

## 3P007

### 第一原理計算による籠状シルセスキオキサン(POSS)の熱的安定性の研究

(東北大学 金研) 阿部 弘, 野手 竜之介, 高橋 まさえ, 川添 良幸

近年、ケイ素系有機 - 無機ハイブリッド材料が注目されてきており、半導体分野の絶縁材料や燃料電池分野の膜材料、難燃性材料として POSS ( Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane ) 構造を導入した材料が注目されてきている。代表的な POSS 材料として、図 1 のような  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  骨格の籠状 POSS があり、側鎖部分(R)に、官能基を導入し高分子材料との複合化が行われている。

この籠状 POSS 分子には、側鎖 R 基に依存し熱特性にユニークな特徴<sup>1)</sup>を持っており、原因を明らかにすることが、複合材料の設計に必要となってきた。

本研究では、この R 置換基に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を導入した POSS 構造を選び、8 置換単量体、4 置換の 2 量体及び、分子性結晶について、第一原理計算及び分子動力学計算を行い、実験結果との比較を行った。

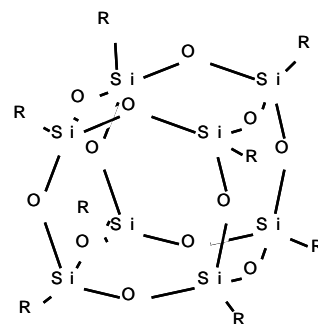


図 1  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  骨格 POSS

#### 【計算方法】

##### POSS 分子の計算

Gaussian03 を用い、B3LYP/6-31+G(d)レベルで構造最適化し、振動解析により、平衡構造を確認した。

##### POSS 分子性結晶の緩和計算と動力学計算

- 1) VASP を用い、X 線構造解析データ ( cif ファイル )<sup>2)3)</sup> をもとに、ウルトラソフト擬ポテンシャル、PW91 電子相関、平面波基底により構造最適化及び、格子緩和を行った。
- 2) VASP を用い、1)を基に POSS 単位で (0001)2x2 3 層スラブ構造に真空 10Å を導入 ( 図 2 ) し、第一原理による分子動力学計算を行った。1) の条件に加え、動力学条件として温度範囲 400 から 2,000K、計算時間 10ps、タイムステップ : 1 fs とした。

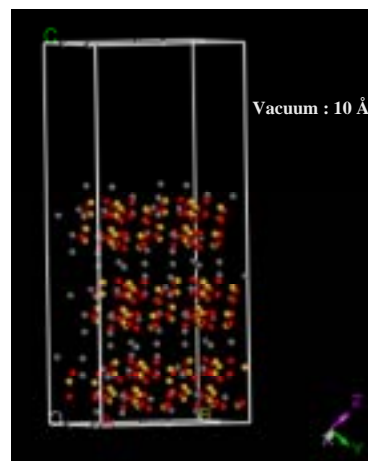


図 2 動力学計算の初期構造  
メチル POSS

#### 【計算結果及び考察】

##### POSS 分子と分子性結晶の最適化構造

図 3 に、8 置換単量体の最適化構造を示す。熱的挙動に影響を与えると予想される  $200\text{ cm}^{-1}$  以下の振動モードを調べると、基本骨格となる水素置換体では 11 の骨格の振動モードが存在した。もっともエネルギーの小さい  $70.3\text{ cm}^{-1}$  の骨格振動を見ると、置換基にアルキル基を導入し、炭素

数を順に増やすことにより、メチル基 44.2、エチル基 66.6、プロピル基 88.6、ブチル基 51.6 とプロピル基を除き低波数シフトした。また、200  $\text{cm}^{-1}$  以下の波数領域に多数の側鎖由来の振動モードが現れた。

