

Title	第一原理計算を用いた高熱伝導率高分子結晶の探索
Author(s)	内村, 慶舟
Citation	
Issue Date	2020-03-25
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/16661
Rights	
Description	Supervisor:前園 涼, 先端科学技術研究科, 博士



第一原理計算を用いた高熱伝導率高分子結晶の探索

北陸先端科学技術大学院大学

内村 慶舟

博 士 論 文

第一原理計算を用いた高熱伝導率高分子結晶の探索

内村 慶舟

主指導教員 前園 涼

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]

令和2年3月 (学位授与年月)

Abstract

Polymers realizing high thermal conductivity (κ) have attracted much attention mainly because they can reduce the weight of mobile devices with electrically insulating properties, unlike metals. Though the conductivities of polymers are usually lower than those of metals, they can be enhanced by making the ordering of their molecular orientations (crystallinity). It has been reported for polyethylene (PE) that prolongation of PE polymers increases their crystallinity and then the conductivities along the prolongating axes, where the resultant conductivities are comparable to those of metals. High crystallinity is, however, known to be difficult to be achieved experimentally. This difficulty gives rise to a lack of data sets available for Materials Informatics (MI), which prevents one from searching for such polymers with high thermal conductivities. Theoretical estimations of such conductivities would assist in providing data over a lot of polymers to screen out the synthesis targets.

Preceding theoretical works include several model analysis as well as those by empirical molecular dynamics. The predictions were, however, found to be seriously depending on the choice of empirical force fields. *Ab initio* approaches are expected to exclude such ambiguity, and are getting to be feasible realized by the implementations of phonon analysis especially those beyond the harmonic approximation. Such approaches have been applied to inorganic crystalline materials such as semiconductors, achieving the predictions fairly coinciding with experiments over the range, 1-10² W/mK. For polymers, however, there have been few applications in spite of the industrial demands as described above, though there is a preceding work applying the framework to evaluate the conductivity of PE as a typical prototype.

Heat carriers to contribute to κ include charged particles, diffusing atoms, and phonons. The first three ingredients are excluded because the polymers considered here are non-magnetic insulators without any defects. Only the phonons contribute to κ of polymers, where phonon flow is described by the Boltzmann equation. We used phono3py package to set up the relaxation-time approximation

of the Boltzmann equation and compile up the *ab initio* results to obtain specific heat capacity, phonon lifetime, and thermal conductivity.

For PE, there are a lot of reference κ values available from both experiments and *ab initio* calculations. Here we shall benchmark the PE system in order to check reliability of our framework. The references include both those of 'fibers' and 'crystals' (the reason why we put apostrophe on it is explained below): A polymer crystal means the ordered stacking of fibers (bundle of one-dimensionally extended chains), which is quite difficult to be synthesized experimentally. In general, actual polymer samples are amorphous containing partially polycrystalline parts, *i.e.*, mixture of disordered fibers and

crystals. The experimental reference values of 'one-dimensional (1D) fibers' mean the extrapolation of the observed values towards the limit by increasing the order of orientations of fibers. For PE, such extrapolations are performed by controlling the volume fraction. Values of 'crystals' are obtained from some model formulas such as the Halpin-Tsai model. Insertion of values observed for several amorphous fibers with different crystallinities into the formula leads to an extrapolated estimation for crystals.

We have applied *ab initio* approach to both chain and crystal polyethylene in order to evaluate their thermal conductivity. Quantitative coincidence seem fairly well, especially reproducing the difference between crystal and fiber being by an order of magnitude. Though that is consistent within the theoretical works between ours and preceding works, the temperature dependences seem to behave in quite different way when comparing with experimental ones. We analyzed the distributions of the mode contributions for the relaxation time and the specific heat to discuss the difference. We found that the difference between them can be attributed to the dimensionality. While the simulation treats an isolated 1D chain, experiment actually treats a bunch of extended chains (*i.e.*, fiber) which includes inter-fiber contributions.

According to our *ab initio* predictions for PE, Polyphenylene sulfide (PPS), and Polyethylene terephthalate (PET) crystals, it is found that the PE crystal has the very highest thermal conductivity among them. Therefore we surveyed additional six polymer crystals whose structures are quite similar to PE. Among them, Polyvinylidene fluoride-beta (PVDF- β) and Polyvinyl fluoride (PVF) have comparatively high thermal conductivities. It is further surprising that the $\kappa(T)$ of PVDF-beta is superior to that of PE below ~ 80 K.

We finally evaluated κ for all the nine polymers selected carefully in the present study, because it is unfeasible to do so for all the entries (over 1000 polymers) registered in Polymer Genome. It is therefore desirable to establish the way of screening for higher κ with cheaper computational costs. We have found out an interesting law: The predicted thermal conductivities are clearly in proportion to the curvature of energy-volume curve. Since it is much cheaper to predict the latter value, this law would be useful to discovery a new polymer crystal having further high thermal conductivity.

Keywords: Polymer, *ab initio* calculation, Phonon, Thermal conductivity, Materials Informatics

概要

携帯化が著しい電子デバイスなどは、常に「軽量化」、「高い絶縁性」、「高い熱伝導率」といったニーズを抱えている。そこで、一般的に軽く、また高い絶縁性を持つポリマーが注目されているが、アモルファスポリマーの熱伝導率は金属に比べて非常に低い。しかし、ポリマーの分子配向の秩序、すなわち結晶性を上げることによって、これが向上することが知られており、実際、結晶化したポリエチレン (PE) の軸方向の熱伝導率が、金属のそれに匹敵することが報告されている。しかしながら、結晶性の高い高分子を実験的に生成することは一般的に非常に難しい。そこで、熱伝導率を理論的に算定することが出来れば、実験を行う上での指針を与えることが出来る。この理論的算定には、これまで、線形格子モデルや、分子動力学計算による現象論・分子論的アプローチが主に用いられてきたが、予見結果が経験的力場に依存して大きく変わるため、十分な予見信頼性を担保するのが難しい。第一原理計算による算定は、それらの不確実性を取り払うことが期待される。

緩和時間近似は、第一原理的に熱伝導率を評価する方法の1つであり、これまで半導体等の無機結晶系には適用され、 $1\text{--}10^2 \text{ W/mK}$ という広い範囲で、実験から得られた熱伝導率をよく再現している。この緩和時間近似を用いて高分子結晶の熱伝導率を評価し、高熱伝導率高分子を探索するにあたり、大きく2つの問題がある。1つは、緩和時間近似が高分子のような柔らかい物質に適用可能かどうか不明であるということである。さらにもう1つは、この手法を適用するにあたり、平衡位置からの原子変位に対して、各原子にかかる力を計算する必要があるが、高分子結晶のような対称性の低い物質の場合、考えるべき変位が膨大となってしまう、このままでは高熱伝導率高分子の網羅的探索が行えないということである。そこで本研究では、緩和時間近似の較正と、網羅的探索を行うための方法について考察する。

高分子は通常「ラメラ構造」や「シシカバブ構造」といった構造をとるが、今回のシミュレーションでは、高分子が綺麗に積層しながらどこまでも続くような、所謂、伸びきり鎖を仮定している。このような伸びきり鎖結晶の熱伝導率を直接測定したような実験例は、筆者の知る限り存在せず、それは主に測定に十分な大きさの伸びきり鎖を成長させることの困難さから来る。しかしながら、高密度ポリエチレンに対する熱伝導率の測定結果から、その試料中に含まれる伸びきり鎖結晶領域の熱伝導率をモデルを用いて見積もる研究が行われており、本研究ではその測定値と我々の結果を比較することで当該手法の較正を行った。また、結晶だけではなく、ポリエチレンファイバーに対する熱伝導率の測定も行われており、こちらは、低密度ポリエチレンマトリックス中において、配向の揃ったポリエチレン鎖の体積分率を変化させながら熱伝導率を測定し、最終的に体積分率 100% の外挿を取ることで、ポリエチレンファイバーの熱伝導率を見積もっている。これら2つの見積もられた熱伝導率、すなわち、伸びきり鎖結晶とファイバーの熱伝導率の値は1桁ほど異なっており、伸びきり鎖結晶の熱伝導率が数百 W/mK であるのに対して、ファイバーの熱伝導率が数十 W/mK である。これについて議論するために、先に述べた伸びき

り鎖結晶のシミュレーションだけではなく、孤立した1本のポリエチレン鎖のついてのシミュレーションを行った。得られたシミュレーション結果は、この傾向を非常に良く再現しており、伸びきり鎖結晶のシミュレーション結果が数百 W/mK で、孤立したポリエチレン鎖が数十 W/mK であった。この結果は示唆に富んでおり、すなわち、配向の揃ったポリエチレン鎖を集めたものは、それ以上の意味を持たず、孤立した1本の鎖に対するシミュレーションから得られる熱伝導率で評価が可能であり、それを綺麗に積層することで初めて1桁という劇的な変化を遂げる。

ここまでは、熱伝導率の値に着目していたが、一般的に熱伝導率は温度に依存し、低温では T^3 で立ち上がり、高温領域では T^{-1} で減少することが知られている。そこで、本研究では温度依存性にも着目し、較正を行った。第一原理計算による先行研究の結果が、我々の熱伝導率の温度依存性を定性的に支持しているにも関わらず、実験のそれと比較した際には、大きく予見が異なっていることが明らかになった。我々は、フォノンの緩和時間及び比熱のモード寄与を解析することで、この温度依存性の違いが、実験と計算における次元性の差異によって引き起こされていることを明らかにした。すなわち、計算で取り扱ったのは、孤立したPE一次元鎖であったが、実験では、これらは束となっており、三次元性を有している。これは熱伝導率の値そのものについては大きな影響を及ぼさないが、その温度依存性を変化させる。

