

分子動力学計算による熱電変換材料の熱物性評価

(奈良先端大・物質創成) ○小島 広孝, 阿部 竜, 藤原 史弥, 伊藤 光洋, 橋爪 拓也,
松原 亮介, 中村 雅一

Evaluation of thermal physical properties for thermoelectric materials by molecular dynamics method

(NAIST) ○Hiroataka Kojima, Ryo Abe, Fumiya Fujiwara, Mitsuhiro Ito, Takuya Hashizume,
Ryosuke Matsubara, Masakazu Nakamura

【序】温度差から起電力を取り出す熱電変換が近年再び注目されている。スマートウォッチなどのウェアラブルデバイスの開発が急速に進み、熱電変換による自立電源の実現に期待が集まっている。熱電変換特性は無次元性能指数 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ で評価され、ゼーベック係数 α や熱伝導率 κ などの熱物性は重要な指標だが、材料物性相関に関する理解は十分に進んでいるとは言い難い。

これまでの研究から、いくつかの化合物で特異な熱電変換特性の兆候が見られている[1]。中でも高純度フラーレン C_{60} は 100 mV/K を超える大きなゼーベック係数を示すことがわかってきており、金属錯体やドーパントとの共蒸着膜で約 1 mV/K の値が報告されていることとは対照的である[2]。 C_{60} はほぼ完全な球体分子であり、高い対称性を反映して面心立方構造の結晶構造をとる。結晶状態にもかかわらず分子は回転運動をしており、その回転モードが約 260 K で格子定数の変化を伴って相転移することが、実験と計算の両面から確認されている[3,4]。高温相では自由回転をするのに対し、低温相では分子配向に対して秩序化し、ラチェット的な回転モードに変化するとされている。この回転運動の変化と特異な熱電変換特性との関係性を調べるため、分子動力学 (MD) 計算を用いて相転移前後での熱物性を評価と比較を行った。

【手法】計算には分子動力学計算ソフトウェア Gromacs 4.6 を用いた。力場には OPLS-AA を用い、計算セルには周期境界条件を課した。原子電荷は分子の対称性から無いものとした。系の温度制御には Nosé-Hoover 熱浴を用い、圧力制御は Parrinello-Rahman 法により 1 気圧に設定した。構造最適化した C_{60} を 100 分子含むランダム構造を NPT 計算により凝集させ、結晶構造を構築した (図 1)。各温度で NPT 計算を 1 ns 行い、NVE 計算 0.2 ns により回転運動エネルギーと回転の自己相関関数の解析を行った。その後、Gromacs 4.5 を用いて再び NVE 計算を行い、原子間力分布解析 (Force Distribution Analysis) により各原子間の相互作用 F_{ij} を概算した。各原子の座標 r_{ij} および速度 v_i から各原子における局所的な熱流束 j_{ij} を算出し、Green-Kubo 公式を基にした次式を用いて熱伝導率を算出した。ここで j_{ij} の第 1 項は通常のゼーベック測定では取り出せない対流項であり、ここでは第 2 項の伝導項についてのみ考慮した。

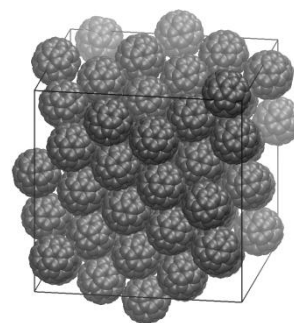


図 1 計算セル。

$$\kappa(t) = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \left[\sum_{i < j} j_{ij}(0) \cdot j_{ij}(t) \right] dt \quad j_{ij} = \frac{1}{V} \left[v_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} r_{ij} \{ F_{ij} \cdot (v_i + v_j) \} \right]$$

【結果と考察】 今回の計算条件では、270 K と 285 K との間で回転運動の相転移が確認できた。図 2(a)に NVE 計算における回転の自己相関関数を示す。270 K 以下では自己相関関数の減衰が抑制され回転運動が制限されているのに対し、285 K 以上では自己相関関数が急激に減衰し回転運動が顕著に表れる。相転移点前後では密度も変化しており (図 2(b))、格子定数の変化に対応すると考えられる。一方、回転運動エネルギーは相転移点前後で有意な差は見られず (図 2(b))、運動エネルギーの増大によって相転移が引き起こされているわけではないと推測される。

図 3(a)に熱流束の自己相関関数を示す。温度が異なるにもかかわらず、いずれも類似した減衰が確認でき、10 fs 程度で素早く収束に向かった。一方、熱伝導率は 300 K 以降で明瞭に低下しており (図 3(b))、実験結果の傾向と符合した[4]。これは図 2 で見られた相転移と同じ温度域であり、分子運動を基にした熱流束が相転移の一因を担っていると考えられる。すなわち単純な回転運動ではなく原子間に働く相互作用 F_{ij} によって、相転移と熱伝導率の変化が引き起こされることが示唆された。当日は詳細な解析と、他の熱物性などの報告も併せて行う。

