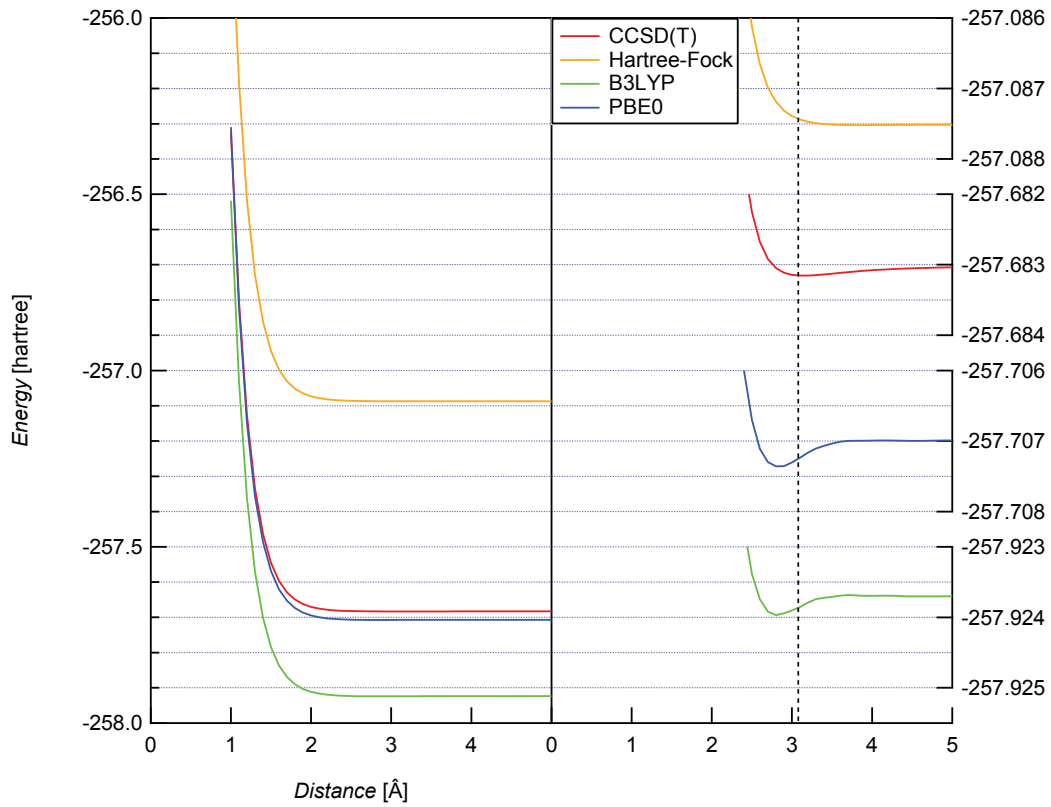


Figure 2.1: Atomic distance and energy of neon dimer.

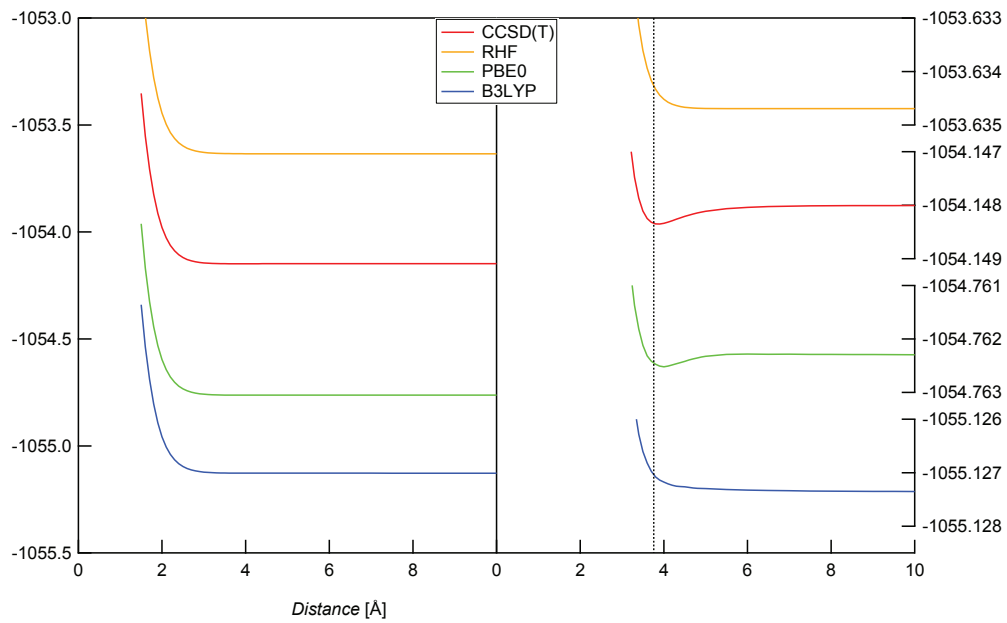


Figure 2.2: Distance and energy of argon dimer.

PBE0

Ne₂, Ar₂ ともに分散力が生じている。アルゴンでは平衡距離がわずかに遠いが、ネオンでは van der Waals 半径の 2 倍にほぼ合致している。ポテンシャル曲線は CCSD(T) のものよりもエネルギーが低く、深いが俯瞰するとネオンでは概ね一致し、アルゴンでは相関エネルギーと同程度 (1 電子あたり 1 eV 程度) のズレを生じている。

このように PBE0 は厳密とはいえないまでも分子間力を近似的に再現するため無機結晶の計算に使われているが、有機高分子結晶でも良い近似となりうることを本論文で示す。

2.4 基底関数系

LCAO 法と呼ばれる方法で HF, およびコーンシャム軌道の基底として原子軌道型の関数を用いた。これは各原子位置に s, p, d, f の原子軌道型の関数を配置してその線形結合として分子軌道を表す方法である。

原子軌道型の関数としてはガウス関数の線形和からなる関数を用いた。Gaussian 型関数 (GTF) は以下の式で表される。

$$\begin{aligned}\chi(r; \alpha) &= \sqrt{N}(x - X)^l(y - Y)^m(z - Z)^n \exp(-\alpha r^2) \\ N &= \frac{2^{2(l+m+n)+\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{3}{2}}}{(2l - 1)!!(2m - 1)!!(2n - 1)!!\pi^{\frac{3}{2}}}\end{aligned}\quad (2.16)$$

原子軌道の近似である基底関数は χ の線形結合で表される。

$$\phi(r) = \sum_i d_i \chi(r; \alpha_i).\quad (2.17)$$

ここで指数 α と係数 d は各元素の基底関数毎に決定し、その組み合わせを基底関数系と呼ぶ。

この基底関数系にはいくつかの形が提案されている。本研究では基底関数形を 3 つのレベルに分けて扱った。

1つ目は Pople らによる基底関数系 6-31G** と 6-311G** で量子化学の研究の初期に開発された、小規模ながらもっともひろく普及している基底関数系である。

2つ目は Godbout らによって開発された DFT 計算に対してリーズナブルな基底関数系 DZVP, DZVP2, TZVP である。

3つ目はポスト HF を念頭に開発された Dunning の correlation consistent polarized valence x-zeta, cc-pVxZ シリーズである。これはポスト HF 法を念頭に精密さを重視した大規模な基底関数系である。

3つの基底関数系は下に行くほど大規模で原子軌道に対する近似が良くなっている。

一例として cc-pVTZ 基底関数系における炭素の s 型基底関数形を Figure 2.3 に、p 型基底関数を Figure 2.4 に炭素の基底関数の α , d を Table 2.1 に示す。この基底関数系では分極関数として d 型基底関数を 2 つ (d^* , d^{**})、f 型基底関数を 1 つ (f^*) 持ち、価電子軌道の 2s, 2p は変分の自由度を増すため 3 つに分割されている。(2s, s' , s'' と 2p, p' , p'')

Table 2.1: cc-pVTZ basis set of Carbon.

α	$d(1s)$	$d(2s)$	$d(s')$	$d(s'')$
8236.	0.000531	-0.000113		
1235.	0.004108	-0.000878		
280.8	0.021087	-0.004540		
79.27	0.081853	-0.018133		
25.59	0.234817	-0.055760		
8.997	0.434401	-0.126895		
3.319	0.346129	-0.170352		
0.9059	0.039378	0.140382	1.000000	
0.3643	-0.008983	0.598684		
0.1285	0.002385	0.395389		1.000000

α	$d(2p)$	$d(p')$	$d(p'')$
18.71	0.014031		
4.133	0.086866		
1.200	0.290216	1.000000	
0.3827	0.501008		
0.1209	0.343406		1.000000

α	$d(d^*)$	$d(d^{**})$	$d(f^*)$
1.097	1.000000		
0.3180		1.000000	
0.7610			1.000000

Table 2.2: cc-pVTZ basis set of Fluorine.

α	$d(1s)$	$d(2s)$	$d(s')$	$d(s'')$
19500	0.000507	-0.000117		
2923.	0.003923	-0.000912		
664.5	0.020200	-0.004717		
187.5	0.079010	-0.019086		
60.62	0.230439	-0.059655		
21.42	0.432872	-0.140010		
7.950	0.349964	-0.176782		
2.257	0.043233	0.171625	1.000000	
0.8815	-0.007892	0.605043		
0.3041	0.002384	0.369512		1.000000

α	$d(2p)$	$d(p')$	$d(p'')$
43.88	0.016665		
9.926	0.104472		
2.930	0.317260	1.000000	
0.9132	0.487343		
0.2672	0.334604		1.000000

α	$d(d^*)$	$d(d^{**})$	$d(f^*)$
3.107	1.000000		
0.8550		1.000000	
1.917			1.000000

Table 2.3: cc-pVTZ basis set of Hydrogen.