上記の較正の後、PEに加えて、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリエチレンテレフタレート (PET) に対するシミュレーションも行った。その結果、ベンゼン環を含むPPSやPETが、PEに比べて極めて低い熱伝導率を示すことが明らかになった。そこで、高熱伝導率高分子の探索を行うため、PEと構造の似た高分子を6つ選び、第一原理熱伝導率の計算を行った。それらの中で、ポリフッ化ビニリデンの β 相 (PVDF- β) 及びポリフッ化ビニル (PVF) が、PEに匹敵する熱伝導率を持ち、さらに驚くべきことに、PVDF- β が80 K以下の低温領域において、PEを凌ぐ熱伝導率を有することが明らかとなった。

マテリアルズインフォマティクスの展開を見据え、この構造に対する知見、すなわち、ベンゼン環を有する高分子結晶が非常に低い熱伝導率を示すという結果をさらに発展させ、ユニットセルの大きさが大きいときに、熱伝導率が著しく小さくなることを見出した。これは、ポリマーの最小繰り返し単位が短いほど、高い熱伝導率を有していることを示しており、今後の材料設計の指針となるものである。また、ユニットセルだけではなく、体積弾性率との関係性も見出しており、最終的にこれらを組み合わせることで、熱伝導率と良く相関する記述子を得ることに成功した。これは、熱伝導率を第一原理計算によってまじめに評価するよりも遥かに小さな計算コストで評価できるため、今後の高熱伝導率高分子探索を大いに加速させる可能性を秘めている。

目次

第1章	序論	1
1.1	高熱伝導率高分子	1
1.2	熱伝導率の機構	1
1.2.1	熱伝導率	1
1.2.2	直接法	2
1.2.3	分子動力学法	3
1.2.4	格子動力学法	3
1.3	本研究の目的	3
1.3.1	本研究における熱伝導率の取扱いと問題点	3
1.3.2	計算コストとマテリアルズインフォマティクス	5
1.3.3	本論文の目的	5
1.4	本論文の構成	5
第2章	背景理論の概略	7
2.1	電子状態計算理論	7
2.1.1	多体シュレディンガー方程式	7
2.1.2	密度汎関数法と Kohn-Sham 方程式	8
2.1.3	ブロッホの定理と基底関数	9
2.1.4	交換相関ポテンシャル	12
2.1.5	Orthogonalized Plane Wave (OPW) 法と擬ポテンシャル	12
2.1.6	Projector Augmented Waves (PAW) 法	13
2.2	第一原理フォノン計算	15
2.2.1	ハミルトニアンと運動方程式	16
2.2.2	基準モードとモード分離	16
2.2.3	格子振動	17
2.3	第一原理熱伝導率計算	19
2.3.1	ボルツマン輸送方程式	19
2.3.2	フォノンに対する線形ボルツマン方程式	20
2.3.3	熱伝導率	22
2.3.4	時間に依存した摂動による緩和時間	23
2.3.5	緩和時間近似	25

第 3 章	研究の方法	28
3.1	高分子結晶の構造	28
3.1.1	初期構造の用意	28
3.2	密度汎関数法	28
3.3	変位のバリエーション	28
3.3.1	変位振幅の依存性	29
3.4	熱伝導率と原子変位の関係	29
3.5	緩和時間近似による熱伝導率の算定	36
第 4 章	結果	38
4.1	緩和時間近似の較正	38
4.1.1	実験参照値	38
4.1.2	ポリエチレン結晶の熱伝導率	40
4.2	高熱伝導率高分子の探索	43
4.2.1	典型的な高分子	43
4.2.2	高熱伝導率高分子	43
4.3	熱伝導率の記述子	45
第 5 章	考察	47
5.1	PE ファイバーの実験/計算での温度依存性の差異	47
5.2	Common Polymers の実験値との比較	50
5.3	エネルギーの体積依存性	52
5.4	PVDF-beta の温度依存性	54
5.4.1	緩和時間近似の比較	54
5.4.2	振動モードの比較	55
第 6 章	結論	57
付 録 A	擬ポテンシャル	58
A.1	Orthogonalized Plane Wave (OPW) 法と擬ポテンシャル	58
付 録 B	第一原理熱伝導率計算	61
B.1	フォノンに対する線形ボルツマン方程式	61
B.2	時間に依存した摂動による緩和時間	64

第1章 序論

1.1 高熱伝導率高分子

携帯化が著しい電子デバイスなどは、常に「軽量化」、「高い絶縁性」とともに、「高い熱伝導率」といったニーズを抱えている [1]。そこで一般的に軽く、また高い絶縁性を持つポリマーが注目されているが [1] よく知られているようにアモルファスポリマーの熱伝導率は金属に比べて非常に低い [2]。この実用上の課題に対する解決策として、高分子構造の秩序化が挙げられる。高分子の結晶化度増加に伴う熱伝導率上昇はよく知られており、例えばポリエチレン結晶 (以下 PE 結晶) などは、軸方向に対して金属に匹敵する熱伝導率を持つことが報告されている [3]。しかしながら、高分子結晶の実験的生成は一般に困難であり [4]、データが少なく、上記用途に優れた高分子結晶の探索の妨げとなっている。こういった状況においては、第一原理計算を利用した熱伝導率の算定の適用が期待されるが、高分子結晶のような対称性の低い物質では、計算時間が膨大となってしまう、そのままでは網羅的探索を行うことが困難である。

1.2 熱伝導率の機構

1.2.1 熱伝導率

熱伝導率は温度勾配と熱流束の関係を表したフーリエの法則 [5] の中に現れる係数であり、熱の伝えやすさを示すものである。

$$\mathbf{j} = -\kappa \nabla T \quad (1.1)$$

単位は $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で表され、良く断熱材として用いられることの多い発泡ポリスチレン (発泡スチロール) は 0.03、放熱板として用いられることの多い、銅やアルミニウムなどではそれぞれ 419、222 程度の熱伝導率を示す [6]。

熱流の担い手として格子振動の寄与のみを考えた場合、熱流 $\mathbf{j}$ は、以下のように与えられる。

$$\mathbf{j} = \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{R}_{ij} \left(\frac{\partial V_j}{\partial \mathbf{R}_{ji}} \cdot \mathbf{v}_i \right) \quad (1.2)$$

ここで添字の i, j は、各原子に付けられたラベルを示し、 $\mathbf{R}$ は原子位置、また、 $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ で、 $\mathbf{v}_i$ は速度、 V_j は $V_j = V(\mathbf{R}_j)$ であり、ポテンシャルエネルギーを表す。これは2体相互作用のみを仮定して導出された熱流演算子の古典極限に対応する。この熱伝導率を理論的に算定する方法として、モデル計算や分子動力学法 (MD)、格子動力学法などが挙げられる。Choy らは、線形格子モデルを利用して、ポリエチレン結晶の熱伝導率を計算している [3]。MD を利用した熱伝導率の算定は、実際に温度勾配を与えて熱流の流れを計算することで直接熱伝導率を算定する方法 [7, 8] と、Green-Kubo 公式 [9] を利用した線形応答理論に基づいた方法 [10, 5] がある。格子動力学法では、熱のキャリアとして準粒子であるフォノンを考え、そこにボルツマン方程式 [5] を適用することで、熱伝導率を算定する。

1.2.2 直接法

シミュレーションセルの両端に熱浴を用意し、(1.1) 式を直接評価する。 κ は一般的に2階のテンソルであるが、今、対角成分以外が0であったとすると、

$$\kappa = \begin{pmatrix} \kappa_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{zz} \end{pmatrix}$$

と書けて、熱流の x 成分に着目すると、

$$j_x = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x}$$

となり、これから

$$\kappa_{xx} = -j_x / \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

として、熱伝導率を算定する。例えば、2つの熱浴をそれぞれ添字 $j = 1, 2$ で表現し、体積と時間に渡る熱流の平均 $|\langle j \rangle|$ を、次のように計算する。

$$|\langle j \rangle| = \frac{1}{A} \frac{|W_1 - W_2|}{2\Delta t} \quad (1.3)$$

ここで、 A は系の断面積であり、 W_j は

$$W_j = - \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt \zeta_j \sum_{i(\in j)} \frac{p_i^2}{m_i} \approx -dn_j k_B T_j \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt \zeta_j \quad (1.4)$$

と計算される [7]。

1.2.3 分子動力学法

グリーン・久保公式では、熱伝導率を次のように算定する [11]。

$$\kappa^{\mu\nu} = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty dt \langle j_\mu(0) j_\nu(t) \rangle$$

V は体積、ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度、 j は熱流である。 $\langle \dots \rangle$ は、ハミルトニアン H に関するカノニカルアンサンブル平均を表し、次の式で定義される [5]。

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} O)}{\text{Tr}(e^{-\beta H})} \quad (1.5)$$

この式に現れる熱流束 j を (1.2) 式を利用して求めることで熱伝導率を評価する。

1.2.4 格子動力学法

格子動力学法では、格子振動による熱の伝搬を準粒子であるフォノンによるエネルギーの輸送とみなして、ボルツマンの輸送方程式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \right) \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

をフォノンに適用して熱伝導率を算定する。これは、パイエルス (Peierls) によって定式化されたため、パイエルス・ボルツマン方程式と呼ばれる。本研究では、ここに緩和時間近似を用いて、各フォノンモードにおける比熱と平均自由行程、緩和時間の積を全てのモードについて足し合わせることで高分子結晶の熱伝導率を算定している。

