

持続可能なエネルギーシステムの基盤となる絶縁技術に関する基礎研究

研究代表者 東京大学 先端科学技術研究センター 助教 佐藤 正寛

1. 緒言

持続可能なエネルギーシステムの構築に不可欠な再生エネルギー源の大量導入は直流-交流システムの連携によって実現されるため、同システムの基礎となる直流ケーブルやパワーモジュールの高信頼・高耐電圧・高寿命化に対する要求水準が高まっている。これらの電力機器の絶縁には高分子材料が用いられるが、直流システムでは絶縁体内に蓄積する空間電荷が絶縁劣化・破壊を引き起こし、従来の交流システムとは絶縁設計の考え方が一線を画している。直流絶縁への要求に応える絶縁材料を開発するため、高分子材料には種々の添加剤(ドーパント)が添加されている。添加剤によって材料の電気特性が大きく変化することが知られているものの、その要因は明らかになっていない。さらには、添加剤を含まない材料に関しても絶縁材料においてもっとも本質的な、材料中電荷輸送機構すらよくわかっていなかった。これは、現象が本質的に量子論的であるにも関わらず、それを定量的に扱う手段が存在しなかったことによる。計算機、計算アルゴリズムの進歩もあり、今世紀に入ると誘電絶縁分野においても第一原理計算を用いた萌芽的な研究が始まった[1-3]が、非常に初歩的な研究にとどまっていた。一方で、研究代表者は第一原理計算を基本とする、その場しのぎのパラメータを一切用いないマルチスケールなモデリング方法によって有機アモルファス(液体)材料中のあるいは高分子材料の結晶領域における電荷移動度を評価しはじめている[4,5]。

そこで、本研究では第一原理計算を柱としたマルチスケールな計算科学的アプローチにより「高分子」絶縁材料の結晶領域および、非晶領域における電荷移動度を評価(予想)し、さらには低分子のドーピングによる電荷移動度への影響を明らかにすることを目的とした。

2. 研究結果

2-1. 非晶高分子材料中の電荷輸送のモデル化方法の開発

はじめに非晶有機高分子絶縁材料における電荷輸送特性を、その場しのぎのパラメータや現象論的あるいは経験的な式を用いずに予測できる第一原理計算に基づいたマルチスケールなモデル化方法を提案する。第一原理計算の計算時間は(見かけ上、あるいは特に工夫がない場合には)計算する系の規模の4乗に比例する。したがってモノマーが10,000個程度つながる巨大な高分子にそのまま第一原理計算を適用して、その電子状態を決定することは困難である。通常巨大な系は一部を切り出して電子状態を決定する。DNAあるいは高分子有機半導体材料中の電荷輸送を議論する場合には電荷移動サイトを巨大分子から切り出すことでモデル化を行うことが多い。DNA中の電荷

輸送に関しては DNA 鎖を塩基ごとに分けることで電荷局在化領域(電荷のホッピングサイト)を自然に分子のフラグメントとして得ることができる。また、共役二重結合からなる高分子鎖においては二面角が乱れた位置において電子状態の共役が切れると考えて、二面角の乱れを基準に分子鎖をフラグメントに分割している。しかしながら、一般には分子鎖をどこで分割するかは些細な問題ではない。実際、絶縁材料に用いられる高分子は比較的剛直性が小さい、すなわち柔らかい分子が多く、例えばポリエチレンの場合、*gauche/trans* の割合が 4:6 であることから、明らかに共役系の高分子材料のように炭素主骨格の二面角のみを基準に電荷局在領域を決定することは困難であると考えられる(後述)。そこで、本研究ではまずは「柔らかい」分子鎖についても電荷局在領域を決定する方法があるか検討した。その後、高分子鎖を電荷局在領域の特徴長さ程度のオリゴマーによってモデル化することを試みた。分子動力学計算によって炭素数が 100 や 200 のポリエチレンオリゴマー($C_{40}H_{82}$, $C_{100}H_{202}$, $C_{200}H_{402}$)のアモルファス領域を模擬した分子構造を生成し、第一原理計算によってその電子構造を決定し、電荷の局在領域を調べた。