α	$d(1s)$	$d(s')$	$d(s'')$
33.87	0.006068		
5.095	0.045308		
1.159	0.202822		
0.3258	0.503903	1.000000	
0.1027	0.383421		1.000000

α	$d(p^*)$	$d(p^{**})$	$d(d^*)$
1.407	1.000000		
0.3880		1.000000	
1.057			1.000000

2.5 固体中の電子

固体科学では一般的に周期境界条件 (PBC) が用いられる。PBC のもとでポテンシャル V はすべての格子ベクトル \vec{R} に対して周期性を持つ。すなわち

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.18)$$

である。

つづいて、簡便のために逆格子ベクトル \vec{k} を導入する。ある格子の逆格子ベクトルはもとの格子の Fourier 変換になっており、実格子ベクトル \vec{R} と逆格子ベクトルは $\vec{R} \cdot \vec{k} = 2\pi n$ の関係にある。(n はある整数。) 実空間の基本格子ベクトルを \vec{a}_i とすると逆格子の基本ベクトル \vec{b}_i は

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.19)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.20)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.21)$$

で表される。この内第一 Brillouin 領域は逆格子の Wigner-Seitz セルであり、これは周期ポテンシャル中の電子状態の理論に現れる基本単位格子である。 \vec{k} は無限の大きさ $L = |\sum n_i \vec{a}_i|$, $n_i \rightarrow \infty$ の結晶では連続体になるが、実際の計算では第一 Brillouin 領域内の離散的な \vec{k} を扱い、その取り方は Pack-Monkhorst グリッドと呼ばれている。[13]

実格子ベクトル \vec{R} と逆格子 \vec{k} を整数 N_i, m_i のもと

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 N_i \vec{a}_i \quad (2.22)$$

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i \quad (2.23)$$

と取るとき、PBC 下の粒子は Bloch 状態

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

を取る。ここで周期 Bloch 関数 $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ は

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.25)$$

の周期性を有し、また

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \cdot \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.26)$$

のように実格子に沿った並進により位相を変える性質を示す。

以上を Bloch の定理といい、このとき、1 電子 Schrödinger 方程式

$$\hat{h}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{n\vec{k}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

の固有値 $\epsilon_{n\vec{k}}$ は \vec{k} に対して連続な関数になり、これらの関数 $\epsilon_n(\vec{k})$ に含まれる情報をバンド構造と呼ぶ。

第一 Brillouin 領域内のすべての \vec{k} について、このエネルギー準位の統計を採ったものをエネルギー状態密度 (Density of States, DOS) $q(\epsilon)$ と呼ぶ。すなわちエ

エネルギー準位 ϵ から $\epsilon + d\epsilon$ までの状態数が $N(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ のとき、

$$g(\epsilon) = \frac{N(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)}{d\epsilon} \quad (2.28)$$

となる。

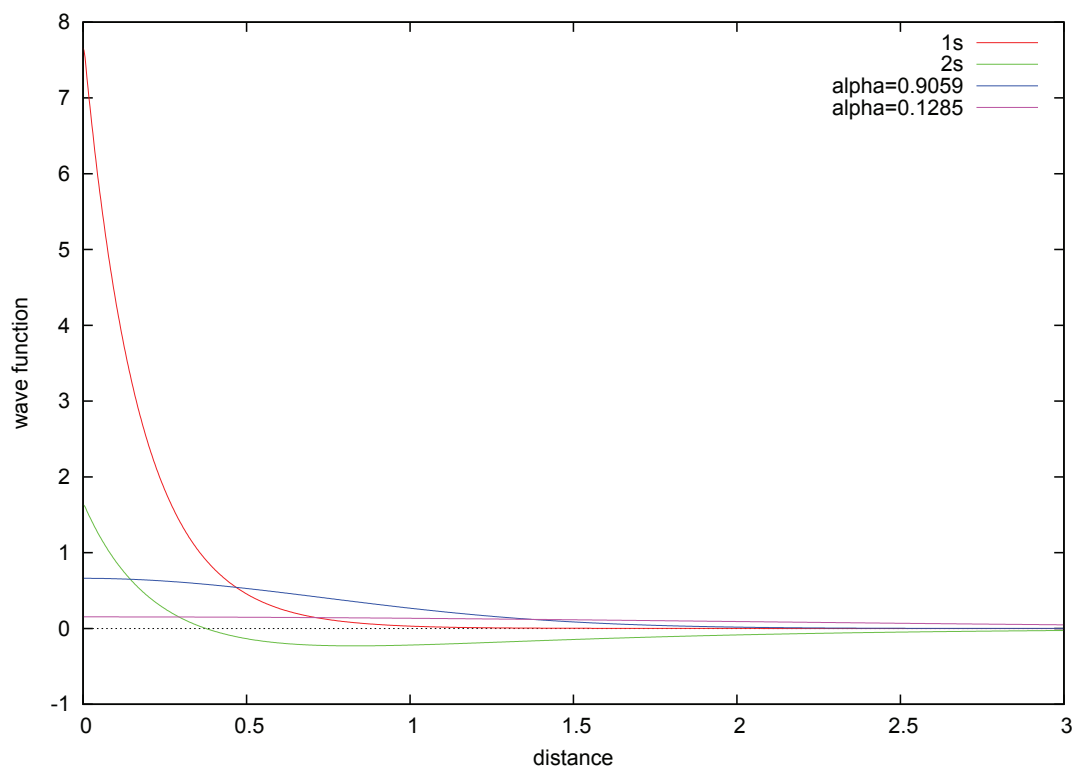


Figure 2.3: Carbon s basis functions of cc-pVTZ basis set.

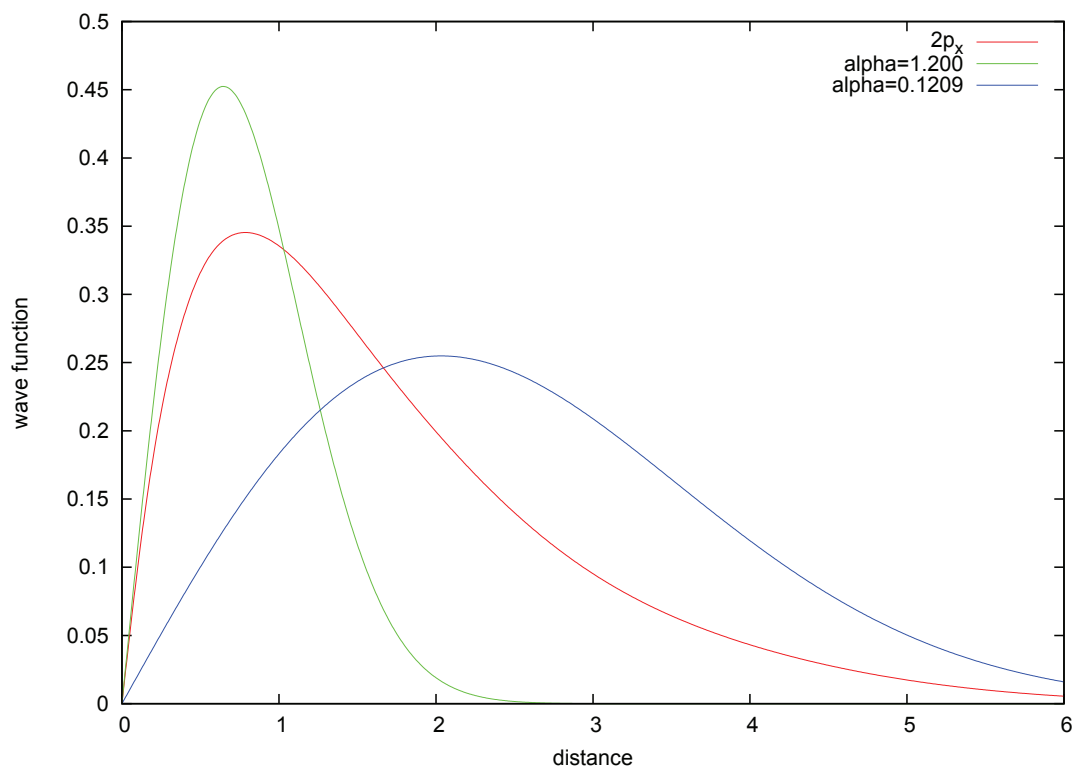


Figure 2.4: Carbon p basis functions of cc-pVTZ basis set along x direction.

参考文献

- [1] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cam. Phil. Soc.*, **23**, 542–548 (1972).
- [2] C. F. v. Weizsäcker, Zur Theorie der Kernmassen. *Zeitschrift für Physik*, **96**, 431–458 (1935).
- [3] J. C. Slater, in *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [4] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, **54**, 16533–39 (1996).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996).
- [7] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200–1211 (1980).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244–13249 (1992).

- [9] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, **37**, 785–789 (1988).
- [10] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372–1377 (1993).
- [11] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, **105**, 9982–9985 (1996).
- [12] C. Adamo, and V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, **110**, 6158–6170 (1999).
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).

第3章 各種量子化学計算法による PVDF I 型結晶の構造計算お よびその結果の比較

本章では定量的な計算手法を確立すべく、各種計算手法で PVDF I 型結晶の格子定数を求め、X 線構造解析 (XRD) による実験値と比較した。とりわけ分子鎖方向である c 軸長の一致は化学結合を再現する上では欠かせないものである。

3.1 緒言

PVDF I 型結晶は構成単位のすべての双極子モーメントが b 軸方向に平行にパッキングしているため、結晶多型の中で最大の残留分極量を持つ強誘電性結晶として不揮発性メモリや焦電性を利用した赤外線センサー、圧電性によるセンサーや発電に応用が期待されている。

I 型結晶ははじめ、Kawai により強い圧電性を示す高分子結晶として見出された。[1] その後、Hasegawa 等により全トランスの $Cc2m$ 底心斜方晶系の結晶構造が決定された。[2] この結晶は低温でも電場の印加により分極反転を起こすことが Furukawa により示され、強誘電体であることが確認された。[3]

強誘電性を中心とした電気物性を理解するためには構成単位の分子構造、および分子鎖間の分子間力と双極子-双極子相互作用からなる協同効果の定量的な理解が不可欠であると考えられる。とりわけ双極子モーメント $\mu = \sum q \cdot \vec{r}$ を評価する

ためには精密な分子構造が必要となる。

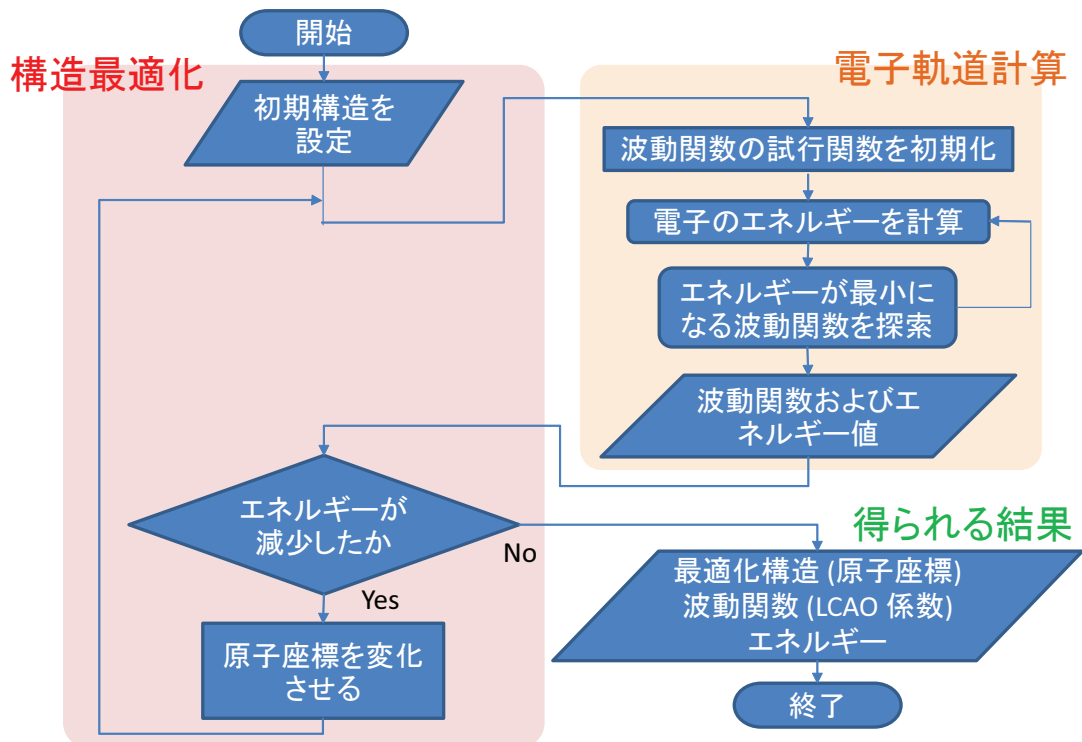
第1章でも述べたとおり最近の取り組みとして、電気物性の評価に密度汎関数法が利用されている。ところが、一般的に密度汎関数法では分散力がうまく取り込まれず、格子定数を正しく再現することすら困難である。そこで、著者はI型PVDFについて分子構造の再現性を反映する格子定数 c について 0.01 Å 以内、分子間力を反映する a 軸長と分子間力と双極子-双極子相互作用の釣り合いを反映する b についても最良の一致という目標を設定して、各量子化学的手法の評価を行った。