1.3 本研究の目的

1.3.1 本研究における熱伝導率の取扱いと問題点

固体中の熱流の担い手としては、荷電粒子 [12, 13]、原子拡散 [14]、スピン波 [15] などが考えられる。ポリマーは絶縁体であるため、電子は熱流のキャリアにはならない。ポリマーの最小構成単位は「共有結合で結合した分子」なので、原子拡散は発生せず、これもキャリアにはならない。こうした理由から、ポリマーにおける熱伝搬のキャリアとしては、フォノンを考えればいい。すなわち、格子振動を量子化したフォノンという仮想的な粒子が熱を輸送していると考え、このフォノンに対してボルツマンの輸送方程式を適用することで、ポリマー内部においての熱流を取り扱う事が正当化される。

ボルツマン方程式を緩和時間近似 [11, 16] の下で扱うと、

$$\kappa = \frac{1}{NV_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \otimes \mathbf{v}_{\lambda} \tau_{\lambda}^{\text{SMRT}} \quad (1.6)$$

として、フォノンの寿命 τ から熱伝導率 κ が得られる。ここで N はユニットセルの数、 V_0 はユニットセルの体積であり、 C_λ , $\mathbf{v}_\lambda$, τ_λ は各モードの定積比熱、群速度、緩和時間である。 $(\tau_\lambda^{\text{SMRT}})$ の上添字 SMRT は Single-Mode Relaxation-Time の意)。 λ は各フォノンモードにつけられたラベルであり、 q 点とフォノンバンドを指定すると一意に決まる。群速度 $\mathbf{v}_\lambda$ は、このフォノンモード λ ごとに計算される 3 次元空間のベクトルであり、これらの直積 $\mathbf{v}_\lambda \otimes \mathbf{v}_\lambda$ は 2 階のテンソルを与える。すなわち、 xy 方向の熱伝導率 κ_{xy} は、

$$\kappa_{xy} = \frac{1}{NV_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_x(\lambda) v_y(\lambda) \tau_{\lambda}^{\text{SMRT}} \quad (1.7)$$

と計算できる。フォノンの寿命 τ は、摂動展開の定式化で与えられる「フォノンの自己エネルギー」の虚部

$$\begin{aligned} \Gamma_{\lambda} = & \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\lambda' \lambda''} |\Phi_{-\lambda \lambda' \lambda''}|^2 \\ & \{ (n_{\lambda'} + n_{\lambda''} + 1) \delta(\omega - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) \\ & + (n_{\lambda'} - n_{\lambda''}) [\delta(\omega + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) - \delta(\omega - \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''})] \} \end{aligned} \quad (1.8)$$

から

$$\tau_{\lambda} = \frac{1}{2\Gamma_{\lambda}(\omega_{\lambda})} \quad (1.9)$$

と計算される [17, 18]。その自己エネルギーを具体的に評価するためには、格子歪に対するエネルギー上昇依存性の非調和項を計算する必要がある [16]、ここに第一原理計算を適用する。自己エネルギーは電子格子相互作用に関する摂動理論で評価される [17, 18]。線形展開の範囲では、フォノン群の運動は重ね合わせとなり散乱が生じない。緩和時間への寄与は、したがって、調和展開以上の高次項から生じる。変位をフォノンの生成消滅演算子で記述すると、3 次の展開係数 b が摂動展開に自己エネルギー評価に反映する。したがって、

$$U(u_0 + \tilde{u}) = U(u_0) + a\tilde{u}^2 + b\tilde{u}^3 + \dots \quad (1.10)$$

において、 b を第一原理計算で評価して、上記の模型計算での定量評価を行うことが可能となる。

当該手法は、これまで半導体等の無機結晶系に対して適用され、 $1 - 10 \text{ Wm/K}$ という広い範囲で、実験値をよく再現しているが [11, 19, 20]、高分子に対して適用可能であるかどうかは明らかでない。1 つは、モデル化の問題であり、高分子はアモルファスや、ラメラ構造、シシカバブ構造といった多様な構造をとるのに対して、緩和時間近似は通常、完全結晶等の周期モデルで扱える対象にのみ適用される。これは、緩和時間近似そのものの問題ではなく、第一原理計算によって、原子に働く力を評価する際のユニットセルをどう定義すべきかが定かでないことによるもので、上記手法で高分子の熱伝導率を評価する際には、その特徴を残しつつ周期系にモデル化する必要がある。

1.3.2 計算コストとマテリアルズインフォマティクス

緩和時間近似による熱伝導率の算定には、原子変位に対する力の計算が不可欠であるが、その計算すべき変位パターンは、系の対称性が低くなると著しく跳ね上がる。高分子は、伸びきり鎖結晶を仮定したとしても対称性が低く、我々の試算によると、必要になる計算時間は、1つの高分子あたり1週間程度である。したがって、高熱伝導率高分子を探索することを考えたときに、網羅的に計算する方策は絶望的であり、何かしらの策を講じる必要がある。

近年、蓄積された膨大な実験データやシミュレーションデータに対して、ベイズ推定やニューラルネットワークといった、統計的手法や機械学習などを適用することで、物質探索や物質設計を加速させるマテリアルズインフォマティクスという研究が盛んに行われている [21]。そこでは、着目している系の特徴を各種統計的手法や機械学習に寄せやすくするために、系の特徴を捉えるような記述子が積極的に利用されている。記述子の設計、選択は、それを用いて行う機械学習等の結果を大きく左右するため、マテリアルズインフォマティクスでの中心的な問題の1つである。マテリアルズインフォマティクスにおいて、化合物の記述子としてよく用いられているのは、原子番号や原子半径、ポーリングの電気陰性度などといった基本的な化学情報や、SMILESなどのフィンガープリントである [22, 23]。マテリアルズインフォマティクスを利用して、高熱伝導率高分子を探索するためには、この記述子の設定が非常に重要であり、熱伝導率をよく説明するものを見つければ、今後の高熱伝導率高分子の探索を加速させるだけではなく、材料設計の指針にもなり得る。

1.3.3 本論文の目的

本論文では、上記の緩和時間近似を高分子結晶に適用し、実験から得られた熱伝導率の値と比較することで、当該手法の較正を行う。また、この手法をそのまま適用したのでは、計算時間が膨大となり、高熱伝導率高分子結晶の網羅的探索が行えないため、マテリアルズインフォマティクスの展開を行うことで、効率良く目的の高分子結晶を探索手法を確立することを目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文は以下のように構成される。§ 2では、本研究で必要となる背景理論について述べる。まず、電子状態計算理論の一般的な枠組みである密度汎関数法 (DFT) について述べた後、今回計算した熱伝導率の主要なキャリアであるフォノン描像を導き、最後に準粒子であるフォノンにボルツマンの輸送方程式を適用した場合の熱伝導率の表式について述べる。§ 3では、本研究で実際におこなった計算手続きや、使用した計算コード、計算条

件について述べる。§ 4 では、本研究で得られた結果を示す。§ 5 では、§ 4 で示した結果について考察を展開し、§ 6 で本論文を総括する。

第2章 背景理論の概略

2.1 電子状態計算理論

2.1.1 多体シュレディンガー方程式

実験値や経験的なパラメータを用いず、基礎方程式のみからその物質の持つ様々な物性を計算するアプローチの事を第一原理計算と言う。ここで基礎方程式とはシュレディンガー方程式のことを指し、次の形で与えられる。

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

左辺の H はハミルトニアンであり、次のような形で与えられる。

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= [T(\text{運動エネルギー})] + [U(\text{ポテンシャルエネルギー})] \\ &= [(T_{\text{原子核}}) + (T_{\text{電子}})] \\ &\quad + [(U_{\text{電子と電子の間}}) + (U_{\text{原子核と原子核の間}}) + (U_{\text{電子と原子核の間}})] \\ &= \left[\sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \right] \\ &\quad + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right] \end{aligned}$$

ここで、原子核は電子より十分重いいため、電子の運動に対して原子核は止まっているとみなす近似を、断熱近似、あるいはボルン・オッペンハイマー近似と呼び、この近似の下で、上記の原子核の運動エネルギーの項は0となり、また原子核と原子核の間のポテンシャルは時間に依らない定数となる。

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + U - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right]$$

運動量 p_i を演算子の形、すなわち $p_i = -i\hbar \nabla$ で書き直し、またポテンシャルの項が電子の位置のみに依存することを象徴的に

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + U - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right] = V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

と書いて、原子単位系で書き直せば、

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

であり、結局、定常状態における物質のエネルギーを非相対論的・断熱近似の下で求める方程式として

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

が得られる。

2.1.2 密度汎関数法と Kohn-Sham 方程式

多体シュレディンガー方程式から得られる多体波動関数は、 $3N$ 次元の複素関数であり、一般にこれを解くのは困難を極める。ホーエンベルク (Hohenberg) とコーン (Kohn) は、次の定理を与えた [24]。

(定理 1) 基底状態が縮退していないとき、外場 $v(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数は電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えると一意的に決まる。

(定理 2) $E[n]$ は正しい $n(\mathbf{r})$ に対して最小になる。

E は $n(\mathbf{r})$ から基底状態のエネルギーを与える汎関数であり、

$$E[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} \cdot v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r})$$

と与えられる。これは、基底状態のエネルギーを考える上では、電子密度 $n(\mathbf{r})$ (3次元空間中の実関数) を求めれば良く、多体波動関数 ($3N$ 次元の複素関数) を考える必要はないということを意味している。 $3N$ 個の自由度を持った問題が、3 個の自由度に落としたというのは、非常に驚くべきことであるが、さらに驚愕すべきは、 $F[n]$ がユニバーサルであるという点である。すなわち、対象が分子であろうが結晶であろうが、 $F[n]$ の $n(\mathbf{r})$ への依存性は変わらない。従って、今はまだ $F[n]$ がどんな形なのかはわからないが、とにかくこれを用意できれば、どんな対象であったとしても、先程の定理 2 より、変分原理に基づいて、 $n(\mathbf{r})$ を求めることで、基底状態のエネルギーを得ることが出来る。

