

密度汎関数法を用いたポリエチレン中の正孔移動度の一検討

(東大院工*, 東大生研**) ○佐藤正寛*, 熊田亜紀子*, 日高邦彦*, 平野敏行**, 佐藤文俊**

Examination on hole mobility in polyethylene
based on density functional theory(Dept. of Electrical Engineering, The University of Tokyo*, Institute of Industrial Science,
The University of Tokyo**) ○Masahiro Sato*, Akiko Kumada*, Kunihiko Hidaka*,
Toshiyuki Hirano**, Fumitoshi Sato**

【序】近年欧州の高圧直流送電(HVDC)プロジェクトに代表されるように、電力系統はエネルギー・環境問題の解決に向け、転換期を迎えており、再生可能エネルギーや省エネルギー機器の大量導入が進められている[1,2]。これに伴い、電力流通設備の電気絶縁はその重要度を増している。電力機器の絶縁には、気体に比して10倍以上、液体に比しても数倍と高い絶縁耐圧をもつ固体、とりわけ有機ポリマー材料が好適に用いられる。従って、電力系統や機器の高耐電圧化・高信頼化・長寿命化・小型化・大容量化の実現には有機絶縁材料の絶縁劣化・破壊過程の解明が不可欠である。

一般に電力機器の絶縁に用いられる有機絶縁材料の劣化・破壊現象はバルク中の空間電荷の挙動によって支配されると考えられている[3,4]。しかしながら、精力的な実験が行われてきたにも関わらず[5]、材料中の電荷輸送特性は未だに解明されていない点が多岐にわたる。この理由の一つとして、電荷輸送現象が本質的に量子論的であるにも関わらず、これを定量的に扱う手段が存在しなかったことが挙げられる。一方で、有機半導体材料に関しては、その電荷輸送特性が量子化学計算を用いた理論的な解析及び、実験の双方から評価され、材料設計に活用されている。

有機半導体材料中の電荷輸送は、常温近傍ではバンド伝導というよりはホッピング伝導によって記述されることがわかっている[6-8]。絶縁に用いられる有機ポリマー材料はバンドギャップが大きく、バンド幅が狭いという特徴を持つことからわかるように、分子間の相互作用が小さい。従って、絶縁材料中の電荷は局在性が強く、その伝導はホッピング伝導で記述されると考えられる。そこで、本研究では分子構造が比較的単純であり、かつ電力機器の絶縁に広く用いられるポリエチレン(PE)中の正孔移動特性をホッピング伝導を記述する Marcus 理論に基づき評価した。また、これに加えて、PE の非晶領域における移動度や製造工程で生じる欠陥の一つであるカルボニル基が PE 鎖上に存在する場合の移動度への影響を評価した。

【計算方法】 欠陥や不純物を含まない結晶構造の PE は X 線回折によって得られている格子定数[9]を用いて生成した。また、カルボニル基の移動度への影響は 6 本の PE 鎖にカルボニル基を含んだ PE 鎖が囲まれるモデル[10]を用いた(図 1)。電荷移動の反応速度定数を与える Marcus 理論の表式[11,12]

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{if}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (1)$$

に用いる電子カップリング行列要素 H_{if} の値は tight-binding 近似と Löwdin の対角化を合わせた手法、Generalized Mulliken-Hush (GMH)法、Fragment charge difference 法を用いて推定した[13,14]。ここでは GMH 法によって得られた値を示す。また、再配向エネルギー λ および標準自由エネルギー差 ΔG^0 は Nelsen の four-point 法[15]を用いて計算した。その他の方法の詳細は当日報告する。

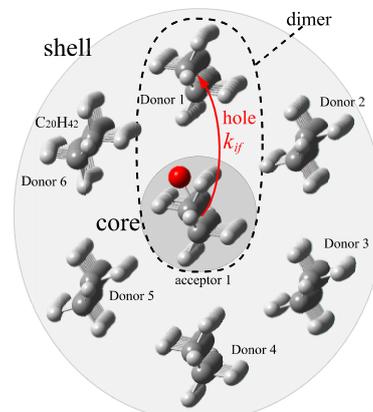


Fig. 1. Coreshell structure consisting of seven $C_{20}H_{42}$ PE oligomers. As shown in this figure, the core chain and the surrounding chains are hereinafter termed “acceptor 1”, “donor 1”, “donor 2”, ..., “donor 6”, respectively. A donor acceptor pair will be called dimer.

Table 1. Computed values of transfer integral, free energy difference, reorganization energy of monomer, activation energy for charge transfer, hopping rate and 2 dimensional mobilities. Hopping rate is calculated at 300 K. Note that free energy difference is zero for charge transfer between identical molecules.

Geometry		Transfer Integral [meV]	Reorganization energy [eV]	Activation energy [eV]	Hopping rate [1/s]	Mobility [cm ² /(V s)]
Molecule	Hopping direction	H_{if}	λ	ΔG^*	k_{if}	μ
C ₁₀ H ₂₂	1-1, 1-4 ^a	1.4	1.1	0.29	5.0 × 10 ⁵	6 × 10 ⁻⁸
	1-2, 1-3, 1-5, 1-6 ^a	3.6			3.3 × 10 ⁶	
C ₂₀ H ₄₂	1-1, 1-4 ^a	0.82	0.66	0.16	2.36 × 10 ⁷	4 × 10 ⁻⁶
	1-2, 1-3, 1-5, 1-6 ^a	2.6			2.4 × 10 ⁸	
Naphthalene	T ₁ ^b	110 ^b	0.19 ^b	0.047 ^b		1.32
	T ₂ ^b	110 ^b			0.4-1 ^c	
Anthracene	T ₁ ^b	99 ^b	0.14 ^b , 0.14 ^d	0.036 ^b		1.84
	T ₂ ^b	99 ^b			0.53-2.07 ^e	

^aThe notation $m-n$ corresponds to the hopping from donor m to acceptor n . See figure 1 for details. ^bW. Q. Deng and W. A. Goddard III (Computed Value) [5]. See Ref. 5 for details. ^cN. Karl *et al.* (Experimental) ^dV. Podzorov *et al.* (Experimental) ^eE. A. Silinsh *et al.* (Experimental) Experimental values are adapted from Ref. 5.