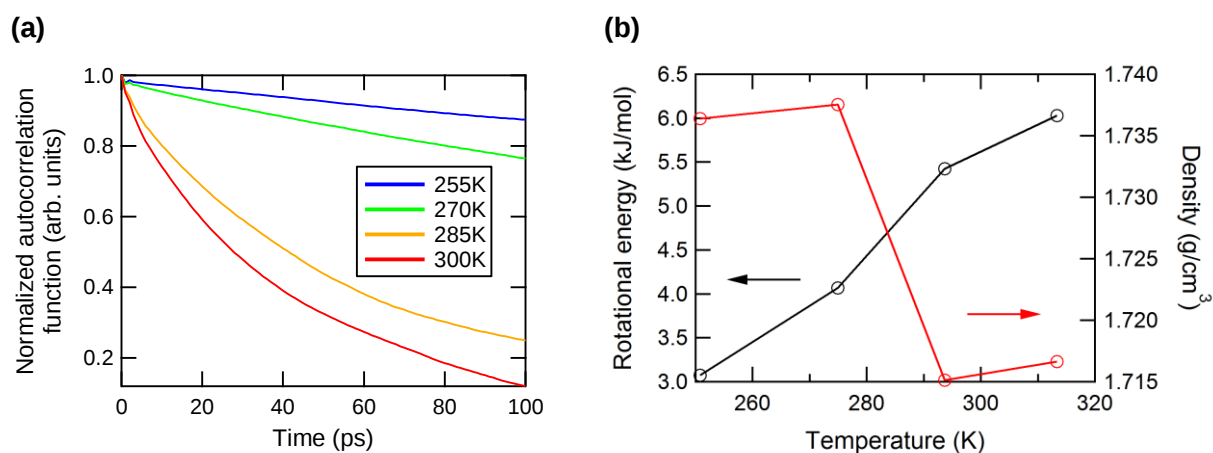


図 2 NVE 計算における(a)回転の自己相関関数と(b)回転運動エネルギーと密度の温度依存性。

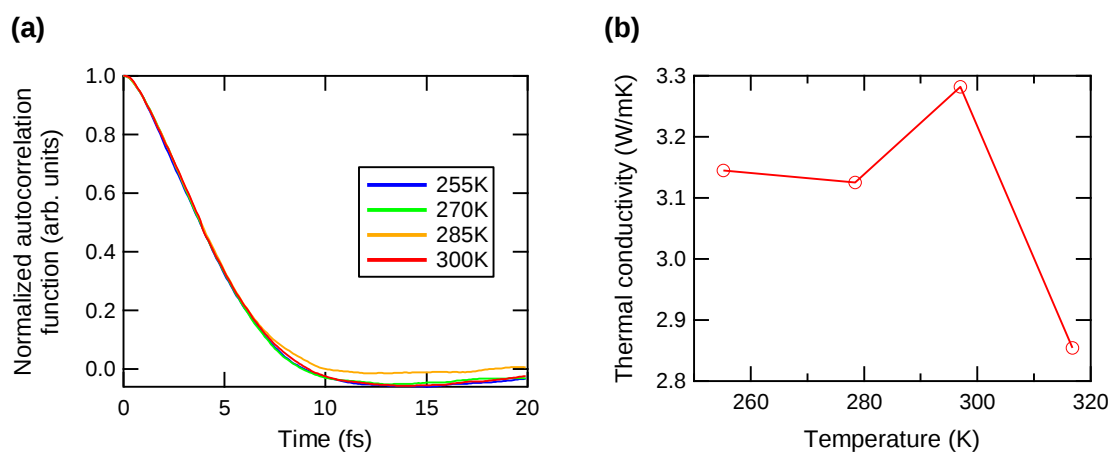


図 3 原子間力分布解析を用いた(a)熱流束の自己相関関数と(b)熱伝導率の温度依存性。

【参考文献】

- [1] 阿部竜ら, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会(2014 年 3 月), 10p-E6-7.
- [2] a) T. Menke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 093304. b) A. Barbot *et al.*, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 2785.
- [3] a) P. A. Heiney *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2911. b) W. I. F. David *et al.* *Europhys. Lett.* **1992**, 18, 219.
- [4] Y. Kita *et al.* *J. Comput. Chem. Jpn.* **2010**, 9, 55. [5] N. H. Tea *et al.*, *Appl. Phys. A* **1993**, 56, 219.