

多階層モデリングによる高分子コンポジット材料の創成

所属：東京大学 先端科学技術研究センター

助成対象者：佐藤正寛

共同研究者：

概要

高分子材料に添加剤や官能基を加えた、あるいは無機ナノフィラーを添加したポリマーナノコンポジット材料は、優れた機械・誘電絶縁特性を示すものの、高分子材料を変性あるいは他種材料を加えることによる電気特性変化要因は明らかになっていない。そこで、本研究ではマルチスケールなモデリングを通して高分子コンポジット材料の電荷移動特性を予測する方法を構築すべく検討を行った。その結果、現象論的な表式や経験的なパラメータなどを用いず、かつ現実的な計算コストで高分子材料中電荷輸送をシミュレートできることを示せた。なお、同モデル化方法によって添加物があるような系も扱えることを確認した。

abstract

Despite extensive experimental efforts, the influence of additives and nanofillers on the electrical properties of polymer dielectrics remains to be defined. In this contribution, we have proposed a simplified multi-scale modeling approach combining molecular dynamics simulations, first-principles calculations and kinetic Monte Carlo simulations. The modeling approach proposed in this paper is considered capable of predicting carrier mobilities in polymers with flexible backbones with reasonable computational load even for polymers with additives.

研究内容

1. 背景

高分子材料に添加剤や官能基を加えた、あるいは無機ナノフィラーを添加したポリマーナノコンポジット材料は、優れた機械・誘電絶縁特性を示す[1]ものの、高分子材料を変性あるいは他種材料を加えることによる電気特性特に電荷輸送特性の変化要因は明らかになっていない。これは、高分子絶縁材料はその構造の複雑さにより材料のミクロレベルにモデル化や解析が行われてこなかったことによるところが大きい。一方で最近では生体分野、半導体分野において、macromolecules における電荷輸送を第一原理的に予想しようという試みがなされ始めてきている[2]。とはいうものの、モデル化方法は材料に依存するところが大きい。たとえば、電荷の局在領域も DNA では残基も、共役系半導体高分子材料の場合は二面角の欠陥間の共役部分とするが、絶縁材料として広く用いられるポリエチレンの場合はこれらの判定基準を適用できないことはその分子構造からして明らかであろう。

2. 目的

以上の背景を踏まえ、本研究では高分子絶縁材料中の電荷輸送特性をその場しのぎのモデルやパラメータを用いることなくシミュレート(予想)することができるようなモデル化方法を開発することである。なお、このモデルは添加剤の効果を調べることができるように拡張できるようなものでなければならない。

3. 結果

3-1. 高分子絶縁材料における電荷輸送の第一原理計算を基本としたマルチスケールモデリングによる第一原理的シミュレーション

低分子材料に関しては以下のようなマルチスケールモデリング法(ここではミクロなレベルなモデリングを通してより大きなスケールのモデルを構築することを繰り返すことでミクロレベルの精度をもったあるいはミクロレベルの情報のみを用いて、興味の対象となるマクロな現象を記述する方法とする)によって電荷輸送がシミュレートされる[3]。(a) 種々の温度・気圧に関して分子動力学計算によって興味のある材料の結晶や非晶構造を生成する。(b) MD 計算によって得られた構造から適切な領域を切り出し、第一原理計算によってその電子状態を決定する、得られた結果を用いて、適当なホッピングレートに用いるパラメータを算出することで分子間の電荷のホッピングレートを計算する。(c) (a) で得