3.2 目的

PVDFの結晶多型の中で最も簡単な構造を持つI型結晶に各種量子化学的手法を適用し、格子定数の実測値と計算結果を比較し、最適な手法を探索する。

3.3 計算手法

Hartree-Fock法および各密度汎関数と十分に大きな基底関数系を用いて、構造最適化によりPVDF I型結晶の格子定数を算出した。



構造最適化はまず格子定数および構成する各原子の座標を与え、その構造における電子状態を量子論的に計算を行った。この電子軌道計算 (Self Consistent Field, SCF) においては、波動関数として基底関数型からつくった任意パラメーターを持つ試行関数を与え、そのエネルギーが最小となるパラメーターを探索する変分法をおこなった。それによって決定されたエネルギー値が与えた構造の持つエネルギーということになる。次に原子座標および格子定数をパラメーターとして変化させ同様にエネルギーを計算し、最終的に最もエネルギーの小さくなる構造の探索を行った。このようにして構造として各原子の座標が得られ、電子状態として各準位の波動関数を表す試行関数のパラメーター (基底関数の係数) とエネルギーの値を得た。

ここで用いた手法は Hartree-Fock 法、LDA 汎関数として LDA 交換汎関数と VWN 相関汎関数 [4] の組み合わせ (SVWN)、GGA 汎関数として B88 交換汎関数 [5] と LYP 相関汎関数 [6] の組み合わせ (BLYP) と PBE 交換相関汎関数 [7]、ハイブリッド汎関数として B3LYP [8] と PBE0 [9, 10] である。

Table 3.1: The methods and c length of PVDF Form I crystal.

Method	c length [Å]	Deviation [Å]
Experimental value	2.56	
HF/cc-pVDZ	2.562	+0.00
SVWN/cc-pVTZ	2.539	-0.02
BLYP/cc-pVTZ	2.609	+0.05
PBE/cc-pVTZ	2.591	+0.03
B3LYP/cc-pVTZ	2.582	+0.02
PBE0/cc-pVTZ	2.568	+0.01

続いて、基底関数系を替えてその影響を調べた。Pople の 6-31G**, [11] 6-311G**, [12] DGauss の DZVP, DZVP2, [13] Dunning の cc-pVDZ, cc-pVTZ [14] を使用した。

すべての計算は CRYSTAL 06 [15] 上で基本格子に対して行った。

XRD による実験値は文献より $a = 8.58$ Å, $b = 4.91$ Å, $c = 2.56$ Å である。 [2]

3.4 結果

最大の基底関数系として Dunning の cc-pVTZ 関数が僅かな改変により扱うことができた。p 軌道の原子価三倍基底を最も広がった Gauss 関数、炭素については $\alpha = 0.1209$ 、フッ素については 0.2672 のものと 3 番目に広がった関数、炭素については 1.200 のもの、フッ素については 2.930 のものを選んだ。

各計算手法と c 軸長の関係を Table 3.1 に示す。また、Figure 3.1 に各ハミルトニアンと格子定数および総エネルギーの関係を示す。

HF/cc-pVDZ では格子定数 c が 2.562 Å と実測結果と合致し、炭素骨格の結合様式については正しく評価しているように見受けられる。しかし、電子相関を含まないため a, b についてはやや正確さを欠く。なお、収束性の問題によりこの計

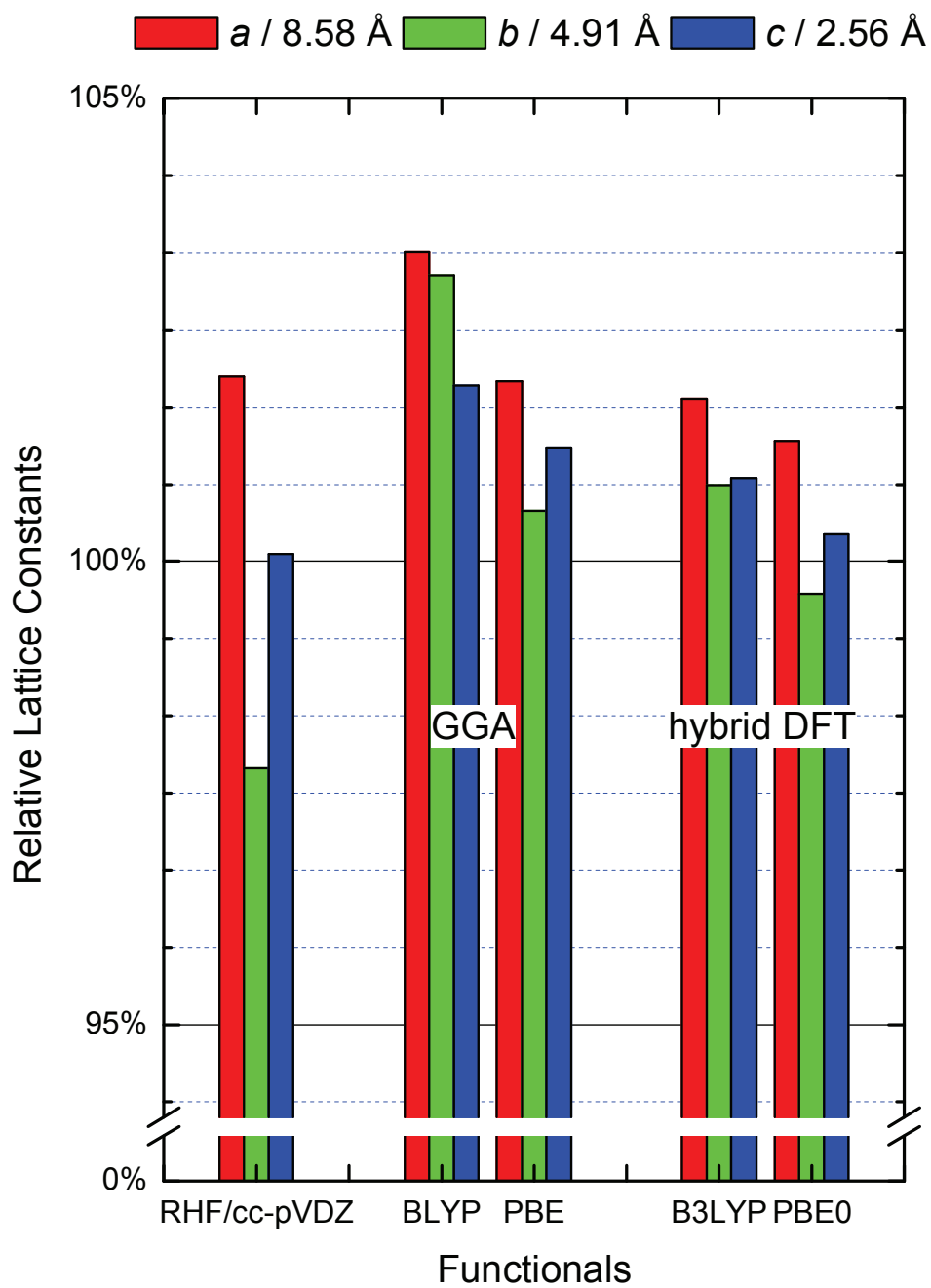


Figure 3.1: The methods and the lattice constants of PVDF Form I crystal.

算では基底関数として cc-pVDZ を用いた。

SVWN/cc-pVTZ では HF 法よりも高い総エネルギーを与え、交換エネルギーを過少に評価していることがわかる。これは同時に a, b 軸方向に 10% も小さい格子定数を算出することにつながっている。 c も過小気味である。

BLYP/cc-pVTZ ではすべての結果の中で最小の総エネルギーを与え、交換エネルギーが過剰であると考えられる。また、格子定数 a, b, c いずれも過大に評価している。PBE/cc-pVTZ でもやや、格子定数を過大に求めている。GGA 汎関数では結合長を約 1% 過大に見積もり、非結合方向特に van der Waals 力のようなエネルギーが小さな効果の評価には向かない。

B3LYP/cc-pVTZ では格子定数の評価、および総エネルギーの過小評価について GGA 汎関数から幾分の改善が見られるが、PBE0 には及ばない。 c 軸長は文献値より 0.02 Å 大きい。

PBE0/cc-pVTZ は格子定数について最良の一致を見せた。

基底関数系と PVDF I 型結晶の格子定数

基底関数と格子定数の関係を Figure 3.2 に示す。

c 軸長はすべて 1% 以内で実測と合致している。また、いずれの基底関数系でも a 軸長は 5% 以内で合致しているが、 b 軸長は基底関数系による違いが大きい。原子価二倍基底関数 6-31G**, cc-pVDZ では総エネルギーが高く、精密な計算には不十分であることがわかる。6-311G** を分割し、6-11111** とした計算でも 6-311G** と大きな違いはなく、改善の余地は見られなかった。DGauss (Godbout ら) の基底関数はこの計算の中で収束性に不安定さを示していた。TZVP 基底関数系は DZVP, DZVP2 に比べ、エネルギーが改善しているが b 軸長の一致が悪くなっている。この中では cc-pVTZ が最大規模の基底関数系で、最低のエネルギーを与えている。

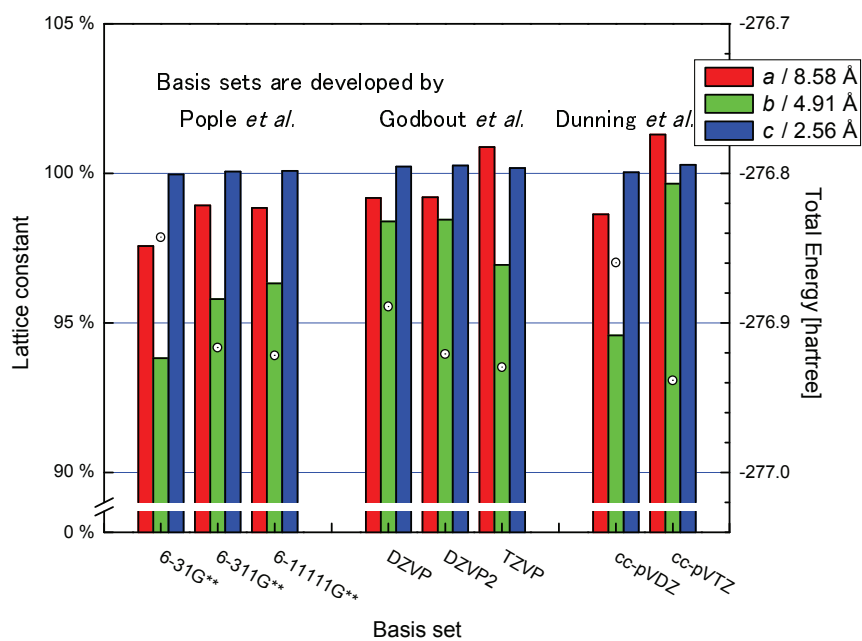


Figure 3.2: Basis sets and the lattice constants of Form I PVDF.