多体波動関数 ($3N$ 次元の複素関数) を、3次元の実関数 $n(\mathbf{r})$ で置き換えられることがわかったが、実務上の問題として「どうやって $n(\mathbf{r})$ を用意するか」、「 $F[n]$ をどう探すか」といった課題が残されている。コーン (Kohn) とシャム (Sham) は、一度放棄した軌道を再び持ち出すことで、実際に密度汎関数法でエネルギーを求めて見せた。彼らの着想

は「相互作用系の $n(\mathbf{r})$ と全く同一の $n(\mathbf{r})$ を与える、相互作用のない仮想的な一体問題を用意する」というところにある。すなわち、相互作用系の $n(\mathbf{r})$ と同一の密度分布を

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.2)$$

と与えるような、相互作用のない仮想的な一体問題

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \cdot \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

を考えるのである (これを参照系と呼ぶ)。コーンとシャムは、実際にこれを次のように与えた。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}}[n] \right] \cdot \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

ここで、

$$V_{\text{XC}}[n] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.5)$$

であり、 $E_{\text{XC}}[n]$ は、

$$F[n] = \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r} \cdot \psi_j^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_j(\mathbf{r}) \right] + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{XC}}[n] \quad (2.6)$$

で定義される。これは一体問題の形をしているが、ここまでの話には近似は入っておらず、電子間の交換相関効果を完全に取り込み得る理論である。残すは $V_{\text{XC}}[n]$ をどのように決定するかという問題であるが、その実際の形は知られておらず、コーンとシャムは局所密度近似 (LDA) を行い、実際に $V_{\text{XC}}[n]$ を定義することで、電子状態計算を行う道筋を切り開いた。現在、LDA を超えた様々な汎関数が提案されている¹。

2.1.3 ブロッホの定理と基底関数

ハミルトニアンには結晶の並進対称性があるため、基本格子ベクトル $\mathbf{R}$ だけの並進操作 $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ と可換であり、このとき、

$$\hat{H} \cdot \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \cdot \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

に対して、

$$\hat{H} \cdot [\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r})] = E_n \cdot [\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

¹ この詳しい説明は 2.1.4 で述べる

と、 $\psi_n(\mathbf{r})$ と $\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r})$ とが縮退する。ここで注意したいのが、これは波動関数が基本格子ベクトルに対しての周期関数となっているわけではないということである。ここで天下的に $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ の固有関数を書けば、

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] \cdot u(\mathbf{r}), \quad u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

実際にこれに $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ を作用させてみると、

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{R}} \cdot [\psi_k(\mathbf{r})] &= \hat{T}_{\mathbf{R}} \cdot [\exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] \cdot u(\mathbf{r})] \\ &= \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{R})] \cdot u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \exp[i\mathbf{k}\mathbf{R}] \cdot \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] \cdot u(\mathbf{r}) \\ &= \exp[i\mathbf{k}\mathbf{R}] \cdot \psi_k(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

となり、固有値が $\exp[i\mathbf{k}\mathbf{R}]$ の固有関数になっていることが分かる。結晶中の波動関数の満たすべきこの条件をブロッホの定理と呼び、この固有関数をブロッホ関数と呼ぶ。ここで $\mathbf{k}$ については何の制限もないため、このブロッホ関数には無限のバリエーションが存在する事がわかる (これは無限に縮退しているとも言える)。ここで $\mathbf{k}$ を逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ だけ平行移動してみると、

$$\lambda_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \exp[i \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}] = \exp[i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}] = \lambda_{\mathbf{k}} \quad (2.10)$$

となっており、ブロッホ関数は次の範囲のみを考えれば十分であることが分かる。

$$-\frac{\mathbf{G}}{2} \leq \mathbf{k} \leq \frac{\mathbf{G}}{2} \quad (2.11)$$

それでも、この範囲には無限の $\mathbf{k}$ が存在し、無限に縮退しているということは変わらない。この範囲をブリュアンゾーンと呼ぶ。

ハミルトニアン $\hat{H}$ と可換であるような対称操作 $\hat{L}$ に対して、 $\hat{L}\phi_n \neq \phi_n$ が ϕ_n と同じエネルギー準位 n に属するとき、

$$\hat{L}\phi_{n,k} = l_k \cdot \phi_{n,k} \quad (2.12)$$

となる $\hat{L}$ の固有関数と固有値を使って、 ϕ_n を

$$\phi_n = \sum_l c_{n,l} \cdot \phi_{n,l}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

と展開するというをするが、今回の場合には先程から述べているように無限の $\mathbf{k}$ が存在するため、コンピュータで計算するときには適当に $\mathbf{k}$ を離散化して和を取る必要がある。これは先程得られたブリュアンゾーンを適当に分割するのが妥当であり、この離散点を次のように与える。

$$\{\mathbf{G}_s\} \in \left[-\frac{\mathbf{G}}{2} \leq \mathbf{k} \leq \frac{\mathbf{G}}{2} \right], \quad \mathbf{G}_s \in \left\{ m \times \frac{\mathbf{G}}{M} \right\}_m \quad (2.14)$$

この G_s を、先程のブロッホ関数に代入してみると、

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp \left[i \cdot \left(m \times \frac{\mathbf{G}}{M} \right) \cdot \mathbf{r} \right] \cdot u(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

となり、一番小さな $\mathbf{k}$ である $m = 1$ のケースを考えてみると、これは $M\mathbf{R}$ を周期とした関数となることが分かる。

$$\begin{aligned} \psi_k(\mathbf{r} + M\mathbf{R}) &= \exp \left[i \cdot \left(\frac{\mathbf{G}}{M} \right) \cdot (\mathbf{r} + M\mathbf{R}) \right] \cdot u(\mathbf{r}) \\ &= \exp \left[i \cdot \left(\frac{\mathbf{G}}{M} \right) \cdot \mathbf{r} \right] \cdot \exp \left[i \cdot \left(\frac{\mathbf{G}}{M} \right) \cdot M\mathbf{R} \right] \cdot u(\mathbf{r}) \\ &= \exp \left[i \cdot \left(\frac{\mathbf{G}}{M} \right) \cdot \mathbf{r} \right] \cdot u(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

これは波動関数の周期を実空間において $M\mathbf{R}$ で考えていることに相当する。

次に $u(\mathbf{r})$ は結晶構造の周期関数であるため、これを逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ を用いてフーリエ展開すると、

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

となる。計算機でこれを扱う場合には、どこかで無限級数を打ち切らなければならない。この打ち切る値をカットオフエネルギーという。これを先の固有関数に代入すると、

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

解くべきコーン・シャム方程式は、

$$\hat{H}(\mathbf{r})\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

と書ける。ここで、このコーン・シャム方程式の左から $\exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r})$ をかけて $\mathbf{r}$ で積分すると、平面波の直交性から、

$$\sum_{\mathbf{G}'} H_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \equiv \varepsilon_{i,\mathbf{k}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \quad (2.19)$$

が得られる。ここで、

$$H_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \equiv \int d\mathbf{r} \left[\exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}) \hat{H}(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \right] \quad (2.20)$$

であり、結局コーン・シャム方程式を解くことは、行列方程式を解く問題に帰着される。この行列方程式を解く際には、共役勾配法や Davidson 法などによって行列の対角化が行われる。ハミルトニアン of 行列要素の詳しい取り扱いについてはここでは詳しく触れない。

2.1.4 交換相関ポテンシャル²

コーン・シャム方程式では、複雑な多体効果は交換相関ポテンシャル $V_{XC}[n]$ に押し込められている。もしこれが正確に与えられれば、「コーン・シャム方程式を解くこと」と「多体波動関数によって表現されたシュレディンガー方程式を解くこと」は、基底状態に限れば等価であると言える。この交換相関ポテンシャルの存在は、理論上保証される一方、その真の形は誰にも知られておらず、実用上はなんらかの近似を以てこれが与えられる。一様電子ガスに対して量子モンテカルロ法などの精密なシミュレーションから得られる知見をもとに数値的に構成されたものが知られている [26]。一様電子ガスであるため、電子密度 $n(\mathbf{r})$ は位置に依存せず、 $n(\mathbf{r}) = n$ であり、 $V_{XC}[n]$ は、単に $V_{XC}(n)$ となる。これを一様電子ガスではない一般的な系に適用するときには、 $V_{XC}[n]$ を $V_{XC}(n(\mathbf{r}))$ と仮定する。この近似では、着目している位置における多体効果が、その位置での電子密度にのみ依存するとしており、このように定義された汎関数を局所密度近似 (LDA) と呼ぶ。通常、同じ電子密度値であっても、空間変動の緩やかな場所と、空間変動が激しい場所とでは、そこでの多体効果は異なると期待されるが、そのような効果は LDA では無視されている。そこで、LDA に対する補正として、その場所の電子密度だけではなく、勾配 $\nabla n(\mathbf{r})$ にも依存するように拡張した汎関数を一般化汎関数近似 (GGA) と呼ぶ。そのうちの 1 である PBE 汎関数は、現実の物質系に対する計算に置いて最も一般的に利用される汎関数となっている。また、最近では、これに加えて運動量密度とその勾配を用いて汎関数を補正する meta-GGA や、別途 HF 法を用いて交換ポテンシャルを求めておき、その一部を LDA や GGA に混ぜる Hybrid 汎関数など、多くの汎関数が提案されている。密度汎関数法の汎用プログラムにおいては、多くの交換相関ポテンシャルが選択出来るようになっている。しかしながら、どの交換相関ポテンシャルが最も適切かという指針は存在しない。例えば、GGA は LDA に補正を加えたものであるが、LDA の段階では満たされていたいくつかの基礎物理条件を破るため、解が悪くなる場合があることも知られている [27]。