られたホッピングサイトの座標と、(b) で得られたそれらの間のホッピングレートを用いた KMC 法によって電子の挙動をシミュレートし、電荷移動度を算出する。

ここで問題となるのが計算コストの観点から高分子材料をモデル化するためにはそのオリゴマーを用いる必要があるのだがどのような長さのそれを用いればよいか明らかなことである。詳細は割愛するが、ポリエチレン中の正孔移動を考える場合には正孔の局在領域がポリエチレン鎖の幾何的な折曲の特徴長さを表す Kuhn 長と同程度となることから Kuhn 長さ程度以上のオリゴマーを用いればよいことがわかった[4]。一方でポリエチレンテレフタレート (PET) の電荷局在領域の決定は PE と比べると簡単であった。こちら結果だけ述べるが PET 分子の場合ベンゼンにエステル結合がついた構造をした部分は共役 π 電子を持ち、それらが highest occupied molecular orbital (HOMO)-lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ギャップの大きいアルキル鎖によって繋がれていることから、過剰電荷(電子・正孔)は π 共役部に局在化する。よって、PET の場合、共役はアルキル鎖の部分で切れるため電荷局在領域はベンゼン核および、エステル結合部位と見做すことができる。

図 1、2 に示すように PET の電荷移動に関して Marcus 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(data not shown))を評価した。計算結果から非晶 PET 中の電子・正孔移動に関しては再配向エネルギーが電子カップリング項よりも十分大きく、著者が予想していたとおり非断熱的な電荷輸送領域において電荷が輸送されることがわかった。また、再配向エネルギーも標準自由エネルギー差と比べて大きいこともわかったので、

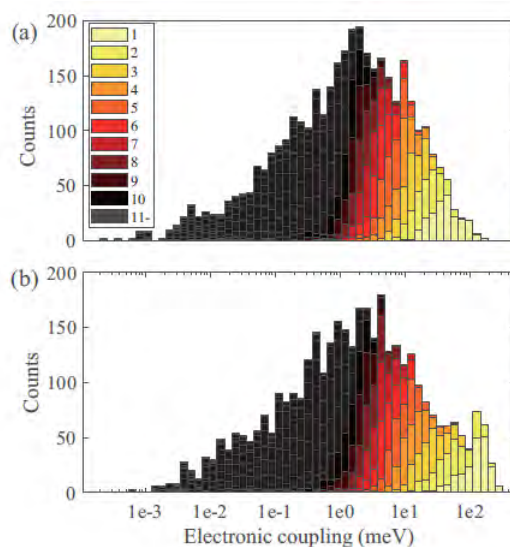


Figure 1. Electronic couplings between PET monomers for (a) electron and (b) hole transfer. The electronic couplings for each molecules are shown in the descending order from the largest ($n = 1$). The number n is shown in the legend.

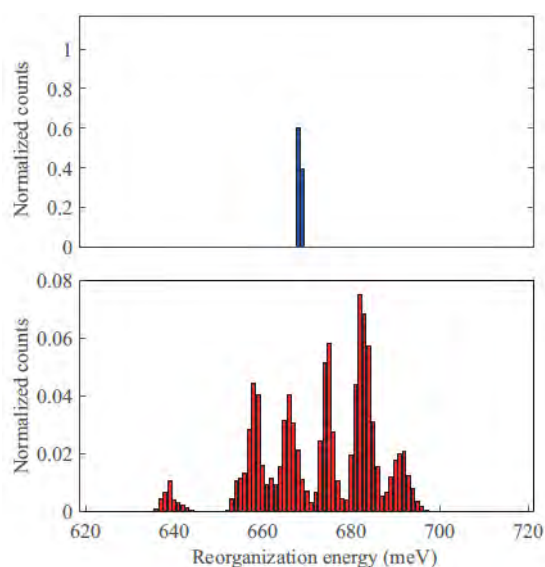


Fig. 2 Frequency distribution of the reorganization energies for (a) electron and (b) hole transfer in PET monomer.

