

氏名（本籍） 伊^{とう}藤^{あきら}哲（千葉県）
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 甲第1046号
学位授与の日付 平成26年3月20日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目 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

論文審査委員 (主査) 教授 矢島 博文
教授 築山 光一 教授 宮村 一夫
教授 山田 康洋 教授 佐々木健夫
嘱託教授 古川 猛夫 教授 小向得 優

論文内容の要旨

ポリフッ化ビニリデンは高い機械的強度と耐薬品性を有した高性能エンジニアリング・プラスチックであるのみならず、圧電性、焦電性、そして強誘電性をもつ機能性高分子である。ポリフッ化ビニリデン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 Form I、II、III、および IV と呼ばれている。Form I は all trans の分子鎖からなり、Form II と IV は trans-gauche-trans-minus gauche の分子鎖からなり立っており、Form III は (trans)₃-gauche-(trans)₃-minus gauche のコンフォメーションの分子鎖から出来ている。Form I, III, および IV は平行パッキングを取り、Form II は反平行にパッキングしている。したがって、3つの結晶型は極性を持ち、強誘電性結晶である。自発分極は強誘電体の協同効果を反映した量で、その理論的予測は長年に渡り重要な目標となっていた。

CRYSTAL 09 を用いて Perdew-Burke-Ernzerhof のゼロ・パラメーターハイブリッド汎関数 (PBE0) によるポリフッ化ビニリデン (PVDF) の各結晶多型の構造と電子状態の計算を行った。計算された格子定数は実測値とよく合致した。導出したバンド分散およびフォノン分散は実測の価電子 X 線光電スペク

トルおよび赤外／ラマンスペクトルとよい対応を見せた。極性をもつ結晶型について自発分極量を見積もった。

本論文は6つの章から構成される。第1章は「序論」、第2章は「理論的背景」、第3章として「各種計算手法と PVDF Form I 結晶の格子定数」、第4章「PVDF 結晶多型の構造及び電子構造」、第5章は「PVDF 結晶多型の物性」、そして第6章の「総括」からなる。

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解説する。

第3章「各種計算手法と PVDF Form I 結晶の格子定数」ではポリフッ化ビニリデン Form I 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。また、PBE0 ハイブリッド汎関数を用いて基底関数系への依存性を確認した。 c 軸長は容易に収束したが、特に b 軸長については双極子-双極子相互作用と分子間力の釣り合いの評価が難しく大規模な基底関数系を必要とすることがわかった。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 結晶多型の構造及び電子構造」では PBE0/cc-pVTZ を用いた計算を他の結晶多型に拡張した。ポリフッ化ビニリデンの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、

Form I:	$a = 8.58 \text{ \AA}$,	$b = 4.91 \text{ \AA}$,	$c = 2.56 \text{ \AA}$,	
Form II:	$a = 4.96 \text{ \AA}$,	$b = 9.64 \text{ \AA}$,	$c = 4.62 \text{ \AA}$,	$\beta = 90.0^\circ$,
Form III:	$a = 4.96 \text{ \AA}$,	$b = 9.67 \text{ \AA}$,	$c = 9.20 \text{ \AA}$,	$\beta = 93.0^\circ$,
Form IV:	$a = 4.96 \text{ \AA}$,	$b = 9.64 \text{ \AA}$,	$c = 4.62 \text{ \AA}$.	

対して、算出された値は以下のとおり、

Form I:	$a = 8.691 \text{ \AA}$,	$b = 4.893 \text{ \AA}$,	$c = 2.568 \text{ \AA}$,	
Form II:	$a = 5.029 \text{ \AA}$,	$b = 9.976 \text{ \AA}$,	$c = 4.646 \text{ \AA}$,	$\beta = 90.04^\circ$,
Form III:	$a = 4.829 \text{ \AA}$,	$b = 9.568 \text{ \AA}$,	$c = 9.226 \text{ \AA}$,	$\beta = 94.06^\circ$,
Form IV:	$a = 5.011 \text{ \AA}$,	$b = 9.999 \text{ \AA}$,	$c = 4.645 \text{ \AA}$.	

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 Form I を基準として Form II が -2.9 kJ/mol, Form III が -2.7 kJ/mol, Form IV が -2.5 kJ/mol とごく小さな違いがあるのみで、これこそポリフッ化ビニリデンが多様な結晶多型を持つ理由となっている。

バンド図からは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ていることを示し、半導体性について議論した。

第 5 章「PVDF 結晶多型の物性」ではポリフッ化ビニリデン Form I-III 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。基準振動を元に各結晶型の化学ポテンシャルを評価した。その結果、溶液から再結晶化するとき低温では Form I が有利に生成し、高温では Form II が生成することを示唆した。また、3 つの極性結晶(Form I, III, そして IV) 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、Form I の P_s は 168 mC/m² と求めた。Form III と Form IV の自発分極としてそれぞれ 71

mC/m^2 と $85 \text{ mC}/\text{m}^2$ 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。

以上のように著者はポリフッ化ビニリデン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。これらの結果はポリフッ化ビニリデンの各結晶型の構造と物性の相関を明確にするものである。また、本手法はポリフッ化ビニリデン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。

論文審査の結果の要旨

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は高い機械的強度と耐薬品性を有した高性能エンジニアリング・プラスチックであるのみならず、圧電性、焦電性、そして強誘電性をもつ機能性高分子である。PVDF の特徴の一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、II 型、III 型および IV 型と呼ばれている。I 型は **all trans** の分子鎖からなり、II 型と IV 型は **trans-gauche-trans-minus gauche** の分子鎖からなり立っており、III 型は **(trans)₃-gauche-(trans)₃-minus gauche** のコンフォメーション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。したがって、3 つの結晶型 I 型、III 型および IV 型は極性を持ち、強誘電性結晶である。PVDF の個々の結晶型に関して、強誘電体の協同効果を反映した量である自発分極量は、複数の結晶多型の共存や配向分布等のため、これまで実測が困難であった。それゆえ、永年にわたり自発分極量に対する理論的予測が重要であり数多くの報告があるが、計算方法による数値のばらつきが大きく高精度の計算が求められている。

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ている。

第 2 章は、本論文で用いた DFT 法を中心とした量子化学的手法について述べている。

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。

第6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、学位(博士)論文として十分価値のあるものと認める。