Table 3.2: Population analysis for PVDF Form I crystal by PBE0/cc-pVTZ.

	1s	2s	s'	s''	2p	p'	p''
C _H	2.002	1.414	0.002	-0.355	3.651	-0.041	-0.281
C _F	1.998	1.358	0.016	-0.358	2.833	-0.010	-0.465
			d*	d**	f*		
C _H			0.017	0.068	0.004		
C _F			0.052	0.274	0.030		
	1s	2s	s'	s''	2p	p'	p''
F	1.990	1.885	0.016	0.013	5.394	-0.091	-0.036
			d*	d**	f*		
F			0.001	0.013	0.001		
	1s	s'	s''	p*	p**	d*	
H	1.379	-0.388	-0.315	0.008	0.024	0.002	

ポピュレーション解析

I 型 PVDF の PBE0/cc-pVTZ レベルの計算の Mulliken ポピュレーション解析の結果を Table 3.2 に示す。

水素原子は $+0.289e$ 分正に帯電し、これに結合した炭素は $-0.481e$ 負に帯電している。フッ素原子は $-0.185e$ 負電荷を帯び、これに結合した炭素の電荷は $+0.273e$ であった。

3.5 考察

PBE0/cc-pVTZ の計算により、 $a = 8.691 \text{ \AA}$ (実測値 8.58 \AA), $b = 4.892 \text{ \AA}$ (4.91 \AA), $c = 2.568 \text{ \AA}$ (2.56 \AA) と極めて良い一致をみた。 a の計算値と実測値の差は $+1.3\%$, b では -0.3% , c では $+0.3\%$ だった。この時の総エネルギーは $-276.9385 \text{ hartree}$ でこの結果は妥当に見える。

各ハミルトニアンごとの特徴を分析した。HF 法と PBE0 は c 軸長の合致がよく、炭素骨格の化学結合を定量的に評価できるものと思われるが、HF 法では電子相関を含まないため総エネルギーを高く見積もり、また電子の混みあうフッ素原子周りの評価には疑問が残る。

基底関数系の探索からは扱ったすべての基底関数系が化学結合を評価するには十分な規模を持っていることがわかり、 b 軸方向には双極子-双極子相互作用による局所場と分子間力の釣り合いがあり、これを評価することの困難さが伺える。6-311G** と TZVP 基底関数系では分極関数が少なく、双極子-双極子相互作用と van der Waals 力の釣り合いが悪く、cc-pVTZ 同等の分極関数 2df, 2pd 規模が必要と考えられる。

基底関数系と Mulliken ポピュレーション解析の結果から この結晶の定量的評価には特に炭素についてよく広がった基底関数が必要であることがわかった。また、 C_F の原子軌道は結合したフッ素の影響で大きく歪められていることがわかった。

以上より PBE0/cc-pVTZ レベルの計算が PVDF 結晶多型の評価には必要であると考えられる。

参考文献

- [1] H. Kawai, The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)". *Jpn. Jour. Appl. Phys.*, **8**, 975–976 (1969).
- [2] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Polym. J.*, **3**, 600–610 (1972).
- [3] T. Furukawa, Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions*, **18**, 143-211 (1989).
- [4] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200–1211 (1980).
- [5] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [6] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, **37**, 785–789 (1988).
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996).
- [8] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372–1377 (1993).

- [9] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, **105**, 9982–9985 (1996).
- [10] C. Adamo, and V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, **110**, 6158–6170 (1999).
- [11] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis for Use in Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257–2261 (1972).
- [12] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, **72**, 650–654 (1980).
- [13] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Can. J. Chem.*, **70**, 560–571 (1992).
- [14] T. H. Dunnign Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007–1023 (1989).
- [15] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D ’ Arco, and M. Llunell, in *CRYSTAL 06 User’s Manual*, (University of Torino, Torino, 2008).

第4章 PVDF 各結晶型の結晶構造及び電子構造の解析

前章で最良の結果を得た PBE0/cc-pVTZ の手法を4つの結晶多型に拡張した。この手法の正確さを確認するために価電子 X 線光電スペクトルの再現を目指した。

4.1 緒言

PVDF は少なくとも4つの結晶多型を持っている。I型とII型の構造は Hasegawa らにより決定され、I型は全トランスの分子鎖が $Cm2m$ の底心斜方晶系にパッキングした形で、II型は TGT \bar{G} の分子鎖が反平行 up-down で擬斜方晶の $P2_1/c$ の単斜晶系にパッキングしている。[1] III型の構造は Lovinger により決定された Cc の単斜晶系の結晶格子を持っている。[2] IV型の存在は Davis らにより示唆され、格子定数はII型と同じで $P2_1cn$ の単純斜方晶系であると考えられている。[3]

後にII型, III型, IV型では並行-反平行、分子鎖の up-down が統計的にランダムにパッキングしていることが判明したが、本論文では各空間群を満たすものとして取り扱う。

4.2 計算手法

各結晶型の基本格子に対して構造最適化を行い、格子定数の計算と実験値を比較した。正確な分子構造を求めるために 2,2,4,4,6,6-hexafluoroheptane (Figure 4.1) の MP2/aug-cc-pVTZ レベルでの計算を行った。また、バンド図、状態密度 (DOS)

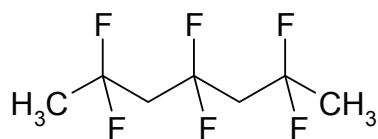


Figure 4.1: The structure of 2,2,4,4,6,6-hexafluoroheptane

を求め、その結果から価電子 X 線光電スペクトル (vXPS) を Gellius モデル [4, 5] でシミュレートした。

結晶の計算には CRYSTAL 09,[6] オリゴマーの精密計算には Gaussian 03 [7] を使用した。

4.3 パッキングエネルギー

CH_2CF_2 単位あたりの総エネルギーは I 型が -276.9385 hartree, II 型が -276.9396 hartree, III 型が -276.9395 hartree, IV 型が -276.9394 hartree で極小となった。

I 型に対する相対的なパッキングエネルギーは II 型が -2.9 kJ/mol, III 型が -2.7 kJ/mol, IV 型が -2.5 kJ/mol といずれも小さな値を示した。

4.4 格子定数

各結晶型の算出された格子定数と文献値 [1, 2] を Table 4.1 に原子座標を Table 4.2–4.5 にそれぞれ示す。

PBE0/cc-pVTZ でいずれの結晶でも格子定数 c が 1% 以内で合致し、 a, b でも 5% 以内の一致を示した。パッキングエネルギーが 3 kJ/mol 以内と小さくこれが各結晶型がそれぞれ安定に存在できる理由となっている。

Table 4.1: The lattice constants of PVDF polymorphs. Calculated value (reference value) for each column.

	Form I	Form III	Form IV	Form II
	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
	$Cm2m$	Cc	$P2_1cn$	$P2_1/c$
a	8.691 (8.58)	4.892 (4.96)	5.011 (4.96)	5.029 (4.96)
b	4.893 (4.91)	9.568 (9.67)	9.999 (9.64)	9.976 (9.64)
c	2.568 (2.56)	9.226 (9.20)	4.645 (4.62)	4.646 (4.62)
β		94.06 (93.0)		90.40 (90.0)

Table 4.2: Calculated atomic coordinates of Form I PVDF.

$$a = 8.6915 \text{ \AA}, b = 4.8929 \text{ \AA}, c = 2.5675 \text{ \AA}$$

Atoms	x/a	y/b	z/c
C	0.00000	0.00000	0.00000
C	0.00000	0.16922	0.50000
F	0.12518	0.33861	0.50000
H	0.10140	-0.13091	0.00000

Table 4.3: Calculated atomic coordinates of Form III PVDF

$$a = 4.8923 \text{ \AA}, b = 9.5677 \text{ \AA}, c = 9.2259 \text{ \AA}, \beta = 94.0618^\circ$$

Atoms	x/a	y/b	z/c
C	0.05221	0.01228	0.00573
C	0.14279	-0.11365	-0.07845
C	0.04666	-0.12082	-0.23867
C	0.13111	-0.00037	-0.33272
F	0.16399	0.13109	-0.04893
F	-0.22582	0.02980	-0.01751
F	0.14793	-0.24434	-0.28910
F	-0.23256	-0.13677	-0.25221
H	0.06739	-0.20835	-0.02863
H	0.36628	-0.11754	-0.06936
H	0.04106	0.09536	-0.29321
H	0.35336	0.01087	-0.31781

Table 4.4: Calculated atomic coordinates of Form IV PVDF

$$a = 4.6008 \text{ \AA}, b = 8.7785 \text{ \AA}, c = 4.5582 \text{ \AA}$$

Atoms	x/a	y/b	z/c
C	0.23015	0.18237	-0.15136
C	0.33130	0.18466	0.16506
F	0.23331	0.05079	0.28839
F	-0.37093	0.17527	0.17682
H	0.31052	0.07723	-0.24980
H	-0.00735	0.17932	-0.15434

Table 4.5: Calculated atomic coordinates of Form II PVDF.

$$a = 5.0294 \text{ \AA}, b = 9.9762 \text{ \AA}, c = 4.6462 \text{ \AA}, \beta = 90.4027^\circ$$

Atoms	x/a	y/b	z/c
C	0.23270	0.19295	-0.14389
C	0.32210	0.19084	0.16994
F	0.22361	0.07318	0.27958
F	-0.40758	0.17731	0.18435
H	0.30505	0.10007	-0.23812
H	0.01615	0.18939	-0.14954

Table 4.6: The bonding parameters of Form I PVDF.