2.1.5 Orthogonalized Plane Wave (OPW) 法と擬ポテンシャル

固体中の波動関数を平面波で展開するときには、特にコア付近の電子を取り扱う際に困難が生じる。というのも、コア付近の電子は明らかに局在しており、空間に広がった平面波でそれを記述しようとする、非常に高い周波数領域の平面波まで取り込まなければならないからである。これはハイゼンベルグの不確定性原理 $\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ からもおおざっぱに理解することができて、すなわち、コア付近の電子の運動エネルギーは非常に大きくなっており、それを表現するためには、大きい k の平面波まで足し合わせる必要がある。この困難を避けるために、初めに考案されたのが直交化された平面波法 (OPW 法) である。この詳しい計算過程は付録の A.1 に譲り、ここでは大まかな流れを述べる。

²本節の記述は中野の博士論文 [25] に依拠する。

ここまでの議論からも分かるように、コア付近の電子を取り扱うのに平面波を使うのは得策ではなく、ここは寧ろ、水素様原子とみなして、その固有関数で展開すべきである。水素様原子に対する解を使って、コア付近の電子に対する波動関数をブロッホの定理を満たすように定義し、これと平面波の線形和を取ると、

$$\begin{aligned}\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) + \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] + \sum_{n,l,m} b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

となり、これを OPW 基底と呼ぶ。ここで $b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ は、 $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ が $\Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と直交するように決めると、

$$b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = -\frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \int \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}$$

となる。あとのために、ブラケット記法を用いて、次のように関数をおきなおすと、

$$\begin{aligned}\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= |\chi\rangle \\ \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \\ \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) &= |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle_{\text{core}} = \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} |\alpha\rangle\end{aligned}$$

を得る。 $|\chi\rangle$ でハミルトニアン $\hat{H}$ を挟むと、

$$\langle\chi| \hat{H} |\chi\rangle = \langle\mathbf{k} + \mathbf{G}| \hat{H} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle - \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} b'^*_{\alpha',\mathbf{k}+\mathbf{G}} E_{\alpha}$$

となり、これを平面波基底 $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$ でハミルトニアン $\hat{H}$ を評価していると見直すと、結局これは、

$$\langle\chi| \hat{H} |\chi\rangle = \langle\mathbf{k} + \mathbf{G}| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle E_{\alpha} \langle\alpha| \right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$$

というハミルトニアンを評価していることに相当する。これは裸のポテンシャル V を $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle E_{\alpha} \langle\alpha|$ で埋めてしまっているとみなすことが出来る。

2.1.6 Projector Augmented Waves (PAW) 法

波動関数の取扱の困難さが、コア付近とそれ以外での領域での波動関数の振る舞いが大きく異なることに起因し、それを解消するために OPW 法を始めとする、擬ポテンシャル法が開発されてきたことはここまでに述べた。それをより一般化したものが PAW 法で

あり、ここではその概要を述べる。この基本的な考えは、扱いやすい滑らかな擬波動関数を、全電子の波動関数(多体波動関数ではなくコーン・シャム軌道)に射影しようというものである。その射影演算子を $\mathcal{T}$ とする。コアから離れたところでは、すでに波動関数は滑らかであるので、この演算子は、コア付近の波動関数にのみ作用してほしい。そこで、コア付近にのみ作用する演算子 $\hat{\mathcal{T}}_R$ を用いて、 $\mathcal{T}$ を

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \hat{\mathcal{T}}_R$$

と書く。全電子の波動関数 $|\psi\rangle$ と、擬波動関数 $|\tilde{\psi}\rangle$ は、この射影演算子を用いて、

$$|\psi\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\psi}\rangle$$

と結ばれる。これらの波動関数は、それぞれ別の基底、 $|\phi_i\rangle, |\tilde{\phi}_i\rangle$ を用いて展開することができて、射影演算子 $\mathcal{T}$ は、この基底にも次のように作用する。

$$|\phi_i\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\phi}_i\rangle$$

擬波動関数を基底と係数 c_i を用いて次のように展開する。

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i$$

これより、

$$|\psi\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\psi}\rangle = \sum_i \mathcal{T} |\tilde{\phi}_i\rangle c_i = \sum_i |\phi_i\rangle c_i$$

となる。以上から、全電子の波動関数は次のように書ける。

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i$$

ここで、 $\mathcal{T}$ は線形の射影演算子であるとしているため、係数 c_i は、 $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{ij}$ を満たす射影関数 $\langle \tilde{p}_i |$ を用いて

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle$$

と求めることが出来る。またこれは、 $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$ を満たす。この $\langle \tilde{p}_i|$ の最も一般的な表式は、線形独立な任意の関数系 $\langle f_i|$ を用いて、

$$\langle \tilde{p}_i| = \sum_j \frac{\langle f_i |}{\langle f_k | \tilde{\phi}_l \rangle_{ij}}$$

と書くことである。この c_i を先程の全電子の波動関数に代入すると、

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle \\ &= \left(1 - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i|\right) |\tilde{\psi}\rangle \\ &= \left\{1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle\right) \langle \tilde{p}_i|\right\} |\tilde{\psi}\rangle \end{aligned}$$

となり、結局 $\mathcal{T}$ は、

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle\right) \langle \tilde{p}_i|$$

となる。これを利用して、擬波動関数から、全電子波動関数で得られる物理量の期待値を得る方法を考える。その演算子を A とすると、その期待値は、 $\langle \psi | A | \psi \rangle$ と得られる。ここで、これまでで定義された射影演算子 $\mathcal{T}$ を使えば、これは、

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T} | \tilde{\psi} \rangle$$

と書き直せる。したがって、演算子 $\mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T}$ を使って、擬波動関数を評価すると、 A の全電子波動関数に対する期待値が得られることになる。実際この新しい演算子は、

$$\mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T} = A + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | A | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle \right) \langle \tilde{p}_j|$$

と書き下すことが出来る。

2.2 第一原理フォノン計算³

本章では、今回対象となる系、高分子結晶において、主要な熱のキャリアとなるフォノンについて述べる。

フォノンとは格子振動を量子化したときに得られる振動の粒子としての描像である。系のポテンシャルを原子変位でテイラー展開し、変位の2次項まで考慮する方法を調和近似といい、このときフォノン描像を獲得する。フォノンと波数の関係を図示したものをフォノンバンド図といい、これを用いて系の安定性等を議論することができるようになり、これを利用することで低温での構造転移について調べた研究などがある [28, 29]。この調和近似のフォノン描像に対して、より高次の項からくる補正を行ったものを非調和計算という。非調和性は高温での構造安定性を議論する上で重要であり [30]、調和近似に対してこの補正を行うことで安定性を示した研究などがある [31]。また、摂動論からフォノン同士の相互作用を計算することで熱伝導率を評価する研究も行われており、この相互作用も2次より大きい高次の項からの寄与として記述されるため非調和計算と呼ばれる [16]。

³本章の記述は、研究室内部で用いられているテキストを参考にし、必要箇所に適宜修正を加えたものである。

2.2.1 ハミルトニアンと運動方程式

錯体を考え、それを構成する M 個の原子サイトのラベルを $a, b, \dots$ とし、そのイオン芯位置の運動に関するハミルトニアンを

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{\alpha=x,y,z} m_a (\dot{R}_a^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{a,b} U(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b) \quad (2.21)$$

と書く。平衡位置からのずれを $\mathbf{u}$ とし、調和近似を行うと、

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} m_a (\dot{u}_a^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot u_a^\alpha u_b^\beta \quad (2.22)$$

となる。ここで、定数となる項は落とした。またこのとき、

$$A_{ab}^{\alpha\beta} = \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U(\mathbf{R}_a^0 - \mathbf{R}_b^0)}{2} \quad (2.23)$$

である。このハミルトニアンから、この系の運動方程式は、

$$m_a \frac{d^2}{dt^2} u_a^\alpha = - \sum_{b,\beta} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot u_b^\beta \quad (2.24)$$

となる。

2.2.2 基準モードとモード分離

前節で得た錯体のイオンに対する運動方程式、(2.24) 式に対する特殊解として、全てのサイトが同一の周波数で振動する状況を考え、

$$u_a^\alpha(t) = U_a^\alpha \cdot \exp[-j\omega t] \quad (2.25)$$

とする。これを代入すると、

$$m_a \omega^2 U_a^\alpha = \sum_{b,\beta} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot U_b^\beta \quad (2.26)$$

となり、ここで、

$$\begin{aligned} \sum_{b,\beta} \frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \cdot \sqrt{m_a} \sqrt{m_b} U_b^\beta &= \omega^2 \cdot m_a U_a^\alpha \\ \sum_{b,\beta} \frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \cdot \sqrt{m_b} U_b^\beta &= \omega^2 \cdot \sqrt{m_a} U_a^\alpha \end{aligned}$$

と変形し、

$$D_{a,\alpha;b,\beta} = \frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \quad (2.27)$$

と定義すれば、 $A_{ab}^{\alpha\beta}$ の対称性を保つ新しい行列 D を導入できる。また、 $\tilde{U}$ を次のように定義する。

$$\tilde{U}_{a,\alpha} := \sqrt{m_a} U_a^\alpha \quad (2.28)$$

この添字を書き下せば、

$$(a, \alpha) = (1, 1), \dots, (1, 3); (2, 1), \dots, (2, 3); \dots, (M, 3) \quad (2.29)$$

であり、これは $3M$ 個の成分を持つベクトルとみなすことができる。以上より、(2.26) 式は、

$$\sum_{b,\beta} D_{a,\alpha;b,\beta} \tilde{U}_{b,\beta} = \omega^2 \cdot \tilde{U}_{a,\alpha} \quad (2.30)$$

