

## 論文の内容の要旨

論文題目 量子化学計算による誘電体中の電荷輸送機構の解明  
(Quantum chemical study of charge transfer in dielectrics)

氏 名 佐藤 正寛

気体に比して数倍以上の高い絶縁破壊耐圧を有する固体・液体材料は、誘電材料および電気絶縁材料として用いられている。特に有機分子からなる固体・液体材料はその優れた機械・電気的特性ゆえに電力機器の絶縁に広く用いられてきたが、大量の再生可能エネルギー源の導入、機器の一層の省エネルギー化が進められる中、より一層の高耐圧化(電力機器の小型化)・高寿命化・高信頼化が望まれている。絶縁材料は材料の分子構造の複雑さ・巨大さにより、また特に高分子絶縁材料では製造時に添加剤を加える事に起因する純度の制御の難しさも加わり、半導体材料と異なり物性論的な研究ははなはだ遅れている。この物性論的理解の不足が現在の材料開発の障害となっている。すなわち絶縁材料の電気的劣化・破壊は、材料中の電荷輸送現象・電荷注入現象に関連するとされるが、その理解が十分でないのが現状である。一方で近年は、計算機の発展および計算のアルゴリズムの進歩に伴い大規模系の量子化学計算が可能となり、今世紀に入ってからようやく高電圧分野、絶縁分野においても量子化学計算を用いた萌芽的な研究が始まっている。これらの研究により、ポリエチレン(PE)材料中の電荷輸送特性の定性的な描像が明らかにされつつあるものの、定量性を欠き、現象論的あるいは経験的なパラメータを用いざるを得ないのが現状である。以上に鑑み、誘電・絶縁材料における電荷の輸送特性を、現象論的あるいは経験的なパラメータを排除したうえで、量子化学計算を用いて定量的に評価することを本研究の目的とする。さらに本研究では、液体材料や高分子材料特有の有機分子のダイナミクスの電荷輸送特性への影響、高分子材料に特有のモルフォロジーが電荷輸送特性に与える影響、ならびに不純物や欠陥の電荷輸送特性や電荷注入特性への影響を、分子動力学法を用いることで評価する。

固体絶縁材料における電荷輸送特性を記述する上で、もっとも重要な物理量の一つはキャリア移動度である。そこで、まずMarcusパラメータをもとに絶縁材料中の電子・正孔の伝導様式を判断した結果、PE材料の場合、絶縁材料特有の $\sigma$ 結合性の電子状態により正孔は無極性分子であるにも関わらず分子に強く局在化し、結晶PE材料においてもポーラロン局在の効果によってバンド伝導ではなく正孔がホッピング伝導することが強く示唆された。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレンといった絶縁材料中の電子・正孔輸送に関しても、電子カップリン

グ項、再配向エネルギーはそれぞれ $10^0$ ,  $10^2$  meVのオーダーにあり、PEおよびポリプロピレン中の電子輸送以外は電子・正孔輸送ともに、ホッピング伝導の領域にあることがわかった。そこで、絶縁材料中のホッピングによる電荷移動度を第一原理的に定量評価できるか調べるため、PE中の正孔移動度を算出した。PEを対象としたのは、絶縁材料の中でもっとも単純な分子構造をもつと同時に、工学的に重要な材料で電力用ケーブルの絶縁に用いられることによる。また計算には非断熱的な電子輸送を記述するのにその簡便さから非常にしばしば用いられるMarcus理論のみならず、高温の極限の仮定を用いないFermiの黄金率から線形応答理論によって得られる式の両者を用いた。結果、PEオリゴマーは正孔輸送による分子の再配向へのC-C伸縮の寄与が大きいことと、結晶状態では静的なエネルギー乱れが小さいことから、分子内の光学フォノンモードによるnuclear tunnellingの効果が顕著にあらわれ、高温の極限の近似が特に分子鎖の短いときに悪くなることが明らかになった。さらに、結晶PEオリゴマー材料における正孔移動度の計算値はその異方性まで含めて実験結果と良好な一致を示し、すくなくとも持続長よりも長いPEオリゴマー鎖の結晶中正孔輸送は、常温においてphonon-assisted 輸送領域にあることが強く示唆された。