	Oligomer	Crystal
C-C length [\AA]	1.525	1.528
C-F length [\AA]	1.363	1.368
C-H length [\AA]	1.090	1.090
C-C-C angle [deg.]	114.4	114.4
F-C-F angle [deg.]	107.0	105.4
H-C-H angle [deg.]	108.7	108.0

4.5 分子構造

2,2,4,4,6,6-hexafluoroheptane の MP2/aug-cc-pVTZ 計算の 3-5 位の結合パラメーターと PBE0/cc-pVTZ での I 型の結合パラメーターを Table 4.6 に示す。この計算では炭素骨格の内部回転角は 180° だった。

オリゴマーの精密計算と I 型結晶の PBE0/cc-pVTZ レベル計算が合致したことから分子構造が求まった。また、III 型のゴーシュ内部回転角は 59.2° であり、II 型と IV 型のゴーシュ内部回転角はそれぞれ 61.2° , 61.9° と求まった。

H-C-H 角が正四面体角 109.5° に近く、また C-H 長もアルカンの典型的な値 1.09 \AA となっている。C-C-C 角はポリエチレンの 112° よりやや大きく c 軸長もポリエチレンの 2.54 \AA より大きいため、異なる炭素上のフッ素間の反発により炭素骨格が引き伸ばされていることがわかる。F-C-F 角は結晶ではオリゴマーよりもさらに小さな値を示しているが、これはパッキングにより生じる双極子-双極子相互作用に起因するものと考えられる。F-C-F 角は結晶中でもオリゴマー内でも正四面体角よりも小さく、また、同一炭素上のフッ素間の距離は 2.176 \AA でフッ素の vdW 半径 1.35 \AA ないし 1.33 \AA の 2 倍よりも接近している。このことから同一炭素上のフッ素原子同士で弱い結合性の相互作用が生じていることが示唆さ

れる。一般的に C-F 結合距離は炭素の共有結合半径 0.77 Å とフッ素の共有結合半径 0.64 Å の和よりも小さな 1.34 Å が典型的な数値として知られており、この短小化はイオン性-共有結合性の共鳴によるものとして知られているが、本研究ではこれよりは大きな 1.368 Å を得た。このことは同一炭素上のフッ素同士で弱い結合性の相互作用を持ち、その分 C-F 結合が弱められているものと考えられる。

全般的に分子構造は文献値と異なる部分が多く、これらが構造散乱因子のフィッティングにより求められたものでないことがわかる。

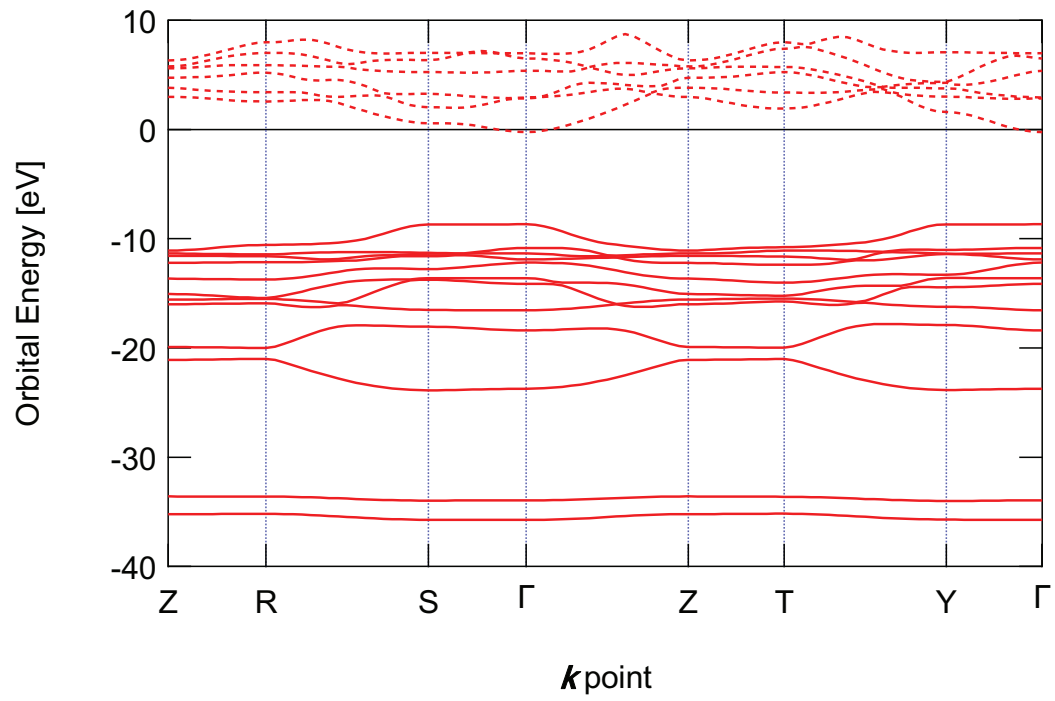
4.6 バンド図

得られたバンド図を Figure 4.2 に示す。I 型結晶では基本単位格子内に CH_2CF_2 ユニットが 1 つあり、16 本の電子バンドを持つ。残る結晶型では基本単位格子には CH_2CF_2 ユニットは 4 つずつあり、64 本の電子バンドを持つ。炭素およびフッ素の 1s 軌道準位は低く、このバンド図上では表示しない。

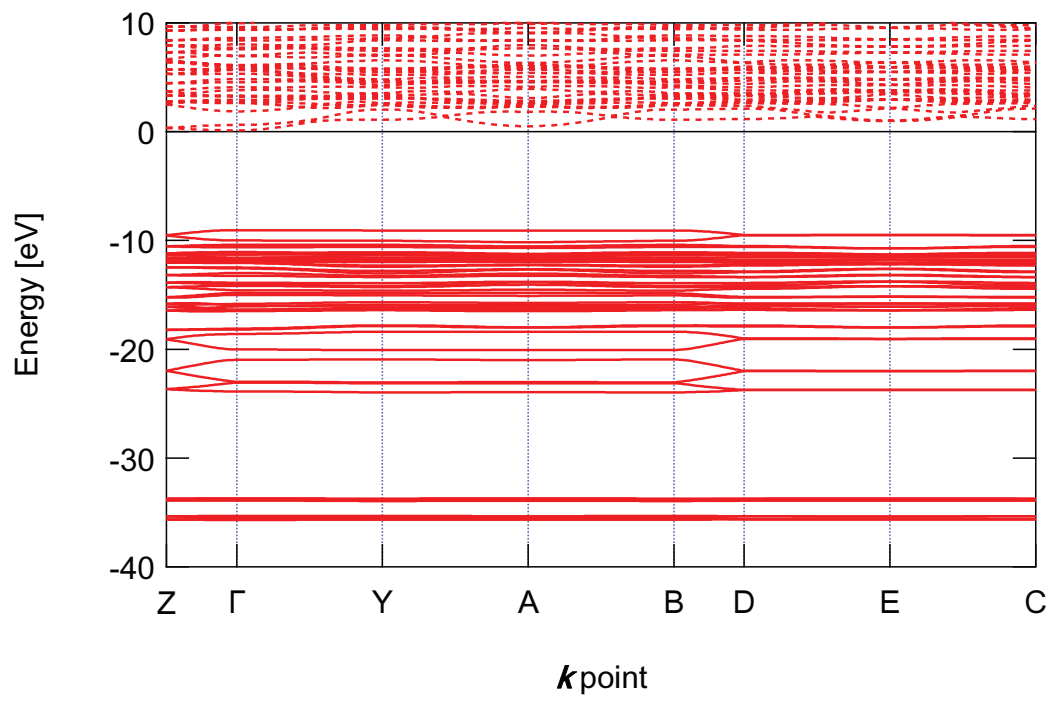
I 型のバンド図を見ると、導電帯の下端が Γ 点で真空準位より低く、二次関数状になっていることからワイドバンドギャップの n 型半導体性を示す可能性がある。対して、他の結晶型では導電帯が真空準位より高く、強く縮退しているため、半導体性を示すとは考えにくい。各結晶型のバンド図で 18–25 eV に a_3^* 方向に強く分散したバンドがあり、これらは C-C 間の σ 結合であり、実空間でも分子鎖 a_3 軸方向に分布していることと対応している。

45, 43 eV に 2 本の分裂した電子バンドがあるが、これは F2s の結合性、反結合性軌道であり、そのギャップ 2 eV は 1 つの炭素上の 2 つのフッ素間に弱い結合的な相互作用が生じていることを示している。

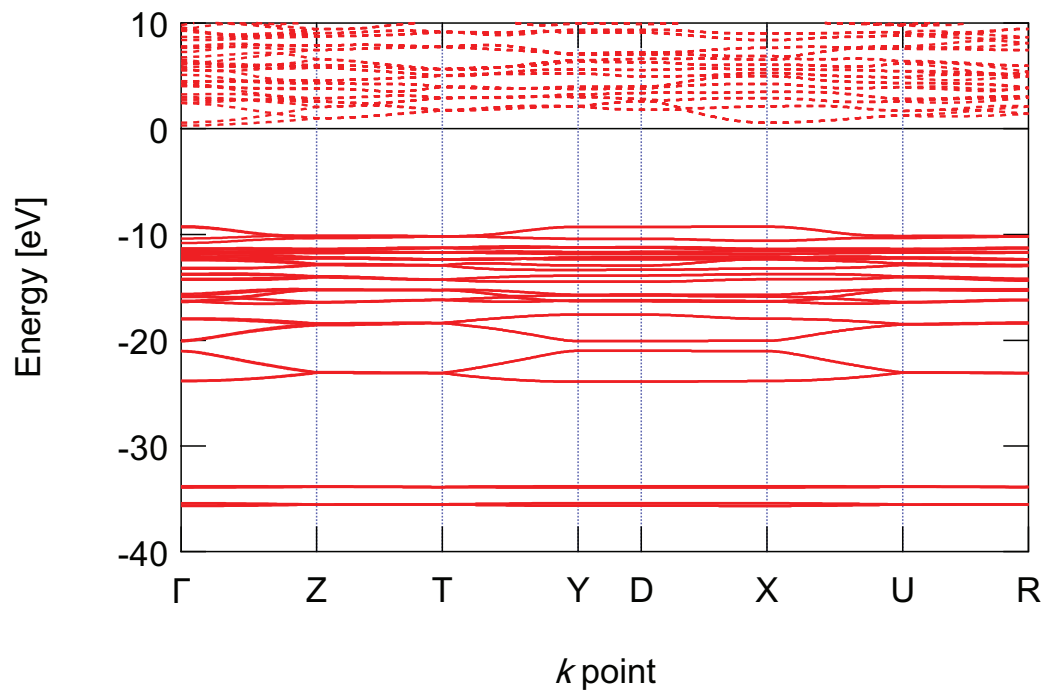
(a)