その結果、Figure 1 のように電荷は確かに高分子鎖内で局在化することが示唆された。Figure 2 に高分子鎖内で局在化した電荷の広がり度合いの特徴長さを調べた結果を示す。なお、電荷の広がり度合いの特徴長さは、波動関数を局在基底に展開したときの係数から得ている。Figure 2 のとおり、非晶領域を模擬するポリエチレン分子鎖の長さによらず、電荷局在領域の長さは 14 Å 程度と、ポリエチレンの Kuhn 長と同程度となることがわかった。ここで、Kuhn 長

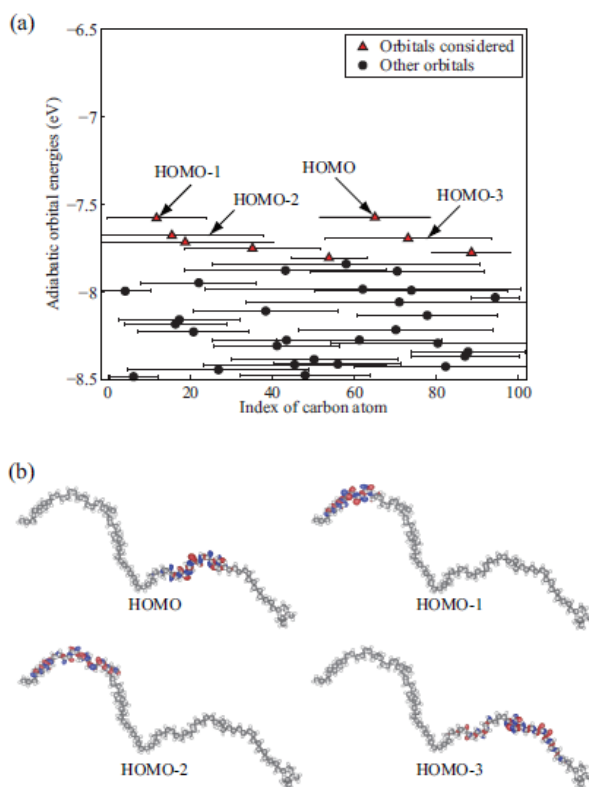


Figure 1 Relation between adiabatic orbital energies, charge localization lengths and location of adiabatic orbitals of polyethylene oligomer with 100 CH₂ units. (b) Molecular orbitals (the isovalue of the contour is 0.02).

は高分子鎖の剛直性の指標であり、本結果は高分子材料の幾何的な構造と電子的な構造の関係を示すものである。

なお、Figure 3 に Figure 1 に示した分子鎖に関する電荷局在化領域の境界位置と二面角の関係を示すが、上で予想したとおり、電荷の局在化状態と二面角の値の明確な相関は見られず、共役系高分子材料のように二面角(のみ)から電荷局在化領域を決定することは困難であるといえよう。ここで、Figure 3 のインセットに示した *trans*、*gauche* の比は実験値の 6:4 と同程度である。

ポリエチレンの非晶領域の電荷局在状態は Kuhn 長程度のポリエチレンオリゴマー($C_{12}H_{26}$)におけるそれと類似していることがわかったため、 $C_{12}H_{26}$ をポリエチレン非晶領域の模擬モデルとして電荷移動度を計算することとした。厳密な話をすれば、Kuhn 長よりも少し長い分子鎖を用いればその分子の電荷局在状態が Kuhn 長程度になるはずであるが、いちいち長い分子鎖についてその長さを変えながら分子動力学計算および第一原理計算を行い、電荷局在化状態を計算するのは容易ではない。簡便に高分子材料の非晶領域における電荷移動度を推定する手法を提案することも本研究の目的の一つであるため、ここでは第一近似として Kuhn 長のオリゴマーを用いることとした。なお、我々はすでに液体ヘキサン(C_6H_{14})

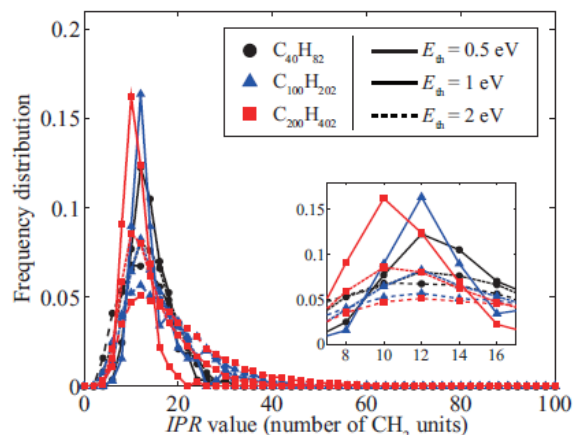


Figure 2 Frequency distributions of the characteristic length of hole localized states for $C_{40}H_{82}$, $C_{100}H_{202}$, and $C_{200}H_{402}$ chains.