Marcus のホッピングレートを用いることでマルチスケールな計算方法によって PET 中の電子・正孔移動度を計算した。計算された電荷移動度は PE、PET の双方についてその活性化エネルギーも含めて実験値と良好に一致し、モデル化方法の妥当性が強く支持された。

高分子絶縁材料における電荷移動特性は大きな分散性(電界下において一定時間経過後の電荷の移動距離のばらつきが大きい状態が典型的な状況である)を示すことが知られている。そこで、著者はシミュレーションによって、キャリアのトラジェクトリから電流波形まで求める方法を考案した。PE 中の正孔移動に関して得られた、time-of-flight 法を模倣したシミュレーションに関する電流波形の典型的な例を図 3 に示す。絶縁材料中の分散性の高い電荷移動の解釈にはしばしば Scher-Montroll 理論が用いられる。シミュレーション結果は、実験結果と同様、確かに Scher-Montroll 理論の帰結である” universality(規格化した電流波形が重なること)”を計算によって得られた電流波形も満たしていることがわかる。ただ、面白いことに、Scher-Montroll 理論の基礎にある物理的な仮定とシミュレーションモデルにおける物理的仮定(こちらは Marcus パラメータなどからその妥当性を確認している)が異なることである。すなわち、本シミュレーション結果によって、実験データの解析のみからは材料中電荷輸送の物理を理解することが困難であることを示しており、同時にボトムアップなシミュレーションが材料特性の予測のみならず、材料物性の理解においてさえも不可欠であることが示されたのである。

3-2. 添加物の効果の検討

低分子ドーピングの効果としてはハロゲンをドーピングした場合について、変性に関してはベンゼン核を含めた飽和炭化水素ポリマーに関する検討を行った。ベンゼン核を含めた場合は図 4 に示されるようにベンゼン是不純物準位をポリマーのバンドギャップ内に形成するにも関わらず、正孔移動を促進するというこれまでに用いられてきた理論モデルの枠組みでは予想することができない興味深い結果が得られた。なお、これは実験事実と合致す

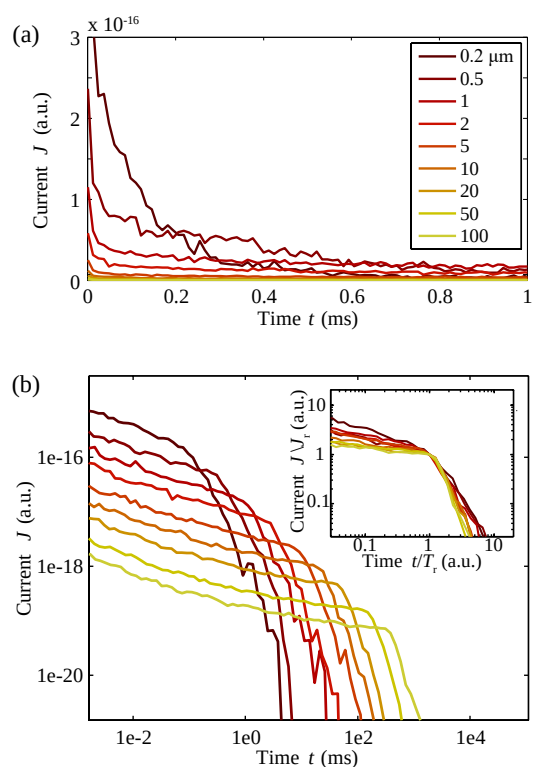


Figure 3. Computed current waveforms: (a) linear-linear, (b) log-log, and (c) Scher-Montroll plot. The numbers in the legend denote the thickness of the sample (in μm).

る。また、ポリマーとナノフィラー界面の電子状態計算によって、フィラーの電荷トラップ特性を調べたところ、フィラーの表面修飾によって電子・正孔に関する選択性を制御できることが示された(口頭発表[4])。

4. 今後

本研究ではマルチスケールなモデリングを通して高分子コンポジット材料の電荷移動特性を予測する方法を構築すべく検討を行った。その結果、現象論的な表式や経験的なパラメータなどを用いず、かつ現実的な計算コストで添加物の有・無によらず、高分子材料中電荷輸送をシミュレートできることを示せた。今後は他種材料や添加材に関するポリマーナノコンポジット材料の特性予測を行い、材料開発を進めていく。