(b)



(c)



(d)

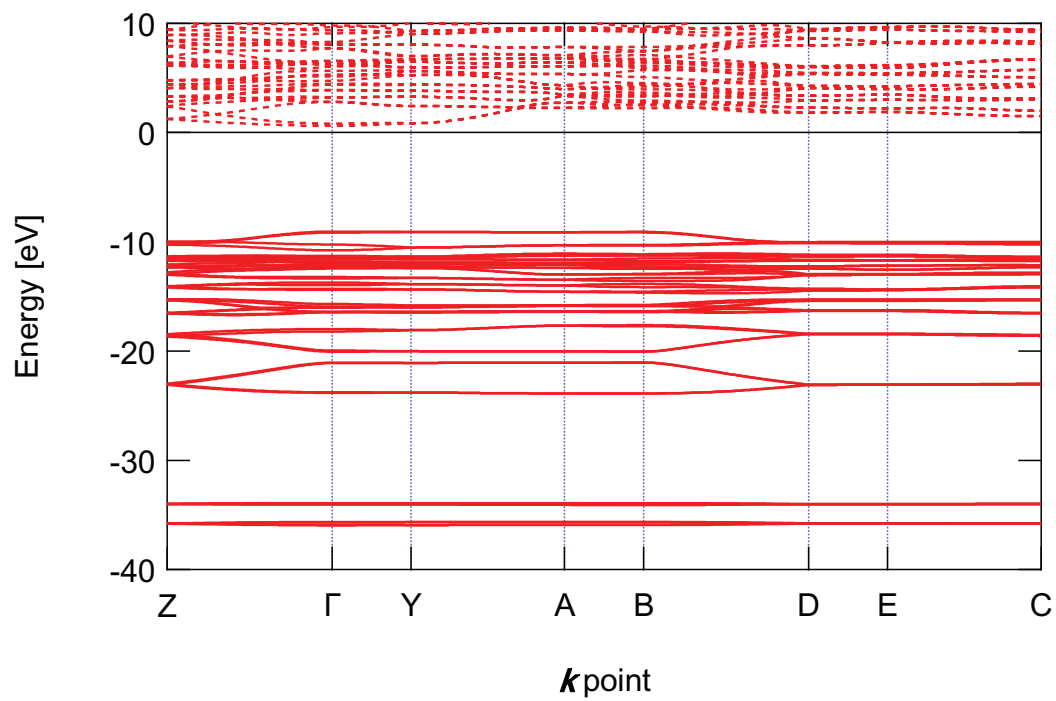


Figure 4.2: The band structures of polymorphs of PVDF (a) Form I, (b) Form III, (c) Form IV, and (d) Form II.

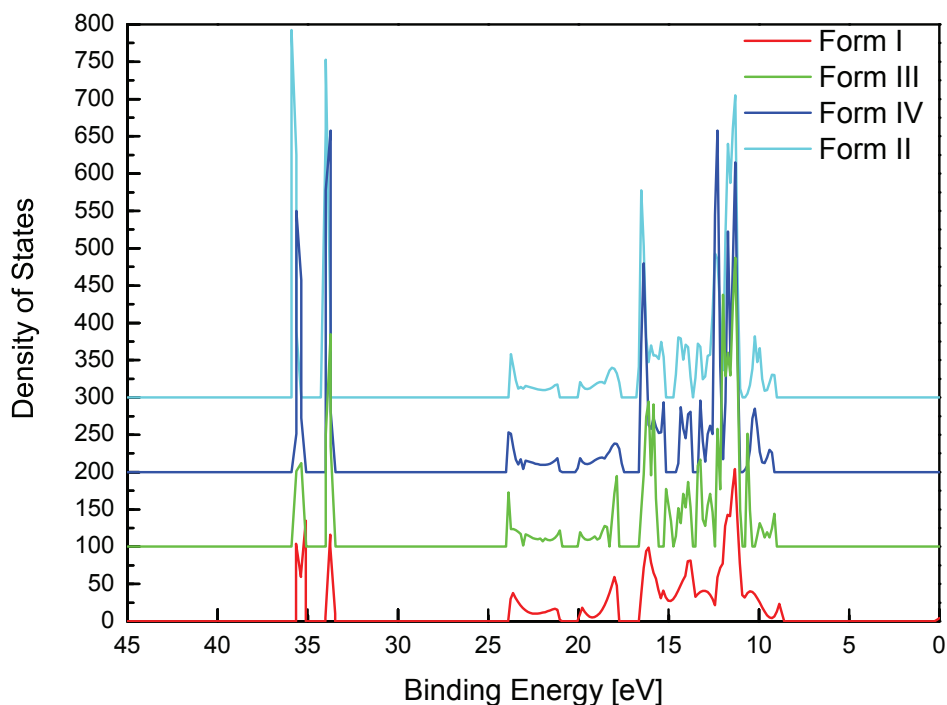


Figure 4.3: DOS of the four polymorphs of PVDF.

4.7 状態密度図と価電子 X 線光電スペクトルのシミュレーション

状態密度図 (DOS) を Figure 4.3 に示す。4つの結晶型はいずれも似た DOS を持つが、II型, IV型では15 eV 付近に Form I, Form III には見られないギャップが有り、これは部分的な TT コンフォメーションの構造に由来するものと考えられる。

得られた状態密度に Table 4.7 の Yeh が求めた衝突断面積 [8] を乗じて vXPS のシミュレーションを行った。結果を Figure 4.4 に示す。15 eV と 25 eV のブロードなピークはそれぞれ骨格の π 軌道と F2p 軌道である。それより低い 8–15 eV

Table 4.7: Relative photoionization cross section of each atomic orbital for H, C, and F atoms (relative to C 2s).

Atom	Atomic orbital	Al $K\alpha$ cross section
H	1s	0.0041
C	2s	1.0000
	2p	0.0323
F	2s	4.2797
	2p	1.0256

のブロードなピークは σ 結合の F2p 軌道である。さらに、10 eV に F2p のローンペアが認められる。このようにシミュレーションと実測は良い一致を見せた。

4.8 まとめ

PVDF のすべての結晶型について PBE0/cc-pVTZ レベルの構造最適化計算により格子定数を求め、これが結合方向に 0.01 Å 以内、分子鎖方向にも 5 % 以内の高い精度で実測値と一致することを確認した。この時のパッキングエネルギーの差は総じて小さく、PVDF の結晶多型がいずれも安定して存在することを説明した。得られた分子構造の精密さを確認し、構造を明確にした。

引き続き vXPS のシミュレーションにより本計算の精密さを確認し、その過程のバンド図の解析から CF₂ 残基内の引力的相互作用を発見した。また、PVDF の半導体性について議論した。改めて本計算手法の精密さをみとめた。

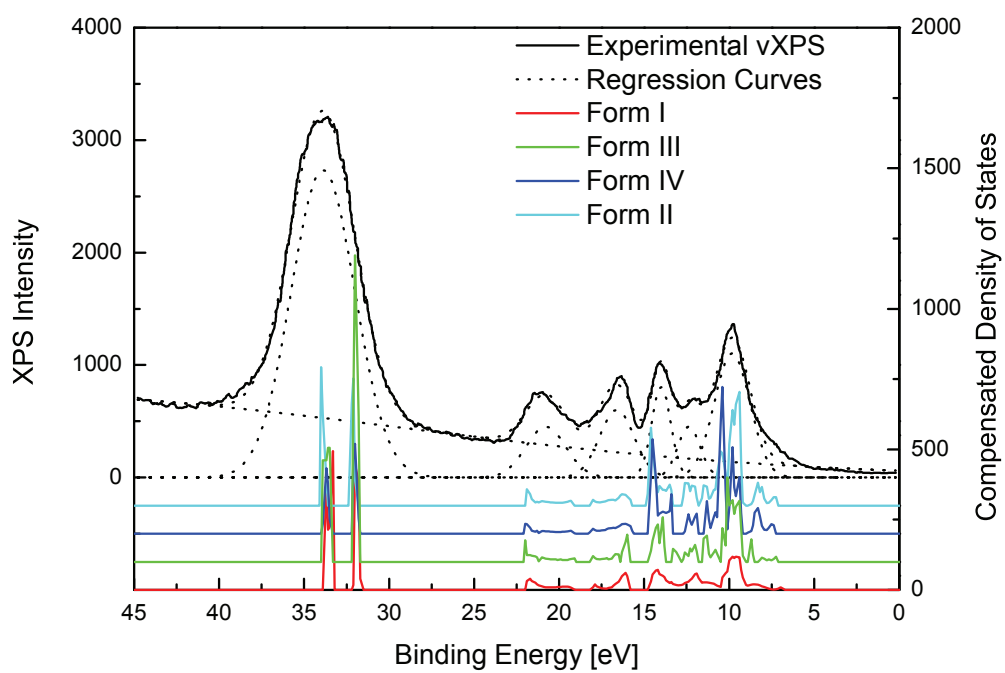


Figure 4.4: Comparison of compensated DOSs and experimental vXPS of the polymorphs of PVDF.

参考文献

- [1] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Polym. J.*, **3**, 600–610 (1972).
- [2] A. J. Lovinger, Unit Cell of the γ Phase of Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, **14**, 322–325 (1981).
- [3] G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, Electric-field-induced phase change in poly(vinylidene fluoride), *J. Appl. Phys.* **49**, 4998–5002 (1978).
- [4] U. Gelius and K. Siegbahn, ESCA studies of molecular core and valence levels in the gas phase. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **54**, 257–268 (1972).
- [5] U. Gelius, Recent progress in ESCA studies of gases. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 985–1057 (1974).
- [6] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, and M. Llunell, CRYSTAL09 User's Manual (University of Torino, Torino, 2009).
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara,

K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03. Revision D.02, (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).

- [8] J. J. Yeh, in *Atomic Calculation of Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters*, (Gordon and Breach Science Publishers, Newark, NJ, 1993).