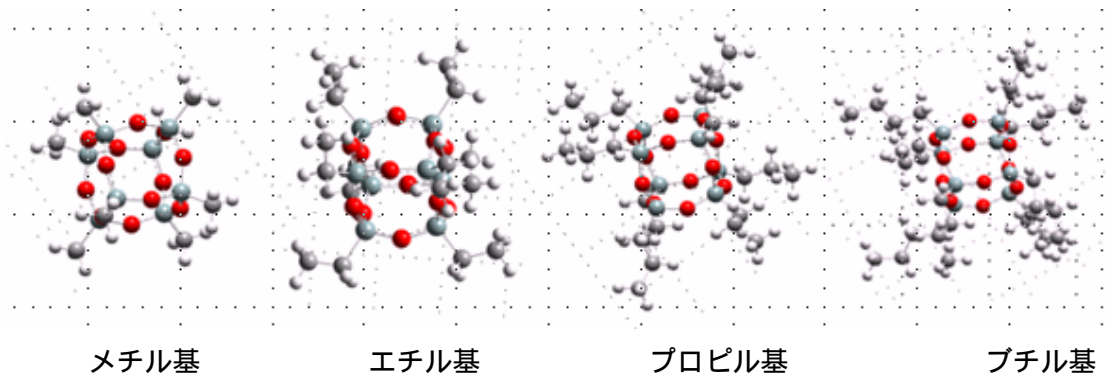


図3 8置換 POSS の最適化構造

4置換2量体および結晶構造の構造最適化計算を行い、X線構造解析の実験結果との比較を行った(表1)。計算された格子定数はX線構造解析の観測結果と良く一致した。結晶における POSS 間の距離と2量体の結果を比較すると、メチル POSS では、良く一致したが、エチル POSS では、2量体のほうが大きい値となった。この結果は、側鎖が長くなる

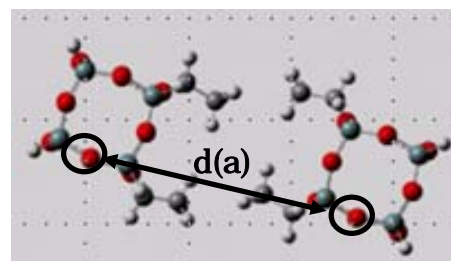


図4 4置換エチル POSS の2量化構造

表1 2分子間距離 $[d(a)]^a$ と結晶データ

	2量体	結晶(計算結果)			結晶(実験結果)			
	d(a)	d(a)	a	b	c	a	b	c
Methyl	8.26-9.67	8.11-9.38	12.017	12.017	12.583	12.498	12.498	13.087
Ethyl	12.05-12.07	9.63-9.64	14.338	14.338	14.849	14.04	14.04	14.54

a: 図4参照

と結晶状態での充填効果が大きくなることを示唆していると考えられる。

### POSS 分子性結晶の熱的挙動

図5に、メチル POSS についての温度上昇前と 600K での動力学計算の結果を示す。600K では、POSS 分子の配向が乱れて空隙が生じているのがわかる。フィルム厚を測ると、17.368Å から 19.156Å に膨張していた。

実験では、メチル POSS が、200 以上で昇華、245 で分解 (decomposition) を開始する。今回の計算結果は、これらの熱特性を反映しているものと考えられる。

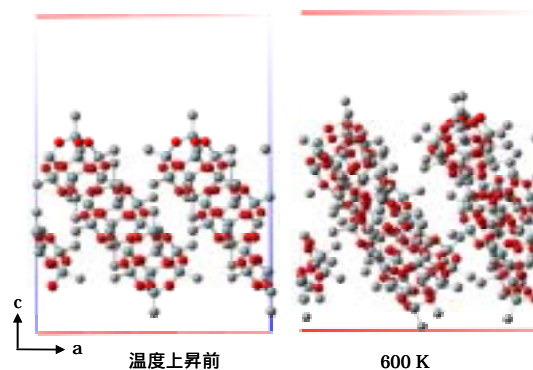


図5 メチル POSS の構造変化

1) Waddon, A. J., Coughlin, E. B., Chem. Mater 2003, 15, 4555

2) Larsson, K. Ark Kemi 1960 16, 203

3) Larsson, K. Ark Kemi 1960 16, 209