

|                     |                                                                                   |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Title</b>        | 第一原理計算を用いた高熱伝導率高分子結晶の探索                                                           |
| <b>Author(s)</b>    | 内村, 慶舟                                                                            |
| <b>Citation</b>     |                                                                                   |
| <b>Issue Date</b>   | 2020-03-25                                                                        |
| <b>Type</b>         | Thesis or Dissertation                                                            |
| <b>Text version</b> | ETD                                                                               |
| <b>URL</b>          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/16661">http://hdl.handle.net/10119/16661</a> |
| <b>Rights</b>       |                                                                                   |
| <b>Description</b>  | Supervisor:前園 涼, 先端科学技術研究科, 博士                                                    |

# 博士學位論文概要

## 第一原理計算を用いた高熱伝導率高分子結晶の探索

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]

前園研究室

1920002

内村 慶舟

令和2年3月 (学位授与年月)

## 研究内容

携帯化が著しい電子デバイスなどは、常に「軽量化」、「高い絶縁性」、「高い熱伝導率」といったニーズを抱えている。そこで、一般的に軽く、また高い絶縁性を持つポリマーが注目されているが、アモルファスポリマーの熱伝導率は金属に比べて非常に低い。しかし、ポリマーの分子配向の秩序、すなわち結晶性を上げることによって、これが向上することが知られており、実際、結晶化したポリエチレン (PE) の軸方向の熱伝導率が、金属のそれに匹敵することが報告されている。しかしながら、結晶性の高い高分子を実験的に生成することは一般的に非常に難しい。そこで、熱伝導率を理論的に算定することが出来れば、実験を行う上での指針を与えることが出来る。この理論的算定には、これまで、線形格子モデルや、分子動力学計算による現象論・分子論的アプローチが主に用いられてきたが、予見結果が経験的力場に依存して大きく変わるため、十分な予見信頼性を担保するのが難しい。第一原理計算による算定は、それらの不確実性を取り払うことが期待される。

緩和時間近似は、第一原理的に熱伝導率を評価する方法の1つであり、これまで半導体等の無機結晶系に対して適用され、 $1\text{-}10^2 \text{ W/mK}$  という広い範囲で、実験から得られた熱伝導率をよく再現している。この緩和時間近似を用いて高分子結晶の熱伝導率を評価し、高熱伝導率高分子を探索するにあたり、大きく2つの問題がある。1つは、緩和時間近似が高分子のような柔らかい物質に適用可能かどうか不明なことである。さらにもう1つは、この手法を適用するにあたり、平衡位置からの原子変位に対して、各原子にかかる力を計算する必要があるが、高分子結晶のような対称性の低い物質の場合、考えるべき変位が膨大となってしまう、このままでは高熱伝導率高分子の網羅的探索が行えないということである。そこで本研究では、緩和時間近似の較正と、網羅的探索を行うための方法について考察した。

高分子は通常「ラメラ構造」や「シシカバブ構造」といった構造をとるが、今回のシミュレーションでは、高分子が綺麗に積層しながらどこまでも続くような、所謂、伸びきり鎖を仮定している。このような伸びきり鎖結晶の熱伝導率を直接測定したような実験例は、筆者の知る限り存在せず、それは主に、測定に十分な大きさの伸びきり鎖を成長させることの困難さから来る。しかしながら、高密度ポリエチレンに対する熱伝導率の測定結果から、その試料中に含まれる伸びきり鎖結晶領域の熱伝導率をモデルを用いて見積もる研究が行われており、本研究ではその測定値と我々の結果を比較することで当該手法の較正を行った。また、結晶だけではなく、ポリエチレンファイバーに対する熱伝導率の測定も行われており、こちらは、低密度ポリエチレンマトリックス中において、配向の揃ったポリエチレン鎖の体積分率を変化させながら熱伝導率を測定し、最終的に体積分率 100% の外挿を取ることで、ポリエチレンファイバーの熱伝導率を見積もっている。これら2つの見積もられた熱伝導率、すなわち、伸びきり鎖結晶とファイバーの熱伝導率の値は1桁ほど異なっており、伸びきり鎖結晶の熱伝導率が数百  $\text{W/mK}$  であるのに対して、ファイバーの熱伝導率が数十  $\text{W/mK}$  である。これについて議論するために、先に述べた伸びき

り鎖結晶のシミュレーションだけではなく、孤立した1本のポリエチレン鎖のついてのシミュレーションを行った。得られたシミュレーション結果は、この傾向を非常に良く再現しており、伸びきり鎖結晶のシミュレーション結果が数百 W/mK で、孤立したポリエチレン鎖が数十 W/mK であった。この結果は示唆に富んでおり、すなわち、配向の揃ったポリエチレン鎖を集めたものは、それ以上の意味を持たず、孤立した1本の鎖に対するシミュレーションから得られる熱伝導率で評価が可能であり、それを綺麗に積層することで初めて1桁という劇的な変化を遂げる。また、熱伝導率の温度依存性にも着目し、実験と計算との齟齬が、次元性の差異によって引き起こされていることを明らかにした。