第5章 PVDF 各結晶型の物性

本章では PVDF 結晶多型の基準振動を求めることによりさらに計算手法の評価を行う。そして、これまでの結果を元に自発分極量を算出・評価する。また、Debye モデルにより化学ポテンシャルの評価を行い、各結晶型の構造と物性の相関を調べる。

5.1 緒言

基準振動は分子の結合の強度を反映し、その評価は計算結果の妥当性の評価に利用されてきた。

最近の研究により、PVDF の成膜の際に成膜温度と気圧を変えることで結晶型の制御ができることが示された。結晶の生成は固体の化学ポテンシャルが溶液の化学ポテンシャルを下回るときに起こり、著者は結晶の化学ポテンシャルの温度依存性を調べることによりこれを説明できると考えた。

一方、PVDF I 型結晶の P_s の理論的な予測は長年にわたり重要な目標とされてきた。もっとも基本的な予測は体積当たりのモノマー単位の双極子モーメントを足し合わせることで得られる。電気陰性度から予測されるモノマー単位の双極子は $\mu = 2.1 \text{ D}$, $P_s = 130 \text{ mC/m}^2$ を得る。この予測では剛体双極子を仮定している。一般的に結晶中の双極子は局所場と呼ばれる電場を受けている。これは周辺的双極子が作る電場の集合であり、分極率により実際的な双極子モーメントを増大させる。Lorentz 場による予測では P_s は 220 mC/m^2 に及ぶ。Lorentz 場の理論は点双極子を立方晶以上の高い対称性の格子点に置いたものを仮定している。I 型

PVDF の格子点に離れた正負電荷を置いた計算では低い電場を与え、 P_s は剛体双極子近似に近いものとなる。近年の Hartree-Fock 法や分子動力学、密度汎関数法 (DFT) を用いた計算では主に分子鎖間の相互作用により I 型 PVDF の P_s が 170–180 mC/m² にまで至っている。

PVDF I 型以外にも III 型, IV 型が自発分極を持つことは知られているが、III 型, IV 型のみを含む高配向試料は得られておらず、残留分極量、自発分極量は知られていない。そこで I 型結晶の自発分極量が妥当に求まることを確認し、未知の III 型, IV 型の分極量を求めた。

5.2 計算手法

3つの結晶多型 (I–III 型) に対して基準振動を求め、赤外・ラマンスペクトルと比較した。この時、構造は先に PBE0/cc-pVTZ で求めた物を使い、振動計算には cc-pVTZ 基底関数の分極関数を cc-pVDZ のものに変えた基底関数 cc-pVTZ(d,p) を用いた。すなわち、PBE0/cc-pVTZ//PBE0/cc-pVTZ(d,p) レベルの計算を行った。この時同時に Debye モデルによる化学ポテンシャルの温度依存性を見積もった。

また、極性を持つ3つの結晶多型 (I 型, III 型, IV 型) について自発分極量を局在化 Wannier 関数近似を用いて求めた。Wannier 関数 $W_n(\vec{r})$ 以下のように表される。

$$W_{n\vec{R}}(\vec{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \psi_{n\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} d\vec{k}. \quad (5.1)$$

ここで、 V は単位格子の体積で、積分は第一 Brillouin ゾーン全域について行う。また、 $\psi_{n\vec{k}}$ は Bloch 軌道である。この時分極は

$$P = \frac{e}{V} \sum_A Z_A \vec{R}_A - \frac{2e}{V} \sum_n \langle w_n | \vec{r} | w_n \rangle \quad (5.2)$$

と表される。

5.3 振動スペクトル

得られた I 型の Γ 点における基準振動を文献値 [2] とともに Table 5.1 に示す。また II 型の結果を Table 5.2 に III 型の結果を Table 5.3 にまとめた。

I 型 PVDF の τ (CH_2) モードの文献値 (980 cm^{-1}) と計算値 (1195 cm^{-1}) が異なっている。文献値では分子力学計算と実測の Raman 振動ピークとのすり合わせを行ったようだが、C-H 結合の力場を求めるにあたって非調和的な ν (CH_2) モードを調和振動として扱い、そのために誤った力場を構築したため、 τ (CH_2) モードの帰属を誤ったものと考えられる。著者は 1210 cm^{-1} に他に帰属されないピークを発見し、これが τ (CH_2) モードであると考えられる。また、フォノン分散曲線 (Figure 5.1) から 980 cm^{-1} に見られるピークは B_2 対称の CF_2 の非対称伸縮の第 1 Brillouin ゾーン境界での振動であることが示された。 1500 cm^{-1} 以下でのスケーリングファクターは 0.9869 となり、以上の点を除き基準振動も十分よく再現された。帰属の誤りは II 型, III 型でもみとめられた。

特性バンドは I 型で 508 cm^{-1} , 880 cm^{-1} で、計算値は 509 cm^{-1} , 897 cm^{-1} , III 型では 442 cm^{-1} に対し 406 cm^{-1} とよく一致している。II 型の特性バンドは 531 cm^{-1} に対し 536 cm^{-1} , 612 cm^{-1} が 615 cm^{-1} , 766 cm^{-1} が 773 cm^{-1} , 795 cm^{-1} が 801 cm^{-1} , 976 cm^{-1} が 1015 cm^{-1} となった。

5.4 化学ポテンシャルの温度依存性

化学ポテンシャルの温度依存性 (Figure 5.4) から高温では II 型の化学ポテンシャルが最も低く、融解再結晶や高温でキャストした場合 II 型が有利に生成することがわかる。同様に低温で I 型の化学ポテンシャルが低く、溶媒を制御して低温でキャストした場合 I 型が生成するものと考えられる。

Table 5.1: Vibrational frequencies at Γ point of PVDF Form I.

Calculated value [cm^{-1}]	Experimental value [cm^{-1}]	Symmetry	Description
43	70	B_2	Librational mode
260	260	A_2	τ (CF_2)
418	442	B_2	ρ (CF_2)
451	468	B_1	ω (CF_2)
510	508	A_1	δ (CF_2)
858	840	A_1	ν_s (CF_2)
897	880	B_2	ρ (CH_2)
1082	1071	B_1	
1189	1177	B_2	ν_a (CF_2)
1195	980 1210	A_2	τ (CH_2)
1317	1273	A_1	
1428	1398	B_1	ω (CH_2)
1454	1428	A_1	δ (CH_2)
3133	2980	A_1	ν_s (CH_2)
3212	3022	B_2	ν_a (CH_2)

τ : twisting, ρ : rocking, ω : wagging, δ : bending,

ν_s : symmetric stretching, ν_a : asymmetric stretching

Table 5.2: Vibrational frequencies of Form II crystal PVDF.

A_g mode				
21	30	79	203	283
384	486	618	812	886
1104	1162	1260	1322	1441
1460	3116	3215		
A_u mode				
7	140	288	348	383
536	773	869	887	1015
1189	1215	1345	1412	1454
3136	3213			
B_g mode				
47	88	289	322	361
439	790	868	875	1004
1163	1244	1352	1428	1457
3099	3202			
B_u mode				
74	207	284	389	482
615	801	882	1110	1162
1266	1324	1438	1461	3123
3220				

Table 5.3: Vibrational frequencies of Form III crystal PVDF.

A' mode				
36	76	111	159	195
264	300	365	389	414
477	545	449	786	828
880	889	906	989	1087
1138	1178	1192	1267	1277
1360	1407	1434	1444	1458
3123	3136	3182	3195	
A'' mode				
17	44	105	133	222
226	256	309	339	395
424	519	551	617	734
802	854	888	902	1049
1067	1105	1157	1223	1267
1307	1341	1419	1438	1460
3124	3135	3183	3194	

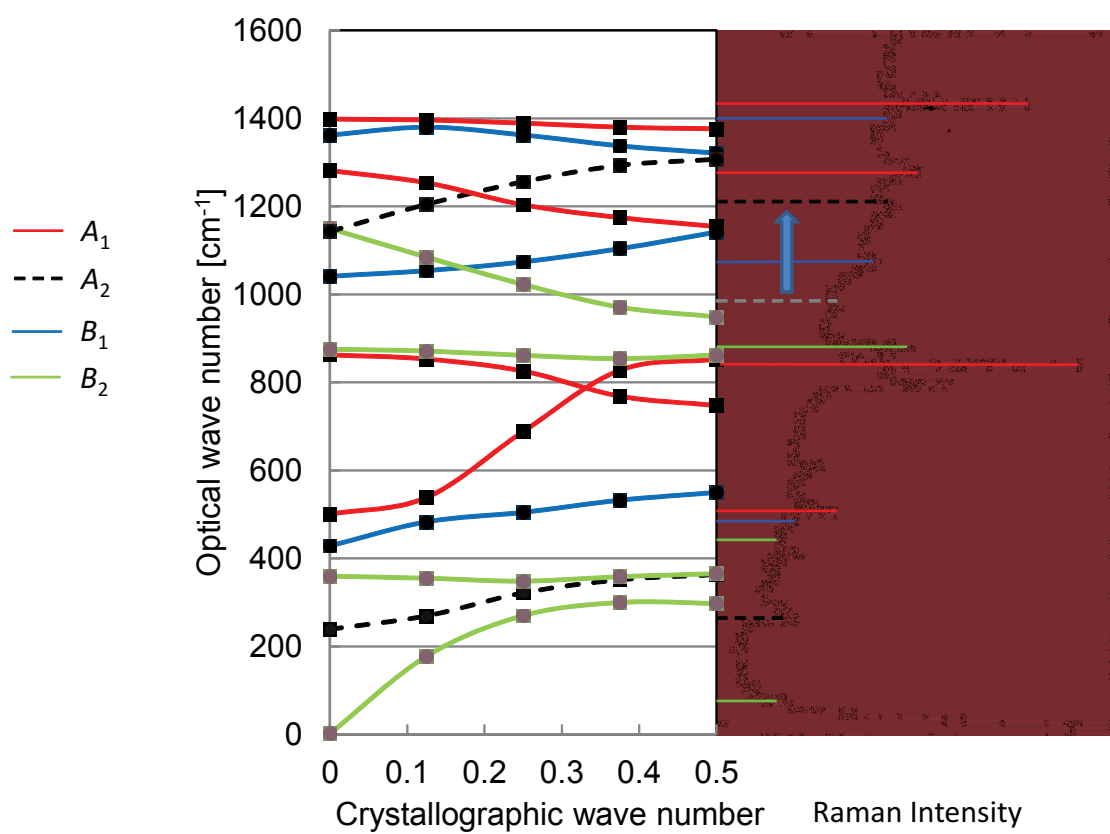


Figure 5.1: Phonon dispersion of Form I PVDF. Left chart is phonon dispersion along a_3^* direction. Right chart is experimental Raman spectrum.