[研究成果 6-1[1]]

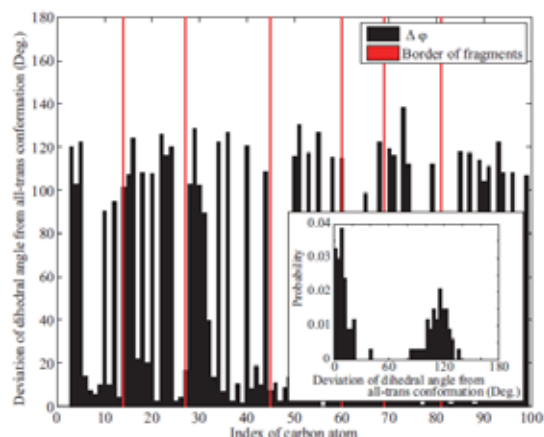


Figure 3 Relation between deviation of dihedral angle from all-*trans* conformation and border of charge localized fragments. The inset shows the histogram of dihedral angles.

に関して電荷移動度を計算したことがあり、加えて、Marcus パラメータ(後述)の分子鎖長依存性を調べている。それらの結果に鑑みるに、上の近似が計算される移動度に与える影響はたかだか数十%程度であると考えられる。C₁₂H₂₆ 中の電荷移動度の計算には低分子の有機材料中の電荷輸送の解析に用いられる方法を適用した。非晶領域における電荷移動は電荷のホッピングによって起きることが多い。さらに、絶縁材料として用いられる有機材料は電荷の局在化による分子の変形や周囲環境の配向によるエネルギーの安定化量の効果が大きく(再配向エネルギーが大きく)、同時に電荷局在状態間の相互作用(電子カップリング項)が小さいため、電荷輸送は非断熱的なホッピングによって生ずる(後述)。そこでバンド伝導理論に基づく移動度の評価法ではなく、電荷のホッピング移動をシミュレートする方法を用いた。すなわち、(1)非晶構造を分子動力学計算によって生成し、(2)その構造を用いて第一原理計算によって電子状態を決定し、その結果から電荷輸送に関するパラメータを推定し、(3)最終的にはホッピングサイトの座標とそれらの間のホッピングレートを用いてモンテカルロ計算をおこなうことでキャリアのトラジェクトリをシミュレートし、移動度を求めた。本計算の鍵となる電荷のホッピングレートの算出に

は Marcus の式を用いた。ただし、Marcus の式は Fermi の黄金率と高温の極限の仮定から得られるため、非経験的な式である。また、ポリエチレンの場合分子の再配向への C-C 伸縮の寄与が大きいことから高温の極限の仮定は悪い近似を与えると考えられる人もいるかも知れないが、非晶領域における電荷輸送に関してはサイトエネルギー乱れの影響で高温の極限の仮定が良い近似を与えることはすでに確認してある。Marcus の式を用いてホッピングレートを評価する場合は Marcus パラメータと呼ばれる3つのパラメータ(電子カップリング項、再配向エネルギー、標準自由エネルギー差)を計算する必要がある。

Figure 4 に強結合の近似と Lowdin の対角化法によって計算

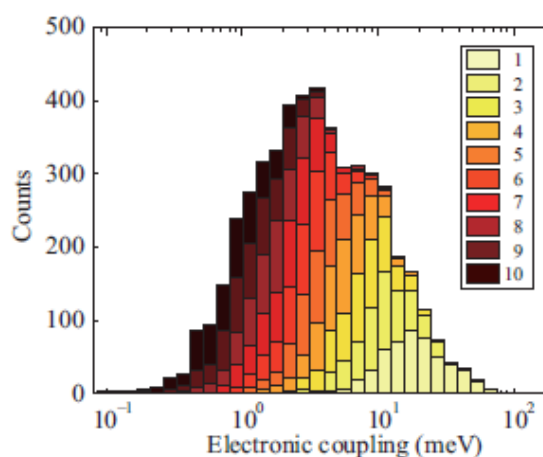


Figure 4 Histograms of the electronic couplings between C₁₂H₂₆ molecules. The pairs of molecules are taken from a single snapshot extracted from the MD simulation. The electronic couplings for each molecules are shown in the descending order from the largest ($n = 1$) to the tenth largest ($n = 10$). The number n is shown in the legend [研究成果 6-1[1]].