引用文献

- [1] T. Tanaka, “Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties,” IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol.12, No. 5, pp. 914-928, 2005.
- [2] J. Blumberger, “Recent Advances in the Theory and Molecular Simulation of Biological Electron Transfer Reactions,” Chem. Rev., vol. 115, pp. 11191-238, 2015.
- [3] V. Ruhle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, B. Baumier, and D. Andrienko, “Microscopic Simulations of Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors,” J. Chem. Theory Comput., vol. 7, 3335, (2011)
- [4] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka: Multiscale modeling of charge transfer in polymers with flexible backbones, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 21, 1812-1819, (2019)

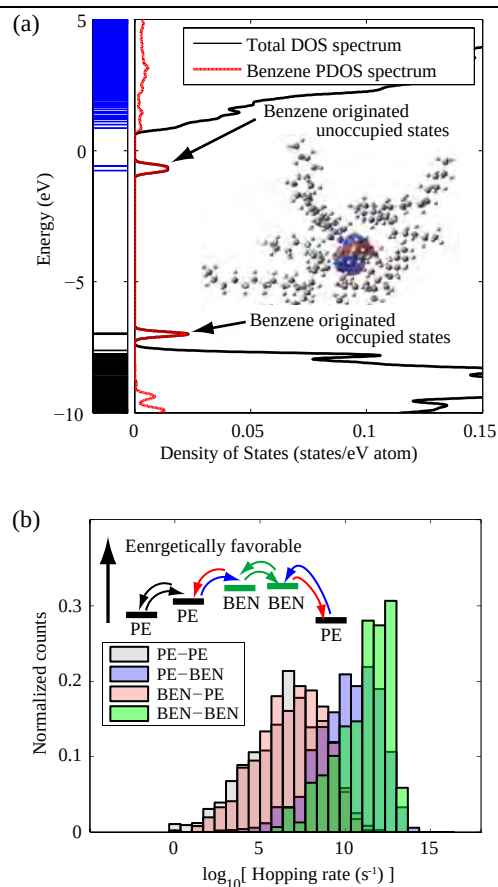


Figure 4. (a) Partial density of states of benzene/PE oligomer cluster. The frontier orbitals of the cluster mainly originate from those of the benzene molecule. (b) Hole hopping rate among PE oligomers and benzene molecules. D-A denotes charge hopping from D to A. (PE: PE oligomer, BEN: benzen)

本助成に関わる成果物

[論文発表]

[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., Vol. 26, Issue 4, pp.1204-1210, (2019)

[2] 佐藤正寛, 熊田亜紀子, 日高邦彦 : 第一原理計算に基づく PET オリゴマー中電子正孔輸送のシミュレーション, 電気学会論文誌 A, vol.140, No.9, (掲載決定済)

[3] 佐藤正寛, 熊田亜紀子, 日高邦彦 : 第一原理計算を用いた高分子材料中の電流波形のシミュレーション, 電気学会論文誌 A, vol.139, No.8, pp.351-357, (2019)

[口頭発表]

[1] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka: First-Principle Based Modeling of Electron and Hole Transfer in Amorphous PET Oligomer, IEEE CEIDP 2019

[2] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka: Perspectives on First Principles and Machine Learning Aided Dielectric Materials Design, ICMASS 2019, (2019) (Invited, 一部内容が本助成の成果)

[3] 佐藤正寛, 熊田亜紀子, 日高邦彦 : 第一原理計算を用いたポリエチレン/MgO 界面の電子状態の評価, 電気学会研究会, DEI-20-041, EPP-20-019, HV-20-055, 2020

[4] M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka: Probing the Effect of surface modification of MgO filler on charge transport in polyethylene/MgO composites: from the electronic structure viewpoint, IEEE International Conference on Dielectrics (ICD) 2020, (投稿済みであるが、新型コロナウイルス感染拡大による会議形式の変更に伴い、通常論文投稿に変更する可能性がある)

[ポスター発表]

なし

[その他]

なし