となり、 $3M$ 次元の固有値問題に帰着できる。したがって、重複も含めれば、 $3M$ 個の固有値 $\{\omega_s^2\}_{s=1}^{3M}$ と $3M$ 個の固有ベクトル $\{e_{a,\alpha}^{(s)}\}_{s=1}^{3M}$ が得られる。この固有ベクトルを基準モードと呼び、固有値を基準モード振動数と呼ぶ。対角化の精神に基づいて、

$$\tilde{U}_{a,\alpha} = \sum_{s=1}^{3M} Q_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)} \quad (2.31)$$

と固有ベクトルで展開すると見通しがよくなり、このときの展開係数 $\{Q_s\}_{s=1}^{3M}$ を規準座標という。ここまでで導入してきた変数変換を用いれば、元のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} (\dot{U}_{a,\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} \tilde{U}_{a,\alpha} D_{a,\alpha;b,\beta} \tilde{U}_{b,\beta} \\ &= \frac{1}{2} \sum_s \dot{Q}_s^2 + \frac{1}{2} \sum_s \omega_s^2 \cdot Q_s^2 \\ &= \sum_s \left(\frac{1}{2} \dot{Q}_s^2 + \omega_s^2 \cdot Q_s^2 \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

となり、モード毎に独立な単振動に分解することができる。

2.2.3 格子振動

前節では1つの錯体を考え、そのイオンサイトの運動のモード分離について述べたが、ここではそれを固体周期系の場合に拡張する。 i 番目の単位胞内のイオン a の位置を $\{\mathbf{R}_{i,a}\}$ と書くと、サイト間の相互作用は

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i,j} U(\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{j,b}) = \frac{1}{2} \sum_{a,b} I \quad (2.33)$$

と書ける。ここで、相互作用部分について調和近似を行えば、

$$U(\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{j,b}) = U(\mathbf{R}_{i,a}^0 - \mathbf{R}_{j,b}^0 + \mathbf{u}_{i,a} - \mathbf{u}_{j,b}) \quad (2.34)$$

$$= U(\mathbf{R}_{i,a}^0 - \mathbf{R}_{j,b}^0) + \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U(\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{j,b})}{2} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \quad (2.35)$$

定数項を除くと、

$$I = \sum_i \sum_j U(\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{j,b}) \quad (2.36)$$

$$:= \sum_i \sum_j \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U(\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{j,b})}{2} u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \quad (2.37)$$

$$= \sum_i \sum_j A_{ij,ab}^{\alpha\beta} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \quad (2.38)$$

このとき2次の変位に関する係数 A は、

$$A_{ij,ab}^{\alpha\beta} = \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U(\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{j,b})}{2} \quad (2.39)$$

である。ここで、変位 u 、係数 A 、及び運動量 p をそれぞれ次のようにフーリエ級数展開する。

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{i,a} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}_{\mathbf{q},a} \exp[j \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{i,a}^0] \\ A^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{i,a}^0 - \mathbf{R}_{j,b}^0) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q},ab}^{\alpha\beta} \exp[j \cdot \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{i,a}^0 - \mathbf{R}_{j,b}^0)] \\ \mathbf{p}_{j,a} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{p}_{\mathbf{q},a} \exp[j \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j,a}^0] \end{aligned} \quad (2.40)$$

すると、最終的なハミルトニアンとして

$$H = T + U = \sum_a \frac{1}{2M_a} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{p}_{\mathbf{q},a} \mathbf{p}_{-\mathbf{q},a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\mathbf{q}}^\alpha u_{b,\mathbf{q}}^{\beta*} = \sum_{\mathbf{q}} H_{\mathbf{q}} \quad (2.41)$$

が得られる。これは、フーリエ級数展開を行うことで、波数 $\mathbf{q}$ に関してモード分離出来ることを示しており、各フーリエ成分に関する運動

$$H_{\mathbf{q}} = \sum_a \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{q},a} \mathbf{p}_{-\mathbf{q},a}}{2M_a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} A_{\mathbf{q},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\mathbf{q}}^\alpha u_{b,\mathbf{q}}^{\beta*} \quad (2.42)$$

が独立に起こっていると考えることが出来る。このハミルトニアンは、(2.22) 式と同じ形であるので、前節と同様の議論によってモード分解を行うことが出来る。このハミルトニアンから得られる運動方程式は、

$$M_a \frac{d^2}{dt^2} u_{a,\mathbf{q}}^\alpha = - \sum_{b,\beta} A_{\mathbf{q},ab}^{\alpha\beta} u_{b,\mathbf{q}}^\beta \quad (2.43)$$

であり、この運動方程式の特解として、各サイトが同一の初期位相で振動する状況を考え、変位 u を次のように書く

$$u_{a,\mathbf{q}}^\alpha(t) = U_{a,\mathbf{q}}^\alpha \cdot \exp[-i\omega t + \delta] \quad (2.44)$$

また、

$$D_{\mathbf{q},ab}^{\alpha\beta} = \frac{A_{\mathbf{q},ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \quad (2.45)$$

という行列を定義し、

$$\tilde{U}_{a,\mathbf{q}}^\alpha := \sqrt{m_a} U_{a,\mathbf{q}}^\alpha \quad (2.46)$$

と於けば、次の行列方程式を得ることができて、結局 $3M$ 次元の固有値問題に帰着することが出来る。

$$\sum_{b,\beta} D_{\mathbf{q},ab}^{\alpha\beta} \cdot \tilde{U}_{b,\mathbf{q}}^\beta = \omega^2 \cdot \tilde{U}_{a,\mathbf{q}}^\alpha \quad (2.47)$$

より具体的に書けば、

$$\begin{pmatrix} D_{\mathbf{q},ab}^{\alpha\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{U}_{1,\mathbf{q}}^x \\ \tilde{U}_{1,\mathbf{q}}^y \\ \vdots \\ \tilde{U}_{M,\mathbf{q}}^z \end{pmatrix} = \omega^2 \cdot \begin{pmatrix} \tilde{U}_{1,\mathbf{q}}^x \\ \tilde{U}_{1,\mathbf{q}}^y \\ \vdots \\ \tilde{U}_{M,\mathbf{q}}^z \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

これを解くことで、各 $\mathbf{q}$ に対して $3M$ 個の固有値 ω が求まる。この結果を2次元的に見るために、横軸に $\mathbf{q}$ 、縦軸に ω を取った図をフォノンバンド図と呼ぶ。したがって ω は波数 $\mathbf{q}$ と枝に付けられたインデックス $s (= 1, 2, 3, \dots, 3M)$ によって指定される。

2.3 第一原理熱伝導率計算⁴

2.3.1 ボルツマン輸送方程式

古典力学のリウヴィル定理によれば、衝突がない場合において、分布関数は保存される。

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$$

⁴本章の記述は、Kittel [32], Srivastava [5] の教科書に依拠している。

衝突がない場合には、衝突によってこの分布が変化を受けるため、次のような式を考えれば良い。

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) - f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

ここで左辺を全微分の形で表してあげれば、

$$dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) + d\mathbf{r} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + d\mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

となり、ボルツマンの輸送方程式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \right) \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

を得る。

2.3.2 フォノンに対する線形ボルツマン方程式

この節では、フォノンに対してボルツマン方程式を適用し、それを線形化することで、フォノン流に対する線形ボルツマン方程式を導く。尚ここでは、おおまかな流れのみを述べ、より詳しい計算過程については B.1 に譲った。

定常状態でのフォノン流を考えると、ボルツマン方程式は次のようになる。

$$\mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

ここで、左辺を温度勾配について書き直せば、

$$\mathbf{v} \cdot \nabla T \frac{\partial f}{\partial T} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

を得る。右辺の項を考えるために $(\mathbf{q}, s)$ の状態にあったフォノンが $(\mathbf{q}', s')$ の状態へと遷移するような過程 $(\mathbf{q}, s) \rightarrow (\mathbf{q}', s')$ を考える。このとき遷移確率は、

$$P_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'} = f_{\mathbf{q}s} (f_{\mathbf{q}'s'} + 1) Q_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'}$$

と書ける。ここで $Q_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'}$ は潜在的な遷移確率である。また、この逆の過程、すなわち $(\mathbf{q}', s') \rightarrow (\mathbf{q}, s)$ の遷移確率も同様に、

$$P_{\mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}s} = f_{\mathbf{q}'s'} (f_{\mathbf{q}s} + 1) Q_{\mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}s}$$

と書ける。ここで、 $Q_{qs}^{q's'} = Q_{q's'}^{qs}$ であるため、この過程における分布関数の変化の正味の割合は

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= \sum_{q's'} \left(P_{q's'}^{qs} - P_{qs}^{q's'} \right) \\ &= \sum_{q's'} \{ f_{q's'} (f_{qs} + 1) - f_{qs} (f_{q's'} + 1) \} Q_{q's'}^{qs} \end{aligned}$$

となる。これをより一般的な過程として $(qs) + (q's') \rightarrow (q''s'') + (q'''s''')$ にまで拡張すれば、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= \sum_{q's'} \{ f_{q''s''} f_{q'''s'''} (f_{qs} + 1) (f_{q's'} + 1) - f_{qs} f_{q's'} (f_{q''s''} + 1) (f_{q'''s'''} + 1) \} Q_{qs, q's'}^{q''s'', q'''s'''} \end{aligned} \quad (2.49)$$

となる。ここで、新たな関数 ψ_{qs} を次のように定義する。

$$\begin{aligned} f_{qs} &= \frac{1}{\exp[\hbar\omega(qs)/k_B T - \psi_{qs}] - 1} \\ &\simeq \bar{f}_{qs} - \psi_{qs} \frac{\partial \bar{f}_{qs}}{\partial (\hbar\omega(qs))} \\ &= \bar{f}_{qs} + \psi_{qs} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1) \end{aligned} \quad (2.50)$$