された電子カップリング項を示す。ある分子とそのまわりの分子の正孔の局在化サイト間の電子カップリング項のうち大きい方から 10 番目までの値の頻度を表示している。10 番目のカップリングは 1 番目のそれと比べて一桁程度小さい。もっとも大きな電子カップリング項は 5-70 meV 程度の値をとっており、最頻値は 20 meV 程度であるが、これらは室温と同程度で、再配向の効果あるいはサイトエネルギーの乱れがなかったとしても室温 (~25 meV) ではバンド輸送的に電荷が移動することは容易でないことを示唆している。なお、これらの値はポリエチレンのオリゴマー ($C_{18}H_{38}$, $C_{36}H_{74}$) の結晶に関して我々が計算によって得た値と同程度である。

Figure 5 に電荷局在状態間の標準自由エネルギー差 (ΔG) および再配向エネルギー (λ) の分布を示す。Figure 5 からサイトエネルギーのばらつきは 150 meV 程度であることが、再配向エネルギーの最頻値は 900 meV 程度であることがわかる。サイトエネルギー乱れや再配向エネルギーが電子カップリング項よりも 1-2 桁程度大きいので電荷はホッピングによって移動する。また、再配向エネルギーはサイトエネルギー乱れよりも大きいため、ポーラロンの効果が支配的な、非断熱的な電荷輸送がおきることが確認できた。(つまり Fermi の黄金率を出発点とした

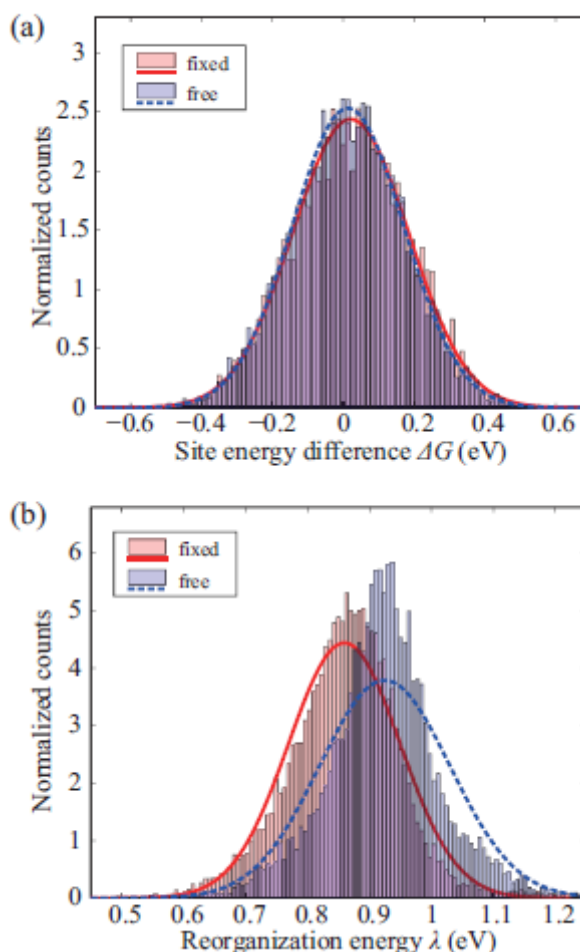


Figure 5 Frequency distribution of (a) site energy differences and (b) reorganization energies computed for molecules at fixed and free dihedral angles. The solid and dotted lines show the best-fit Gaussian distributions. The best-fit Gaussian distributions of the site energy differences had standard deviations of 0.16 eV, both for constrained and unconstrained cases. Free energy differences and reorganization energies were computed for the same molecular pairs as those used in Figure 4 [研究成果 6-1[1]].