上記の較正の後、その他の典型的高分子に対しても緩和時間近似を適用し、ポリフッ化ビニリデンの $\beta$ 相 (PVDF- $\beta$ ) が、80 K 以下の低温領域において、PE を凌ぐ熱伝導率を有することを明らかにした。さらにそこで得られた「熱伝導率と構造の関係」から着想を得て、実際に緩和時間近似を用いるよりも非常に低い計算コストで、熱伝導率を見積もることの出来る記述子を見つけた。

## 研究の意義

本研究では、マテリアルズインフォマティクスの展開を見据え、より低い計算コストで熱伝導率を評価する方法の提案に主眼をおいている。この観点から研究を進め、計算から得られた「熱伝導率と構造の関係」を発展させることで、ユニットセルの大きさが大きいときに、熱伝導率が著しく小さくなることを見出した。これは、ポリマーの最小繰り返し単位が短いほど、高い熱伝導率を有していることを示しており、今後の材料設計の指針となるものである。また、ユニットセルだけではなく、体積弾性率との関係性も見出しており、最終的にこれらを組み合わせることで、熱伝導率と良く相関する記述子を得ることに成功した。これは、熱伝導率を第一原理計算によってまじめに評価するよりも遥かに小さな計算コストで評価できるため、今後の高熱伝導率高分子探索を大いに加速させる可能性を秘めている。

## 研究業績

### 学術雑誌など

1. K. Utimula, T. Ichibha, R. Maezono, K. Hongo, "Ab initio search of polymer crystals with high thermal conductivity", **Chem. Mater.** 31 13 (2019)
2. K. Utimula, R. Hunkao, M. Yano, H. Kimoto, K. Hongo, S. Kawaguchi, S. Suwanna, R. Maezono, "Machine learning clustering technique applied to powder X-ray diffraction patterns to distinguish alloy substitutions", [arXiv:1810.03972]
3. K. Utimula, K. Nakano, G. I. Prayogo, K. Hongo, R. Maezono, "SHRY:a Suite for High-throughput generation of models with atomic substitutions implemented by python", [arXiv:1911.08071]

4. K. Utimula, T. Ichibha, K. Hongo, K. Nakano, R. Maezono, "Quantum annealing approach to Ionic Diffusion in Solid", [arXiv:1912.13251]
5. H. Wakayama, K. Utimula, T. Ichibha, R. Kuriki, K. Hongo, R. Maezono, K. Oka, K. Maeda, "Light Absorption Properties and Electronic Band Structures of Lead Titanium Oxyfluoride Photocatalysts  $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$  and  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ ", **J. Phys. Chem. C** 122 46 (2018)
6. M. Nakamura, K. Oqmhula, K. Utimula, M. Eguchi, Kengo Oka, K. Hongo, R. Maezono, K. Maeda, "Light Absorption Properties and Electronic Band Structures of Lead-Vanadium Oxyhalide Apatites  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{X}$  (X=F, Cl, Br, I)", accepted in **Chem. Asian J.**

## 国際会議における発表

1. K.Uchimura, T.Ichibha, R.Maezono, K.Hongo, " *Ab initio* thermal conductivity evaluation of polymer systems", 255th ACS National Meeting, POLY 641, 03/21/2018, New Orleans, USA (米国化学会/口頭発表/査読有)
2. K.Uchimura, T.Ichibha, R.Maezono, K.Hongo, " *Ab initio* thermal conductivity evaluation of polymer systems", 255th ACS National Meeting, POLY 641, 03/19/2018, New Orleans, USA (米国化学会/ポスター発表/査読有)
3. K.Uchimura, T.Ichibha, R.Maezono, K.Hongo, "Thermal conductivity evaluation of polymer crystals: An *ab initio* study", 2018 米国材料科学会「MRS fall meeting & Exhibit」, 3034646, 11/29/2018, Boston, Massachusetts, USA (米国材料科学会 (MRS)/口頭発表/査読有)
4. K.Uchimura, T.Ichibha, R.Maezono, K.Hongo, "Materials informatics for polymer crystals with high thermal conductivities", 2019 Advanced Materials Congress, 08/14/2019, Sweden (IAAM/口頭発表 (招待講演)/査読有)
5. K.Uchimura, T.Ichibha, R.Maezono, K.Hongo, " *Ab initio* evaluation of thermal conductivity for polymer crystals towards a QSPR study.", 10th International Conference of the African Materials Research Society (AMRS2019), 12/10/2019, Tanzania, Africa (AMRS/口頭発表/査読有)

## 国内学会・シンポジウム等における発表

1. K.Uchimura, T.Ichibha, R.Maezono, K.Hongo, "第一原理フォノン計算による熱的性質の評価", 複合アニオン第四回若手スクール, 08/27/2018, JAIST, Ishikawa, Japan, (複合アニオン/ポスター発表 (ポスター賞)/査読有)

他 8 報

キーワード

第一原理計算 フォノン 熱伝導率 高分子結晶 機械学習