これを (2.49) 式に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= \sum_{\substack{q's', q''s'', \\ q'''s'''}} (\psi_{qs} + \psi_{q's'} - \psi_{q''s''} - \psi_{q'''s'''}) \bar{P}_{qs, q's'}^{q''s'', q'''s'''} \\ &= \sum_{q's'} P_{qq'}^{qs, s'} \psi_{q'}^{s'} \\ &= X_{qs} \end{aligned} \quad (2.51)$$

ここで、

$$\bar{P}_{qs, q's'}^{q''s'', q'''s'''} = \bar{f}_{qs} \bar{f}_{q's'} (\bar{f}_{q''s''} + 1) (\bar{f}_{q'''s'''} + 1) Q_{qs, q's'}^{q''s'', q'''s'''}$$

である。以上より線形ボルツマン方程式

$$\mathbf{v}_s(\mathbf{q}) \cdot \nabla T \frac{\partial f_{qs}}{\partial T} = -X_{qs}$$

を得る。

2.3.3 熱伝導率

フーリエの法則

$$\mathbf{j} = -\kappa \nabla T$$

より、熱伝導率は、形式的には次のように与えられる。

$$\begin{aligned}\kappa_{ij} &= -\frac{\mathbf{j}_i}{\nabla T} \cdot \left(\frac{\nabla T_j}{\nabla T} \right) \\ &= -\frac{\mathbf{j}_i \cdot \nabla T_j}{|\nabla T|^2}\end{aligned}\tag{2.52}$$

熱流 $\mathbf{j}$ は、フォノンの可能なモードの全ての足し合わせによって、次のように書ける。

$$\mathbf{j} = \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega(\mathbf{q}s) f_{\mathbf{q}s} \mathbf{v}_s(\mathbf{q})$$

ここで、 $N_0 \Omega$ は固体の体積である。フォノンの分布として (2.50) 式で定義した分布を使うと、

$$\mathbf{j} = \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega(\mathbf{q}s) \psi_{\mathbf{q}s} \bar{f}_{\mathbf{q}s} (\bar{f}_{\mathbf{q}s} + 1) \mathbf{v}_s(\mathbf{q})$$

よって熱伝導率は

$$\kappa_{ij} = -\frac{1}{N_0 \Omega |\nabla T|^2} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega(\mathbf{q}s) \psi_{\mathbf{q}s} \bar{f}_{\mathbf{q}s} (\bar{f}_{\mathbf{q}s} + 1) \mathbf{v}_i(\mathbf{q}s) \cdot \nabla T_j$$

ここで、固体中のフォノンの群速度 $\mathbf{v}_s(\mathbf{q})$ は、温度勾配に平行であるため、熱伝導率を $\kappa_{ij} = \kappa \delta_{ij}$ と書く。そしてこの κ は

$$\kappa = -\frac{1}{N_0 \Omega |\nabla T|^2} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega(\mathbf{q}s) \psi_{\mathbf{q}s} \bar{f}_{\mathbf{q}s} (\bar{f}_{\mathbf{q}s} + 1) \mathbf{v}_s(\mathbf{q}) \cdot \nabla T \tag{2.53}$$

となる。先程の線形ボルツマン方程式から

$$\mathbf{v}_s \cdot \nabla T = -\frac{X_{\mathbf{q}s}}{\left(\frac{\partial f_{\mathbf{q}s}}{\partial T} \right)}$$

であり、

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{f}_{\mathbf{q}s}}{\partial T} &= \frac{\hbar \omega}{k_B T^2} \frac{\exp[\hbar \omega(\mathbf{q}s)/k_B T]}{(\exp[\hbar \omega(\mathbf{q}s)/k_B T] - 1)^2} \\ &= \frac{\hbar \omega(\mathbf{q}s)}{k_B T^2} \bar{f}_{\mathbf{q}s} (\bar{f}_{\mathbf{q}s} + 1)\end{aligned}$$

から、

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_s \cdot \nabla T &= -\frac{X_{qs}}{\left(\frac{\partial f_{qs}}{\partial T}\right)} \\ &= -\frac{k_B T^2}{\hbar \omega(\mathbf{q}s)} \frac{X_{qs}}{\bar{f}_{qs}(\bar{f}_{qs} + 1)} \end{aligned}$$

であるため、これを代入すると

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{k_B T^2}{N_0 \Omega |\nabla T|^2} \sum_{\mathbf{q}s} \psi_{\mathbf{q}s} X_{qs} \\ &= \frac{k_B T^2}{N_0 \Omega |\nabla T|^2} (\psi, X) \end{aligned} \quad (2.54)$$

を得る。

2.3.4 時間に依存した摂動による緩和時間

この節では、フェルミの黄金率から、3フォノン過程の遷移確率を導出し、それを対角成分とそれ以外に分離する。尚、ここでは、おおまかな流れのみを述べ、より詳しい計算過程については B.2 に譲った。

単位時間あたりに、状態 i から状態 f へと遷移する確率は、フェルミの黄金律から

$$P_i^f(3ph) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \nu_3 | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

と書ける。3フォノン過程を考える場合、過程として可能なのは、「2つのフォノンが衝突して1つのフォノンになる」、「1つのフォノンが2つのフォノンに分裂する」の2つである。前者の場合については、

$$\begin{aligned} |f\rangle &= |f_{qs} - 1, f_{\mathbf{q}'s'} - 1, f_{\mathbf{q}''s''} + 1\rangle \\ |i\rangle &= |f_{qs}, f_{\mathbf{q}'s'}, f_{\mathbf{q}''s''}\rangle \\ E_f - E_i &= \hbar(\omega(\mathbf{q}''s'') - \omega(\mathbf{q}s) - \omega(\mathbf{q}'s')) \end{aligned}$$

から

$$P_i^f(3ph) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f_{qs} - 1, f_{\mathbf{q}'s'} - 1, f_{\mathbf{q}''s''} + 1 | \nu_3 | f_{qs}, f_{\mathbf{q}'s'}, f_{\mathbf{q}''s''} \rangle|^2 \delta(\omega(\mathbf{q}''s'') - \omega(\mathbf{q}s) - \omega(\mathbf{q}'s'))$$

ここで、 ν_3 を生成消滅演算子を用いて書くと

$$\begin{aligned} \nu_3 &= \frac{1}{3!} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8\rho^3 N_0 \Omega}} \sum_{\mathbf{q}s\mathbf{q}'s'\mathbf{q}''s''} \sqrt{\frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}}} A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{ss's''} \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \\ &\quad \times (a_{\mathbf{q}s}^\dagger - a_{-\mathbf{q}s}) (a_{-\mathbf{q}'s'}^\dagger - a_{\mathbf{q}'s'}) (a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger - a_{-\mathbf{q}''s''}) \end{aligned}$$

である。これを使ってブラケットを展開すると、

$$\begin{aligned}
& \langle f_{qs} - 1, f_{q's'} - 1, f_{q''s''} + 1 | \nu_3 | f_{qs}, f_{q's'}, f_{q''s''} \rangle \\
&= \sqrt{\frac{\hbar^3}{8\rho^3 N_0 \Omega}} \sqrt{\frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}}} A_{qq'q''}^{ss's''} \delta_{q+q'+q'', G} \\
&\times \langle f_{qs} - 1, f_{q's'} - 1, f_{q''s''} + 1 | a_{-qs} a_{-q's'} a_{q''s''}^\dagger | f_{qs}, f_{q's'}, f_{q''s''} \rangle
\end{aligned}$$

したがって、

$$\begin{aligned}
P_{qs, q's'}^{q''s''} &= \frac{\pi \hbar}{4\rho^3 N_0 \Omega} \frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}} \left| A_{qq'q''}^{ss's''} \right|^2 f_{qs} f_{q's'} (f_{q''s''} + 1) \\
&\times \delta_{q+q'+q'', G} \delta(\omega(q''s'') - \omega(qs) - \omega(q's'))
\end{aligned}$$

また、後者についても同様に、

$$\begin{aligned}
P_{qs}^{q's', q''s''} &= \frac{\pi \hbar}{4\rho^3 N_0 \Omega} \frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}} \left| A_{qq'q''}^{ss's''} \right|^2 (f_{qs} + 1) f_{q's'} f_{q''s''} \\
&\times \delta_{q+q'+q'', G} \delta(\omega(qs) - \omega(q's') - \omega(q''s''))
\end{aligned}$$

今回の場合の衝突項は、

$$\begin{aligned}
-X_{qs} &= \sum_{q's'} P_{qq'}^{ss'} (3ph) \psi_{q'}^{s'} \\
&= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\left(P_{qs, q''s''}^{q''s''} - P_{q's', q''s''}^{qs, q''s''} \right) + \frac{1}{2} \left(P_{qs}^{q''s''s''', q''s''} - P_{q's', q''s''}^{q''s''s''', q''s''} \right) \right]
\end{aligned}$$

ここで、最後の式の前半の括弧が、「2つのフォノンが衝突して1つのフォノンになる」という状況を表し、後半の括弧が、「1つのフォノンが2つのフォノンに分裂する」を表す。後半の括弧についている $\frac{1}{2}$ の係数は、サンメンションの2重カウントを考慮したものである。(2.51) 式を導いたときと同様に、(2.50) 式を用いれば、これは

$$\begin{aligned}
-X_{qs} &= \sum_{q's'} P_{qq'}^{ss'} (3ph) \psi_{q'}^{s'} \\
&= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\bar{P}_{qs, q''s''}^{q''s''} \left(\psi_q^s + \psi_{q'''}^{s'''} - \psi_{q''}^{s''} \right) + \frac{1}{2} \bar{P}_{qs}^{q''s''s''', q''s''} \left(\psi_q^s - \psi_{q'''}^{s'''} - \psi_{q''}^{s''} \right) \right] \quad (2.55)
\end{aligned}$$