場合にそれが良い近似を与えることが予想される。)

本モデル化方法では分子鎖内の電荷局在領域が変わらないということが暗に仮定されている。ところが柔らかい分子鎖の場合には分子鎖の熱的な運動に応じて分子鎖内の電荷局在領域が移動することも考えられるため、電荷局在領域の経時変化を調べた。Figure 6 に示すように、電荷のホッピングに要する時間(-ns)程度では電荷局在領域は大きく変わらず、同じ場所にとどまっていることが確認できた。これは周囲分子の影響で分子鎖の形状の大きな変化が制限されるからであると考えられる。ここでは計算時間の都合上炭素数が100のポリエチレンオリゴマーを用いているが、より

長い分子鎖を用いた場合にはこの構造変化に対する制限がより厳しくなる、すなわち電荷の局在化領域は変化しづらくなると考えられる。

計算された電荷移動度は室温において 10^{-6} (cm^2/Vs)程度で、移動度の活性化エネルギーは 320 meV 程度であった。これらは time-of-flight 法によって得られている実験値と同程度である。なお、ここで提案したモデル化方法は高分子鎖をフラグメントに分割しなかった場合には存在するはずの分子鎖内の電荷輸送が考慮されない。ただ、分子鎖内の電荷移動は分子間の電荷移動よりも起きやすいが、(1)電界下の電荷輸送では極端に短い時間領域を問題としない限り分子間の電荷ホッピングが律速となること、(2)分子鎖内のフラグメントが電界方向に多数つながることはまれであることから(これは剛直なセグメントが「自由」に連結した鎖の末端間距離は実在鎖と等しくなるセグメントの長さが Kuhn 長であることから明らかであるのだが)、分子鎖内電荷移動の無視が計算される電荷移動度を与える影響は小さいと考えられる。実際、詳細は割

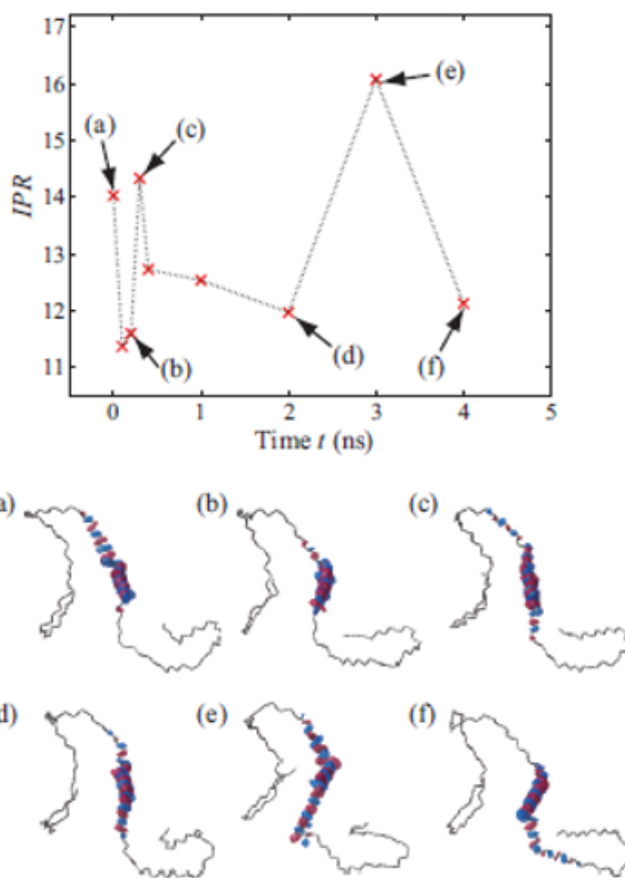


Figure 6 Time evolution of the charge localized length (*IPR*) of the HOMOs of $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ molecules in the amorphous phase, and the corresponding molecular orbitals.

愛するが、分子鎖内の電荷移動を考慮した異なるモデル化方法も検討したが、これによって見積もられる電荷移動度も本計算モデル化方法によって得られるそれと同程度であることを確認している。以上の事実は提案したモデル化方法の妥当性を強く支持する。

2-2. 非晶高分子絶縁材料への添加剤の効果の検討

2-1 節で述べたモデル化方法を用いて、すなわちポリエチレンの非晶領域を $C_{12}H_{26}$ で模擬することでポリエチレン材料への添加剤の影響を検討した。臭素分子をポリエチレンにドーピングすると正孔移動度が二桁程度上昇することが知られているため、ここでは臭素をドーピングする場合を検討した。臭素を添加した $C_{12}H_{26}$ の非晶構造を生成し、そこから臭素と $C_{12}H_{26}$ の双方を含む領域を切り出し、第一原理計算によって電子状態を決定したところ、Figure 7

に示されるように臭素由来の正孔輸送に関する不純物準位(つまり臭素分子の寄与が大きい占有された準位)が $C_{12}H_{26}$ のバンドギャップ内に現れないことがわかった。従来の高分子絶縁材料中の電荷輸送モデルでは電荷移動度が変化する要因が不純物準位を用いて説明されていたことからするとこれは驚くべきことである。

