

3E01

有機無機ペロブスカイトの熱伝導特性における構造依存性

(東大院・工) ○畑 智行, Giorgi Giacomo, 山下 晃一

Structure dependence on thermal transport properties of organic inorganic perovskites

(Graduate School of Engineering, the University of Tokyo)

○Tomoyuki Hata, Giorgi Giacomo, and Koichi Yamashita

背景

近年、有機無機複合系のナノ伝導材料が注目を集めている[1]。これらの材料は、電子の移動度を維持しつつも、熱を格子振動から有機分子の自由度に散逸させるため、熱電変換材料の有力な候補として期待されている。変換効率の上昇のためには、複合系の構造が熱伝導特性に与える影響を定量的に評価する必要がある。特に複合系間のカップリングと熱散逸との相関を予測、制御することが求められている。本研究では、有機無機ペロブスカイト構造を対象に熱伝導率を計算し、複合構造における熱伝導率抑制の機構解明を目指す。

有限温度における熱伝導率の評価には、非調和振動や複合系間のカップリングを考慮しつつ、大規模な系を介したフォノン伝導を計算する必要がある。この問題は計算コストが非常に高いため、一貫した第一原理的取り扱いが困難である。現在では、第一原理分子動力学計算から得られた構造と各原子に働く力をトレーニングセットとして、フィッティングにより古典力場を作成する方法が提案されている[2]。この手法は、計算コストの問題を解決する一方、力場が原子の絶対座標についての Taylor 展開で記述されているため、欠陥や置換、界面などの構造因子に対して一般化できないという問題がある。本研究では、この手法を内部自由系での記述に修正し、複合系の熱伝導率計算に適用する。

力場の基本形

フィッティング対象となる古典力場を作成するにあたり、OPLS 力場[3]を基に拡張を行った。OPLS 力場では、結合長、結合角、二面角の各構造要素に対し、調和ポテンシャルを割り当てているが、非調和項の取り込みのため、それらの項を高次まで展開する。この時、それぞれの構造要素間の交差項についても考慮する。具体的な式を以下に示す。ここで、 r , θ , Φ は各構造要素、 α , β , γ は各要素についてのパラメーターを表している。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\text{bond}} \sum_i \alpha_i (r - r_{\text{eq}})^i + \sum_{\text{angle}} \left(\sum_i \beta_i (\theta - \theta_{\text{eq}})^i + \beta' (r_1 - r_{1,\text{eq}} + r_2 - r_{2,\text{eq}}) (\theta - \theta_{\text{eq}}) + \beta'' (r_1 - r_{1,\text{eq}}) (r_2 - r_{2,\text{eq}}) \right) \\ &+ \sum_{\text{dihedral}} \left(\sum_{\nu=1,5} \gamma_\nu (\cos \phi)^\nu + \gamma' (\theta_1 - \theta_{1,\text{eq}} + \theta_2 - \theta_{2,\text{eq}}) + \gamma'' (r_1 - r_{1,\text{eq}}) (r_2 - r_{2,\text{eq}}) (r_3 - r_{3,\text{eq}}) \right) + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} \end{aligned} \quad (1)$$

フィッティング手法の開発

既存のフィッティング手法では、第一原理計算から得られた座標と力のトラジェクトリーを用いて、力についての線形方程式を立て、パラメーターを線形回帰により決定する。回帰分析を行う際、Eq. (1)の Coulomb 項には、各原子の電荷を含む非線形項が存在するため、これらを含めた線形回帰を行うことはできない。今回は非線形回帰をさけるため、各原子の電荷を Voronoi 電荷解析によりあらかじめ決定し、電荷と座標のトラジェクトリーから計算した Coulomb 相互作用を、力のトラジェクトリーから差し引いた(Fig. I).