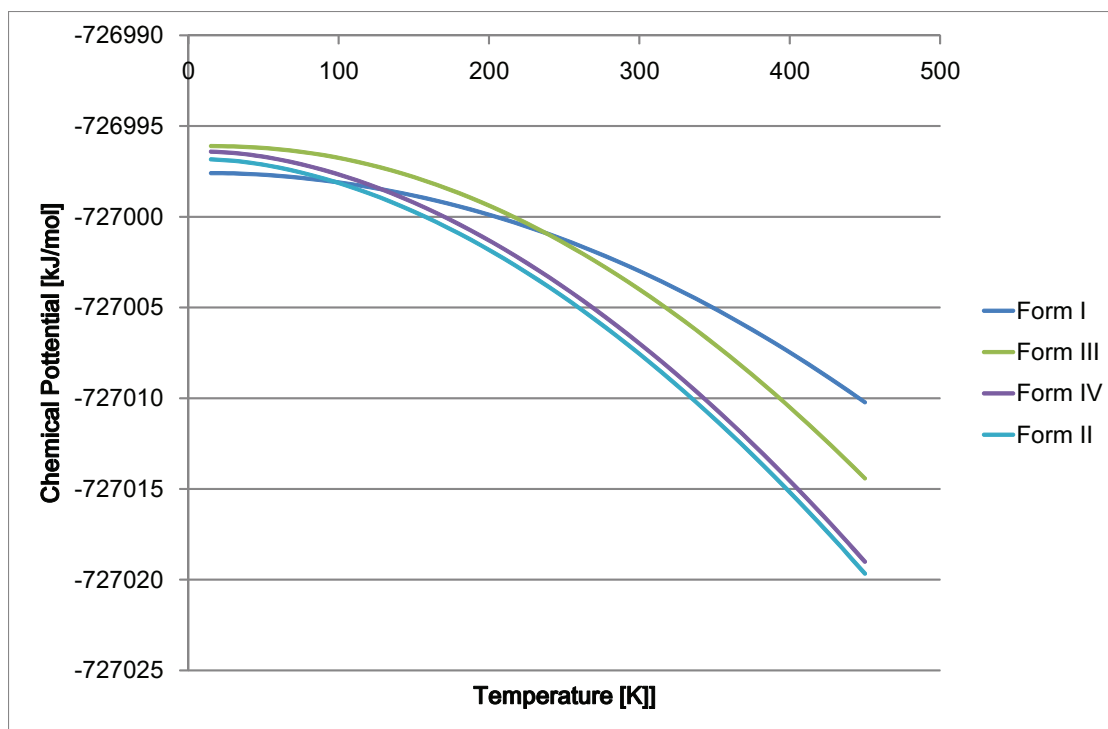


Figure 5.2: Temperature dependency of chemical potentials of PVDF polymorphs.

Table 5.4: Atomic charge of PVDF Form I.

	Classical model		Mulliken Polulation	
	Electronegativity	Oligomer	Chain	Crystal
C _H	-0.134	-0.284	-0.254	-0.481
H	0.067	0.121	0.105	0.289
C _F	0.438	0.491	0.381	0.273
F	-0.219	-0.191	-0.172	-0.185

5.5 自発分極量

I 型の P_s を局在化 Wannier 関数近似から 176 mC/m^2 と求めた。

III 型, IV 型の P_s はそれぞれ 71 mC/m^2 , 85 mC/m^2 と求まった。III 型の分極量は I 型の 40%, IV 型は 48% である。これらの結晶は分子鎖周期中にゴーシュとマイナスゴーシュのコンフォメーションを交互に含むため、I 型結晶の 50% の分極量を持つと考えられ、IV 型はこれに合致する。III 型ではこの予測よりも小さく、双極子が互いに強め合う強誘電的相互作用が小さいことが示された。

I 型の自発分極量は Nakhmanson が Berry 位相近似により 178 mC/m^2 と予測し、[3, 4] これを裏付けるものとなった。

Mulliken ポピュレーション解析により C-H 結合の極性の増大が見られる。これが古典的な予測 130 mC/m^2 と本研究における計算値 176 mC/m^2 のギャップの原因となっているものと考えられる。古典的な予測より 35% 大きな自発分極量を得たことから PVDF において強誘電的相互作用が存在していることが示唆された。他の原因が考えにくいことから、C-H 結合の極性を増大させるような局所場ができていたものと推定される。フッ素原子の電荷は各理論で概ね $0.2e$ と一定であり、HSAB 理論によおける硬さ、原子分極率の低さを反映しているものと考えられる。

5.6 まとめ

PVDF I 型, II 型, III 型結晶の基準振動を PBE0/cc-pVTZ(d,p) レベルで求め、実測値と比較した。特性バンドとはよく一致したが、実測値の IR/Raman スペクトルの帰属に誤りを発見した。その点を除き得られた Γ 点におけるフォノンの振動周波数は実測値と合致した。得られた基準振動から Debye モデルにより各結晶型の化学ポテンシャルの温度依存性を求め、高温で II 型が最も低く、融解再結晶や高温での成膜によりこれが生成することを裏付けた。また、低温で I 型の化学ポテンシャルが低くなり、低温で成膜することで I 型結晶がより有利に生成することを示唆した。

これまでの結晶構造、vXPS のシミュレーション、フォノンと基準振動の議論を通じて高い精度が裏付けられた PBE0/cc-pVTZ レベルで局在化 Wannier 関数近似により I 型結晶の自発分極量を求め、最近の予測を裏付ける結果を得た。III 型と IV 型結晶の自発分極量を初めて予測した。

これらの結果は成膜プロセス等の改善により PVDF の強誘電性に関する物性量が更に引き上げられるということを示している。

参考文献

- [1] M. Kobayashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, **8**, 158–171 (1975).
- [2] K. Tashiro, Y. Itoh, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, Polarized Raman spectra and LO-TO splitting of poly(vinylidene fluoride) crystal form I, *Macromolecules*, **18**, 2600–2606 (1985).
- [3] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, and J. Bernholc, *Ab Initio* Studies of Polarization and Piezoelectricity in Vinylidene Fluoride and BN-Based Polymers. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 115504 (2004).
- [4] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, and J. Bernholc, Collective polarization effects in β -polyvinylidene fluoride and its copolymers with tri- and tetrafluoroethylene. *Phys. Rev. B*, **72**, 115210 (2005).

第6章 総括

本論文は、密度汎関数法 (DFT) により各結晶型の自発分極量を理論的に追究することを目的に、プログラム CRYSTAL 09 を用いて、周期境界条件のもとエネルギー最小化をおこない、各結晶型の単位格子定数をよく再現する汎関数および基底関数系を確立し、価電子 X 線光電子スペクトルおよび赤外吸収 / Raman 散乱スペクトル等の分光特性を計算して実測値と比較するとともに、検証された構造および電子状態から極性をもつ結晶型について自発分極量を評価した。本論文は全 6 章からなる。

第 1 章では、強誘電性高分子 PVDF の結晶多型および自発分極量に対する理論的予測に関する研究背景と本論文の研究目的を述べた。

第 2 章は、本論文に用いた DFT 法を中心とした量子化学的手法について述べた。

第 3 章では、PVDF I 型結晶の特性解析に用いる最適な DFT 法を確立することを目的に、PVDF I 型結晶の格子定数の実測値と計算値の違いについて、各種 DFT 法、もしくは比較のため Hartree-Fock 法と基底関数の組み合わせをテストした。その結果、汎関数として Perdew-Burke-Ernzerhof zero-parameter (PBE0) ハイブリッド汎関数を、また基底関数系として、correlation consistent polarized valence triple-zeta (cc-pVTZ) 基底関数系を用いた場合に、格子エネルギーが最も低く、格子定数も実測値に最も合う構造が得られることが分かった。

第 4 章では、第 3 章で最適な DFT 手法として確立した PBE0/cc-pVTZ を他の結晶多型に適用し、パッキングエネルギー、バンド構造、および状態密度をそれぞれ算出するとともに、得られた電子構造を用いて、価電子 X 線光電スペクトル (vXPS) をシミュレートした。その結果、いずれの結晶型とも格子定数について

は、 c 軸方向には 1% 以内の一致、 a, b 軸方向には 5% 以内、 β については 20 mRad 以内と極めて良く実験値と合致した。また、算出されたパッキングエネルギーは I 型を基準として、II 型が -2.9 kJ/mol、III 型が -2.7 kJ/mol、IV 型が -2.5 kJ/mol と、そのエネルギー差はごく小さく、これが PVDF が多様な結晶多型を持つ起因であることを明らかにした。さらに、導出したエネルギーバンド図から、PVDF 鎖の同一炭素上に結合した 2 つのフッ素原子間に弱い結合的な相互作用が生じること、ならびに PVDF 結晶が n -型半導体性をもつことを示唆した。また、得られた電子構造を用いて、価電子 X 線光電スペクトル (vXPS) をシミュレートした結果、実測と合致した。

第 5 章では、PVDF I-III 型結晶について、PBE0/cc-pVTZ//PBE0/cc-pVTZ(d,p) レベルの振動計算で赤外/ラマンスペクトルの再現を試みた結果良い一致が得られ、DFT 計算法の妥当性を確認した。以上の検証を踏まえ、3 つの極性結晶 (I 型、III 型、IV 型) の自発分極 P_s を求めた。その結果、I 型の P_s は最も大きく、 176 mC/m² と求められ、古典的予測 130 mC/m² および最大の実測残留分極量 (100 mC/m²) を大きく超えた。また、III 型と IV 型の自発分極はそれぞれ 71 mC/m² と 85 mC/m² と算出された。これにより、PVDF の自発分極の形成機構に「Coulomb 力によって双極子が相互に安定化される強誘電的相互作用が関与している」ことを示唆した。さらに応用面では、残留分極量の実測値に対して理論的な自発分極量はかなり大きいことから、高次構造の制御によって強誘電特性の大幅な向上が期待できることも示された。

本章では本研究の「総括」を述べている。本研究の成果として、

1. PVDF の結晶多型の構造および分光特性に対する DFT の理論的解析には、PBE0/cc-pVTZ 法が最適であること、
2. PVDF が結晶多型を示す起因を明らかにしたこと、
3. すべての結晶型に対する自発分極量を理論的に決定したことを挙げている。

以上、本論文の成果は、PVDF の各結晶型の種々の物性に対する基礎的知見と与えるとともに、今後の強誘電性や圧電性材料開発への応用研究の発展に大きく貢献するものと期待される。

以上のように本研究では PVDF の各結晶型に対して網羅的で高精度な計算を行い、結果として結晶内の分子構造と化学結合の詳細を明らかにした。また、振動スペクトルに対し新たな解釈を得た。そして、著者は初めて 3 つの結晶型の自発分極量を求めた。本手法は PVDF の強誘電性の評価に貢献したのみならず、広範な固体の結晶構造および電気物性の評価に応用が可能なものであるとみとめられる。また、応用面において成膜プロセスの改良によっては、より高い強誘電特性を持った試料の作成が可能であることを示した。

今後の展望としては静的な結晶の理解を終えたので動力的に PVDF の結晶生成や分極反転挙動につなげていくことが考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教員の矢島博文教授には大変お世話になりました。また修士課程まで所属していた研究室の古川猛夫先生には、小林理学研究所に移られたあともご指導いただきました。遠藤一央先生には、量子化学計算の理論についてご指導いただき、XPSデータをご提供いただきました。矢島研究室土屋好司先生には快適な研究室環境を維持していただいたこと感謝しています。また、高橋芳行先生には投稿論文から公聴会発表まで手厚いご指導いただきました。

本研究には高速並列計算機システムを利用しました。