

## 審査の結果の要旨

氏名 佐藤 正寛

有機絶縁材料は材料の分子構造の複雑さ・巨大さや、純度の制御の難しさなどが相まって物性論的な研究が進まず、これが現在の材料開発の障害となっていた。本論文では、有機絶縁材料の絶縁特性として最も重要な電荷伝導や電極材料からの電荷注入特性を対象として、経験的パラメータを排除したうえで第一原理的に評価し、材料設計に必須となる電荷移動度を定量的に予測できる手法を構築することを目的としたもので、「量子化学計算による誘電体中の電荷輸送機構の解明」と題し、10章から構成されている。

第1章「序論」では、近年の絶縁材料の研究開発動向や、量子化学計算の絶縁材料の物性評価への適用の試みの実態を述べ、本研究の位置づけおよび、意義をまとめている。

第2章「理論」では、本研究内容を理解するのに必要な、有機材料における電荷輸送現象の基礎理論を示している。

第3章「計算方法」では、本研究で用いる量子化学計算や分子動力学計算の理論的な枠組みや、量子化学計算の結果を用いて、各種物性量を算出する方法をまとめている。

第4章「種々の絶縁材料中の電荷輸送」では、量子化学計算によって有機絶縁材料の電子構造を調べ、絶縁材料中の電荷輸送様式を評価している。絶縁材料に用いられる多くの高分子材料の主骨格であるアルカン鎖はHOMOが低く、LUMOが高いため、官能基のHOMO(LUMO)からの寄与の大きい軌道が官能基を導入した分子鎖のフロンティア軌道となること、そしてこのフロンティア軌道は官能基の特性が色濃く反映されるため、官能基を導入することで Marcus パラメータやフロンティア軌道のエネルギーといった材料のマクロな電荷輸送・注入特性を支配する物理量を容易に制御できることを示している。さらに、高分子絶縁材料中の電荷輸送は非断熱的ホッピング輸送領域において生じる場合が多いことを述べている。

第5章「ポリエチレン結晶中の電荷輸送」では、ポリエチレン(PE)材料の結晶領域における正孔移動度を量子化学計算に基づいて評価している。その結果、PE中の正孔輸送はC-C伸縮が支配的な波数が1000/cm程度(～1500 K)の分子内振動モードを介した量子トンネル効果の寄与が大きく、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理論の高温極限の近似を使用してよい条件は限られ、Fermiの黄金率から線形応答理論によって得られる式により評価されるべきことを示している。また、「速い」移動度がPEの結晶領域における電荷移動度に、「遅い」移動度が非晶領域におけるそれに対応するという予測が強く支持され、実験値の存在するPEオリゴマーの単結晶中の正孔移動度は $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/(Vs)のオーダーでその異方性を含めて、実験結果とオーダーは一致した。PEの結晶領域における正孔移動度が大きいのは、正孔の分子鎖内における非局在化による再配向エネルギーの低下、量子トンネリングの効果および、分子鎖の熱的な揺らぎによる phonon-assisted 効果によるものであることを明らかにしている。

第6章「アモルファスポリエチレン中の電荷輸送」では、高分子絶縁材料において重要なアモルファス領域における電荷移動度を量子化学計算、分子動力学計算、KMCシミュレーションに、高分子鎖の統計的な性質をあわせることで経験的なパラメータを用いることなく評価する方法を提

案し、アモルファス PE 中の正孔移動度を評価している。その結果、PE のアモルファス領域における正孔移動度が PE の結晶領域におけるそれと比べて 5 桁程度小さくなる原因は主に、(1)PE 鎖の持続長が短いため電荷局在化領域が短くなり、再配向エネルギーが大きくなること、(2) 構造の乱れによるサイトエネルギーのバラツキによって結晶 PE において顕著であった量子トンネリングの効果が弱くなると同時にエネルギー的に不利なホッピングがマクロな移動度を支配すること、を定量的に明らかにしている。

第 7 章「不純物による電荷輸送への影響」では、PE 材料に不純物を添加すると電荷移動度の桁が変わる要因を明らかにすべく、PE オリゴマーに臭素分子を添加したときの正孔移動度を量子化学計算、分子動力学計算、KMC シミュレーションをあわせることで評価している。臭素を含む系は、臭素を介した PE オリゴマー間の正孔の超交換を考慮すると、正孔移動度が 2 桁程度増加、活性化エネルギーは 10% 程度低下し、実験結果とおおよそ一致している。これは、臭素原子を介した超交換によって遠方の PE 鎖への実効的な電子カップリング項の値が大きくなり、ホッピングサイトの候補が増えることで、正孔輸送の律速が減ることによるものだと強く示唆できる結果を得ている。

第 8 章「液体材料中の電荷輸送」では、液体材料中の電荷輸送特性を評価した結果、計算された高圧力下の液体ベンゼンにおける過剰電子輸送に関する移動度は  $0.1\sim 0.2 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  で実験値と広い温度・圧力領域において良好に一致し、電子輸送は  $2E_{2u}$  状態を介した電子のホッピングによるものであることを示している。また、電子カップリング項は、液体に特有な分子の回転により数百 fs 程度の時間スケールでも大きく変動することを明らかにしている。液体材料は隣接分子の入れ替えまでおきているにも関わらず、動的秩序乱れの電荷移動度への影響は小さいこと、また、n-hexane における正孔移動度を計算したところ、電子移動度と比べれば数桁小さいものの、イオン移動度に近い値を取りうることを明らかにしている。

第 9 章「金属電極から絶縁材料への電荷注入」では、金属電極から高分子材料への電荷の注入特性を量子化学計算によって評価している。EVA では PE と比べて電荷注入が起こりやすいのは、EVA は PE とくらべて大きな永久双極子をもつため、電極-分子界面における静電的なポテンシャルが乱され、付着 EVA オリゴマーの ionization level が金属/分子界面モデルの Fermi エネルギーに対してシフトし、局所的には電荷の注入障壁が下がること、および EVA の C=O 結合による寄与の大きい ionization level が PE の ionization level よりも高エネルギー側にあるために電荷注入における stepping stone になることによるものと推定している。

第 10 章「結言」では、本論文を総括し、今後の研究の方向性について述べている。

以上これを要するに、本論文は、利用が拡大する有機絶縁材料を対象として、材料開発では必須となる電荷移動度を量子化学と分子動力学に基づき理論的に求める方法を構築し、まず、電荷輸送機構がホッピング伝導であることを理論的に明らかにした上で、結晶材料、液体材料、高分子アモルファス材料、不純物が添加された材料に次々と適用し、それらの電荷移動度を初めて理論的に予測することに成功した点で、電気工学、特に高電圧工学、誘電絶縁工学に貢献するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。