



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Experimental and Simulation Studies on Crystal Growth and Crystallinity Evaluation of Organic Materials and Polymers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Yang, Xiaoran
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第15389号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89820
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yang_Xiaoran_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 楊 笑然

審査担当者	主査	教授	忠永 清治
	副査	准教授	原田 潤
	副査	教授	幅崎 浩樹
	副査	教授	島田 敏宏

学位論文題名

Experimental and Simulation Studies on Crystal Growth and Crystallinity Evaluation of Organic Materials and Polymers
(有機材料および高分子の結晶成長と結晶化度の評価に関する実験とシミュレーションによる研究)

物質の単結晶化と結晶性の評価は、物質の機能を引き出す上で重要である。本博士論文の著者は博士課程において、有機半導体の結晶成長、高分子複合材料のプロセス中の結晶性の特性評価を実験とシミュレーションから研究し、この度博士論文にまとめた。

本論文は5つの章から構成されている。

第1章は総論であり、この研究の背景として、有機半導体と高分子複合材料の結晶性と機能の関係について解説している。また、実験・計算技術や材料についてもこの章で説明している。

第2章は、「ナフタレンフラックス法」によるペンタセンの結晶成長の研究を記述している。ペンタセンは、重要な有機半導体材料である。

ナフタレンフラックス法は、最近、著者が所属する研究室で開発された手法であり、本章の研究はその確立に大きく寄与した。この方法は、ナフタレン溶液から分子の結晶を成長させる手法であり、ナフタレンを溶媒として用いると、通常の溶媒に溶けない大きな芳香族分子が溶解するため、結晶成長に適用できる特徴がある。まず、ペンタセンのナフタレンへの溶解度を、ナフタレンの融点 $\sim 280^{\circ}\text{C}$ の高温溶液での光吸収によって決定した。適切な溶解度の温度領域を選定し、H型ガラス管中で徐冷することにより、1cm以上の大きさの結晶を得ることができた。この結晶をレーザー顕微鏡、X線回折、X線極点測定で分析し、結晶構造と形状を明らかにした。ペンタセンは多くの結晶多型を持つため、結晶構造の決定は半導体応用で重要である。その結果、「bulk type」と呼ばれる結晶多型であることがわかった。また、得られた板状の物質は、1つの結晶軸が反転した微小な双晶からなることがわかった。また、超高真空用のコンフラットフランジを用いた装置を作製してナフタレンフラックス法のスケールアップを行い、従来報告のない大きさのペンタセン結晶を得ることに成功した。

第3章では、ナフタレンフラックス法で C_{60} の結晶成長を試みた際に発見された新しい現象について述べている。ナフタレンに混合し加熱すると C_{60} は一見ナフタレンに溶けているように見えるが、ナフタレンフラックス法では粉末が得られるのみで、単結晶を得ることができなかった。また、H型ガラス管の片方を冷却することによりナフタレンを凝集除去することができなかった。著者は、ナフタレンの蒸気圧が C_{60} 添加によって低下するのではないかと考え、ナフタレンの蒸気濃度を、蒸気的光吸収（波長270nm）により温度の関数として測定した。その結果、実際ナフタレン蒸気圧の減少が起これ、 C_{60} 添加量を増やすとより減少幅が大きくなることがわかった。ペンタセンを用いて同様の実験を行った結果、これは C_{60} に特異的な現象であることがわかった。そのメカニズムを解明するために、分子動力学（MD）を用いてナフタレンと C_{60} の混合物のシミュレーションを行った。その結果、ナフタレンと C_{60} は溶融しても混ざらず、 C_{60} がナフタレンから排出されることがわかった。著者は、排除された C_{60} が液体ナフタレンの表面を覆ってナフタレンの蒸発を妨げるモデルを提案した。この現象は、有害な分子性気体の蒸発を防止する手法としての応用が期待される。

第4章では、高分子複合材料のような複雑な物質の振動スペクトルを予測・理解する新しい方法を提案・実証している。対象としているのは、最近精密な実験が行われたPoly(ether ether ketone) (PEEK)の結晶化におけるラマンスペクトルとX線回折のふるまいである。PEEKは、無機充填材との複合材料として頻繁に使用されるエンジニアリングプラスチックである。PEEKの局所的な結晶化挙動は応用上重要であり、マイクロラマン分光法を用いて評価する手法が有効である。実験的にあ

るピークが結晶化中に特徴的な強度の上昇を示すことが報告されているが、そのメカニズムは不明であった。

筆者は、MD シミュレーションとフーリエ変換を用いて局所振動スペクトルを推定する方法を開発した。この手法は、物質中の各位置での振動スペクトルを計算できるため、あるピークが分子内の振動か分子間の振動かの帰属に役立つことが期待される。その結果、PEEK 複合材料中での PEEK の結晶化中に特徴的な増大を示すピークが分子間相互作用に関係していることを見出した。ここで提案された手法の計算時間は第一原理計算に比べて非常に短く、複合材料などの複雑で大規模な系の振動スペクトルの評価にも適用可能である。また、X 線回折強度のシミュレーションも行い、PEEK の結晶化においては最近接分子間に対応する秩序がまず確立し、それから第二近接分子間の秩序に対応する回折ピークが増大する挙動がシミュレーションと実験で一致することを確認した。

第 5 章は、総括的な結論と今後の展望を述べている。著者は、ナフタレンフラックスのスケールアップ法を開発し、従来にないサイズのペントセン結晶の成長に成功した。また、ナフタレンの蒸発気化を防ぐ新たな現象を発見し、分子動力学シミュレーションを用いてその機構を提案した。また、高分子複合材料のような複雑な物質の結晶化測定の解析に適用可能な手法として、分子動力学シミュレーションから振動スペクトルを得てその同定を行う新たな方法の開発を行った。

これを要するに、本博士論文の著者は博士課程において、有機半導体の結晶成長、高分子複合材料のプロセス中の結晶性の特性評価を実験とシミュレーションから研究し、従来にない大きな結晶の育成や、複雑な物質の振動スペクトルの解析に応用可能な計算法の開発を行った。関連する化学の分野の発展と応用に寄与するところ大であり、博士（総合化学）の学位に値するものと認める。