実用的に用いられる絶縁材料の多くは高分子アモルファス材料という複雑な系であるが、高分子アモルファス材料の移動度に関しては、第一原理的に、すなわちその場しのぎの(物理的な意味が明確でないまたは経験的な)パラメータを用いることなく計算した例は無い。そこで、量子化学計算、分子動力学法、モンテカルロ法を用い、高分子鎖の統計的な性質を考慮することでアモルファス高分子材料中の電荷移動度を見積り、絶縁材料の分子(鎖)の電子状態のみならず、高分子鎖のモルフォロジーと電荷移動度の関係性を評価した。結果、実験によって知られているPE材料のアモルファス領域と結晶領域における5桁にもおよぶ正孔移動度の差異の要因が明らかになった。すなわち、(1)結晶材料では分子鎖内で電荷が非局在化するため、正孔による分子の再配向の影響が小さくなるが、アモルファスでは構造的な乱れによる電荷の局在性が強く、再配向の影響が大きくなること、(2)アモルファス材料ではエネルギー乱れ(ミクロスケールの静電ポテンシャルの乱れや電荷局在領域の構造の差異によるホッピングサイトのエネルギー差)が大きいため結晶領域で顕著であるnuclear tunnellingの寄与が低減され、エネルギー的に不利な電荷移動が移動度を支配すること、(3)PEの小さな持続長によって分子内の電荷局在サイト間の正孔移動と比べてホッピングレートが2桁程度小さい分子間の正孔移動の回数が増えることによるものであることを明らかにした。

絶縁材料中の電荷輸送は不純物や添加材料の影響を強くうけることが知られている。また、実用的な高分子絶縁材料は架橋剤や酸化防止剤が含まれている。そこで、本研究では添加によって正孔移動度が2桁以上増加することが知られている臭素の影響を検討した。結果、臭素を介したPEオリゴマー間の正孔輸送(正孔の超交換)を無視した場合には臭素の添加によって移動度が低下するのに対して、超交換まで考慮した場合には臭素

の添加によって正孔移動度が $10^2$ 倍程度増加することがわかった。これは臭素を添加すると、エネルギー的により不利でない正孔のホッピング先が追加されることによるものである。

さらに、液体材料においても移動度を算出することができるか確認するため、簡単なモデルケースとして液体ベンゼンにおける過剰電子移動度を計算した。結果、実験結果と計算結果は良好に一致し、液体材料であったとしても永久双極子の有無や分極率やその異方性の大小によっては動的秩序乱れがマクロな電荷輸送特性に大きな影響を与えないことを明らかにした。また、液体の絶縁材料中でも正孔の輸送が起き得ることを示した。

電極材料から絶縁材料への電荷の注入現象において最も基本的な量である電荷注入障壁の評価をおこなった。実験的にPE材料に比べてエチレン酢酸ビニール共重合樹脂(EVA)は正孔注入が容易におこることが知られている。そこでこれらの材料への銅・金電極からの正孔注入障壁を評価した結果、EVAはPE材料とくらべて1 eV以上正孔注入障壁が小さくなることがわかった。PE, EVAオリゴマーはどちらもCu, Au基板においては物理吸着するにも関わらず、EVA材料の場合は(1)PE材料と異なり大きな永久双極子を持ち、この配向によって静電ポテンシャルが変化すること、(2)EVA材料のionization levelがC=O部分の反結合性軌道が支配的な軌道であり、これがPEのそれよりも浅い位置に存在するために正孔注入障壁がPEに対して小さくなることがわかった。

以上のように量子化学計算を柱とした計算科学的なアプローチによって第一原理的かつ定量的に金属電極から絶縁材料への電荷の注入や絶縁材料における電荷の輸送現象を評価できることが明らかになった。加えて、添加物や欠陥の正孔注入障壁・輸送特性への評価が可能になった。従って、本研究は絶縁材料の物性の予測、およびそれに基づく材料設計に資するものである。