2-1 節で述べた方法を基本とした方法で移動度を評価した結果、臭素の添加によって移動度が上昇することがわかり、計算結果は実

験事実と定性的に合致した。Marcus パラメータを調べたところ、 $C_{12}H_{26}$ の再配向エネルギーやサイトエネルギー乱れは臭素の添加によって大きな影響を受けないものの、 $C_{12}H_{26}$ 間の電子カップリング項が大きくなることがわかった。したがって、臭素添加による移動度の上昇は臭素分子によってポリエチレンの正孔局在状態間の電子的な相互作用が強くなることによることが示唆された。

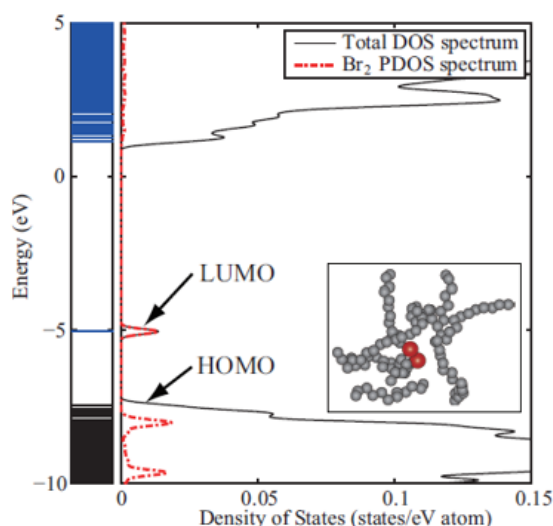


Figure 7 Partial density of states of dodecane cluster with bromine molecule. The inset shows the structure of the cluster. The blue and black bars represent the unoccupied and occupied orbitals, respectively.

3. 結言

本研究では高分子絶縁材料中の電荷移動度を、経験的なパラメータや現象論的な式を用いることなく、かつ小さな計算コストで推定するためのマルチスケールなモデリング方法を開発した。この過程で柔らかいポリマー分子鎖の幾何構造の特徴長さと電子構造の特徴長さの関係が見出された。また、開発手法を用いて計算した電荷移動度は実験値とよく一致した。さらに、添加剤を含む系にモデリング方法を適用した結果、これまで明らかでなかった添加剤による電荷移動度の変化要因を説明することができた。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて行われた。ここに深く謝意を表す。

5. 参考文献

- [1] M. Meunier, N. Quirke, and A. Aslanides, *J. Chem. Phys.*, vol.115, 2876, 2001.
- [2] M. Unge, C. Tornkvist, and T. Christen, 2013 IEEE ICSD, pp.935-939, 2013.
- [3] Y. Wang, D. MacKernan, D. Cubero, D. F. Coker, and N. Quirke, *J. Chem. Phys.*, 140, 154902, 2014.
- [4] M. Sato, A. Kumada, K. Hidaka, T. Hirano, and F. Sato, *J. Phys. Chem. C*, 120, 8490, 2016.
- [5] M. Sato, A. Kumada, K. Hidaka, T. Hirano, and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 110, 092903, 2017.

6. 研究発表

6-1. 査読付き論文

- [1] M. Sato, A. Kumada, K. Hidaka: First-principles Determination of Electronic Charge Transport Properties in Polymer Dielectrics using a Crystalline-based Model System, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 26, pp.1204-1210, (2019)
- [2] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka: Multiscale modeling of charge transfer in polymers with flexible backbones, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 1812-1819, (2019) (2019 HOT Phys. Chem. Chem. Phys. Article に選出)
- [3] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka, “First principles study of hole transport properties in amorphous polyethylene: Effect of bromine doping,” *J. Appl. Phys.*, 124, 225104, (2018)

6-2. 査読付き国際会議論文

- [1] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka, “First-Principle Based Modeling of Electron and Hole Transfer in Amorphous Polyethylene Terephthalate Oligomer,” IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP2019), 2019.
- [2] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka, “From Polyethylene to Polystyrene: First Principles Prediction of carrier mobility,” IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP2018), 2018.
- [3] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka, “First-principles study of electron and hole transfer properties in various polymers,” 2nd IEEE (DEIS) International Conference on Dielectrics (ICD2018), 2018.