上記の手法を用いて、methylammonium lead iodide ペロブスカイトについての力場を作成した。この時、フレームの I-Pb-I 結合角のポテンシャルが非常にゆるく、ゲスト分子との Coulomb 力により結合角が小さくなりすぎる問題が起きた(Fig. II)。そのため、OPLS 力場において第 4 近接原子以遠でのみ考慮している van der Waals 力や Coulomb 力を、第 3 近接原子以遠で考慮する形に修正を行った。

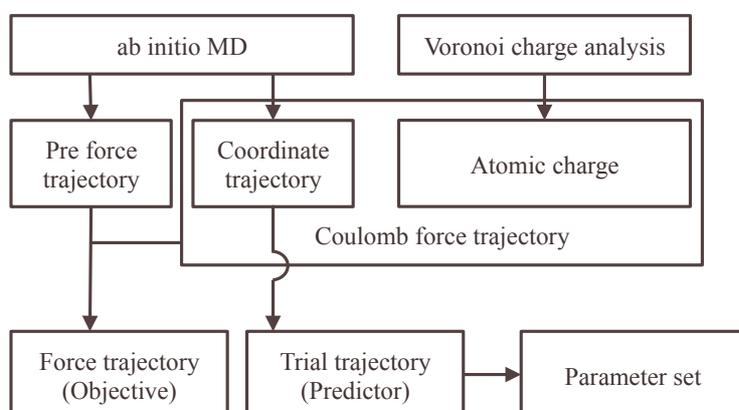


Figure I. 力場フィッティングのフローチャート

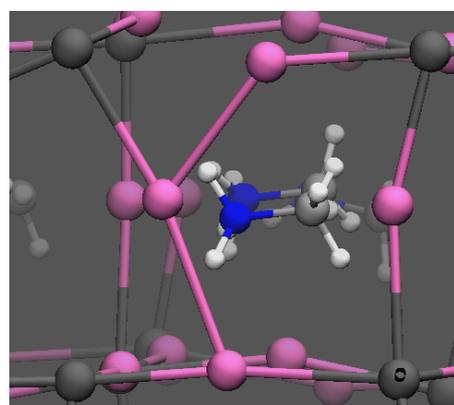


Figure II. 近接した結合角

分子動力学計算の結果

作成した力場を用いて、分子動力学計算を行った。温度は、Nose-Hoover 熱浴を用いて 250 K に保つ。最安定相である正方晶の 8 conventional cell units を用いて、時間ステップ 0.5 fs, 5 ps の計算を行った(Fig. III).

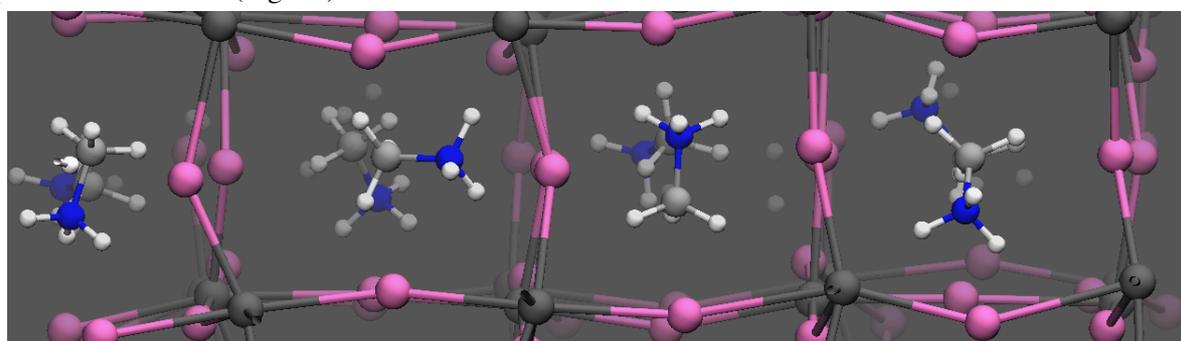


Figure III. トラジェクトリーのスナップショット

参考文献

- [1] A. Pisoni, J. Jaćimović, O. S. Barišić, M. Spina, R. Gaál, L. Forró, and E. Horváth, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2488 (2014).
- [2] T. Tadano, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 225402 (2014).
- [3] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225 (1996).