Table 2. Computed values of free energy difference and reorganization energy of alkanes at all-trans form and those containing gauche conformation.

Geometry	Free energy difference [eV]		Reorganization energy [eV]	
	ΔG_D^0	ΔG_A^0	λ_D	λ_A
C ₆ H ₁₄ (1) ^a	8.76	-8.76	0.73	0.825
C ₆ H ₁₄ (2) ^a	8.78	-8.78	0.707	0.847
C ₆ H ₁₄ (3) ^a	8.93	-8.93	0.614	1.06
C ₆ H ₁₄ (4) ^a	8.87	-8.87	0.631	1.09
C ₆ H ₁₄ (5) ^a	8.82	-8.82	0.648	1.00
C ₆ H ₁₄ (6) ^a	8.80	-8.80	0.639	0.85
C ₆ H ₁₄ (7) ^a	8.81	-8.81	0.663	0.869
C ₂₀ H ₄₂ (1) ^b	8.03	-8.03	0.308	0.348
C ₂₀ H ₄₂ (2) ^b	8.14	-8.14	0.288	0.332
C ₂₀ H ₄₂ (3) ^b	8.27	-8.27	0.311	0.555

^aC₆H₁₄ (1): all-trans, (2)-(7): with various gauche conformation.

^bSee figure 3 for details.

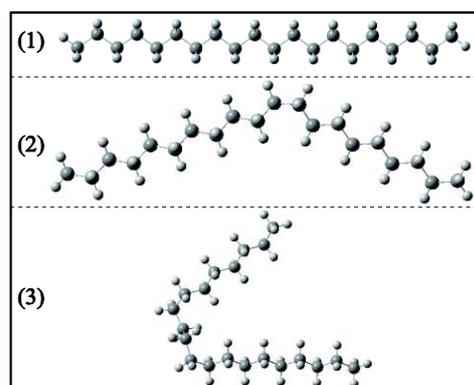


Fig. 2. Geometry of polyethylene oligomers with and without various gauche conformation. C₂₀H₄₂ (3) was generated by optimizing the PE structure with gauche-gauche-trans-gauche-gauche conformation: local optimum conformation.

【結果】 欠陥の無い、結晶状態の PE について計算された移動度を表 1 に示す。比較のためにナフタレンの移動度[7]を併せて示している。PE 鎖のオリゴマーである C₁₀H₂₂ 及び、C₂₀H₄₂ について計算を行った。また、PE の結晶領域に加え、非晶領域における移動度を検討するに先立ち、PE 鎖のコンホメーションの変化が標準化自由エネルギー及び、再配向エネルギーにどのような影響を与えるか評価した結果を表 2 及び、図 2 に示す。

以上の結果から、(1)PE 中の正孔輸送はバンド伝導というよりも、ホッピング伝導で記述されるのが適当であること、(2)PE は多環芳香族炭化水素(PAH)と比べ、分子軌道が分子内に局在化するために電子カップリング要素が PAH のその 1/10 程度と小さいこと、(3)再配向エネルギーは、PAH の数倍程度と大きいこと、(4)これら双方の効果によって PE の移動度は PAH とくらべて数桁小さい値をとることがわかった。(5)また、実験的に使用される PE の場合、分子鎖の長さが等しくないこと、コンホメーションが異なることによって、低分子結晶と異なり、標準化自由エネルギー差が 100 meV 程度ばらつくこと、(6)分子鎖の折れ曲がりによる電荷の局在化によって再配向エネルギーも 100meV 程度がばらつくこと、(7)これらによって、正孔移動度の活性化エネルギーが 100meV のオーダーでばらつくこと、(8)PE に欠陥としてカルボニル基が存在すると、分子鎖間の移動積分の値が大きくなることで正孔移動度が増す可能性があることがわかった。

【引用文献】

[1] P. Brestesi *et al.*, *IEEE TEC*, **22** 1 (2007). [2] M. P. Bahrman and B. K. Johnson, *IEEE PE Mag.*, pp.32-44 (2007) [3] L. A. Dissado *et al.*, *IEEE TDEI*, **2** 1147 (1995). [4] L. A. Dissado *et al.*, *IEEE TDEI*, **8** 959 (2001). [5] Y. Li, T. Takada, and N. Takasu, *J. Phys. D* **26**, 986 (1993). [6] L. B. Schein and A. R. McGhie *Phys. Rev. B*, **20**, 4, pp.1631-1639 (1979). [7] W. Deng and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B*, **108** 8614 (2004). [8] L. Wang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** 3309 (2010). [9] P. W. Teare, *Acta Cryst.* **12** 294 (1959). [10] A. Huzayyin *et al.*, *IEEE TDEI*, **18** 2, pp.471-477 (2011). [11] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993). [12] E. F. Vallev *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** pp.9882-9886 (2006). [13] A. Kubas *et al.*, *J. Chem. Phys.* **140**, 104105 (2014). [14] A. Kubas *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14342 (2015). [15] S. F. Nelsen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 pp.678-682 (1987).