となる。これより、天下り的ではあるが、 $P_{qq'}^{ss'} (3ph)$ が $\bar{P}$ を用いて、

$$\begin{aligned}
P_{qq'}^{ss'} (3ph) &= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\frac{1}{2} \delta_{ss'} \delta_{qq'} \left(\bar{P}_{qs, q''s''}^{q''s''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''', q''s''} + \bar{P}_{qs, q''s''}^{q''s''s''', q''s''} \right) \right. \\
&\quad \left. - \delta_{s's''} \delta_{q'q'''} \left(\bar{P}_{qs, q''s''}^{q''s''s''', q''s''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''', q''s''} - \bar{P}_{q''s'', qs}^{q''s''} \right) \right] \quad (2.56)
\end{aligned}$$

と書ける。ここで、 $P_{qq'}^{ss'}(3ph)$ を対角成分とそれ以外とに分けて書くと、

$$\begin{aligned}
P_{qq'}^{ss'}(3ph) &= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\frac{1}{2} \delta_{ss'} \delta_{qq'} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} + \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} \right) \right. \\
&\quad \left. - \delta_{s's'''} \delta_{q'q'''} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} - \bar{P}_{q''s''s''',qs}^{q''s''} \right) \right] \\
&= \Gamma_{qs} \delta_{qq'} \delta_{ss'} + \Lambda_{qq'}^{ss'}
\end{aligned} \tag{2.57}$$

となる。

2.3.5 緩和時間近似

3フォノン過程を考えたとき、(2.51) 式は B.2 の結果から

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= X_{qs} \\
&= \sum_{q's'} P_{qq'}^{ss'}(3ph) \psi_{q'}^{s'} \\
&= \sum_{q's'} \left(\Gamma_{qs} \delta_{qq'} \delta_{ss'} + \Lambda_{qq'}^{ss'} \right) \psi_{q'}^{s'} \\
&= \Gamma_{qs} \psi_q^s + \sum_{q's'} \Lambda_{qq'}^{ss'} \psi_{q'}^{s'}
\end{aligned} \tag{2.58}$$

となる。単一モード緩和時間近似では、この衝突項を次のように近似する。

$$X_{qs} \simeq \Gamma_{qs} \psi_{qs} \tag{2.59}$$

また、ボルツマン輸送方程式の衝突項を、緩和時間を用いて書けば

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{f_{qs} - \bar{f}_{qs}}{\tau_{qs}} \tag{2.60}$$

(2.50) 式で定義したフォノンの分布関数を用いれば、

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{\bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1) \psi_{qs}}{\tau_{qs}} \tag{2.61}$$

これと先ほどの式を合わせれば、

$$\tau_{qs}^{-1} = \frac{\Gamma_{qs}}{\bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1)} \tag{2.62}$$

を得る。線形ボルツマン方程式の熱伝導率の表式

$$\kappa = \frac{k_B T^2}{N_0 \Omega |\nabla T|^2} (\psi, X) \quad (2.63)$$

の ψ を Γ を使って置き換えると、

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{k_B T^2}{N_0 \Omega |\nabla T|^2} (X \Gamma^{-1}, X) \\ &= \frac{k_B T^2}{N_0 \Omega |\nabla T|^2} \sum_{qs} \left\{ -\mathbf{v}_s(\mathbf{q}) \cdot \nabla T \left(\frac{\hbar \omega(\mathbf{q}s)}{k_B T^2} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1) \right) \right\} \\ &\quad \times \frac{\tau_{qs}}{\bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1)} \left\{ -\mathbf{v}_s(\mathbf{q}) \cdot \nabla T \left(\frac{\hbar \omega(\mathbf{q}s)}{k_B T^2} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1) \right) \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{N_0 \Omega k_B T^2 |\nabla T|^2} \sum_{qs} (\mathbf{v}_s(\mathbf{q}) \cdot \nabla T)^2 \omega^2(\mathbf{q}s) \tau_{qs} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1) \\ &= \frac{\hbar^2}{N_0 \Omega k_B T^2 |\nabla T|^2} \sum_{qs} (\mathbf{v}_s^2(\mathbf{q}) |\nabla T|^2) \omega^2(\mathbf{q}s) \tau_{qs} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1) \\ &= \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_{qs} \mathbf{v}_s^2(\mathbf{q}) \tau_{qs} \left\{ \frac{\hbar^2 \omega^2(\mathbf{q}s)}{k_B T^2} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1) \right\} \end{aligned}$$

ここで、あるモード $(\mathbf{q}, s)$ の比熱を次のように定義する。

$$\begin{aligned} C_{qs} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega(\mathbf{q}s)}{\exp[\hbar \omega(\mathbf{q}s)/k_B T] - 1} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 \omega^2(\mathbf{q}s)}{k_B T^2} \frac{\exp[\hbar \omega(\mathbf{q}s)/k_B T]}{(\exp[\hbar \omega(\mathbf{q}s)/k_B T] - 1)^2} \\ &= \frac{\hbar^2 \omega^2(\mathbf{q}s)}{k_B T^2} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1) \end{aligned}$$

これより、緩和時間近似による熱伝導率の表式として

$$\kappa = \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_{qs} C_{qs} \mathbf{v}_s^2(\mathbf{q}) \tau_{qs}$$

を得る。また、この緩和時間 τ_{qs} は、

$$\begin{aligned}
\tau_{qs}^{-1}(3ph) &= \frac{\Gamma_{\mathbf{q}s}}{\bar{f}_{\mathbf{q}s}(\bar{f}_{\mathbf{q}s} + 1)} \\
&= \frac{1}{\bar{f}_{\mathbf{q}s}(\bar{f}_{\mathbf{q}s} + 1)} \sum_{\substack{\mathbf{q}'s' \\ \mathbf{q}''s''}} \left(\bar{P}_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}''s''} + \frac{1}{2} \bar{P}_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} \right) \\
&= \frac{\pi \hbar}{4\rho^3 N_0 \Omega} \frac{1}{\bar{f}_{\mathbf{q}s}(\bar{f}_{\mathbf{q}s} + 1)} \sum_{\substack{\mathbf{q}'s' \\ \mathbf{q}''s''}} \left| A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{ss's''} \right|^2 \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}{c_s c_{s'} c_{s''}} \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \\
&\quad \times \left\{ \frac{\bar{f}_{\mathbf{q}'s'}(\bar{f}_{\mathbf{q}''s''} + 1)}{(\bar{f}_{\mathbf{q}s} + 1)} \delta(\omega(\mathbf{q}s) - \omega(\mathbf{q}'s') - \omega(\mathbf{q}''s'')) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\bar{f}_{\mathbf{q}'s'} \bar{f}_{\mathbf{q}''s''}}{\bar{f}_{\mathbf{q}s}} \delta(\omega(\mathbf{q}s) - \omega(\mathbf{q}'s') - \omega(\mathbf{q}''s'')) \right\} \tag{2.64}
\end{aligned}$$

と計算できる。

第3章 研究の方法

本章では、計算実務の内容について説明する。

3.1 高分子結晶の構造

3.1.1 初期構造の用意

実際に生成されている高分子は、通常アモルファスであり、結晶化した高分子の生成は困難を極める [4]。したがって、既に知られている高分子が結晶化した際に、どのような構造を取るのかを知ることは容易ではない。PolymerGenome プロジェクトは、既に合成によって知られている 34 の高分子と、Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography (USPEX) や minima-hopping (MH) によって予測された 314 の有機高分子と 472 の有機金属高分子の構造を提供している [33, 34, 35, 36]。今回は初期構造としてこれを利用した。

3.2 密度汎関数法

Force を計算するために、VASP [37, 38, 39, 40] によって第一原理計算を行った。VASP はオーストリア・ウィーン大学で開発されたソフトウェアであり、Projector Augmented Waves (PAW) 法による密度汎関数法が実装されている [41]。Cut-off energy は、使用した擬ポテンシャルファイルで与えられているデフォルトの Cut-off energy のうち最大のものを利用した。多くの場合でそれは 400eV である。k-points 間の間隔は $0.5\text{\AA}^{-1}$ に設定し、PE 結晶の場合について、その収束を確認しており、このとき生成された k-mesh は $5 \times 3 \times 2$ であった。

3.3 変位のバリエーション

2 次及び 3 次の力定数を計算するために、有限差分法を用いる。これは、原子に直接変位を与え、そのときの Force を計算することで力の定数を計算する方法である。これには、対象性を考慮した変位のバリエーションを生成する必要があり、今回はそれに phonopy 及び phono3py を利用した [42, 16]。この力の定数を計算する際に使用するスーパーセルは、

計算コストの問題から、調和計算に関しては、各格子ベクトル a, b, c の長さが $10\text{\AA}$ を超えるように、非調和計算に関しては $5\text{\AA}$ を超える最小のスーパーセルを使用した。

3.3.1 変位振幅の依存性

3.4 熱伝導率と原子変位の関係

凍結フォノン法でフォノン計算を行う際には、通常、ユニットセルで構造最適化をした後、それを元にスーパーセルを作成しフォノン計算を行う。しかし、先にスーパーセルを作成してそれに対して構造最適化を行い、そのままフォノン計算を行うことも当然可能である。ポリエチレンの一次元鎖に対して次の3つの場合でフォノン計算を行った。

pe1m4s モノマー1つで構造最適化

→ 鎖方向に4倍のスーパーセルを作成し、フォノン計算

pe2m2s モノマー2つで構造最適化

→ 鎖方向に2倍のスーパーセルを作成し、フォノン計算

pe4m1s モノマー4つで構造最適化

→ 鎖方向に1倍のスーパーセルを作成し、フォノン計算

得られた構造を以下に示す。これは4倍のスーパーセルで構造最適化したときに長周期構造となっていないことを確認するためである。

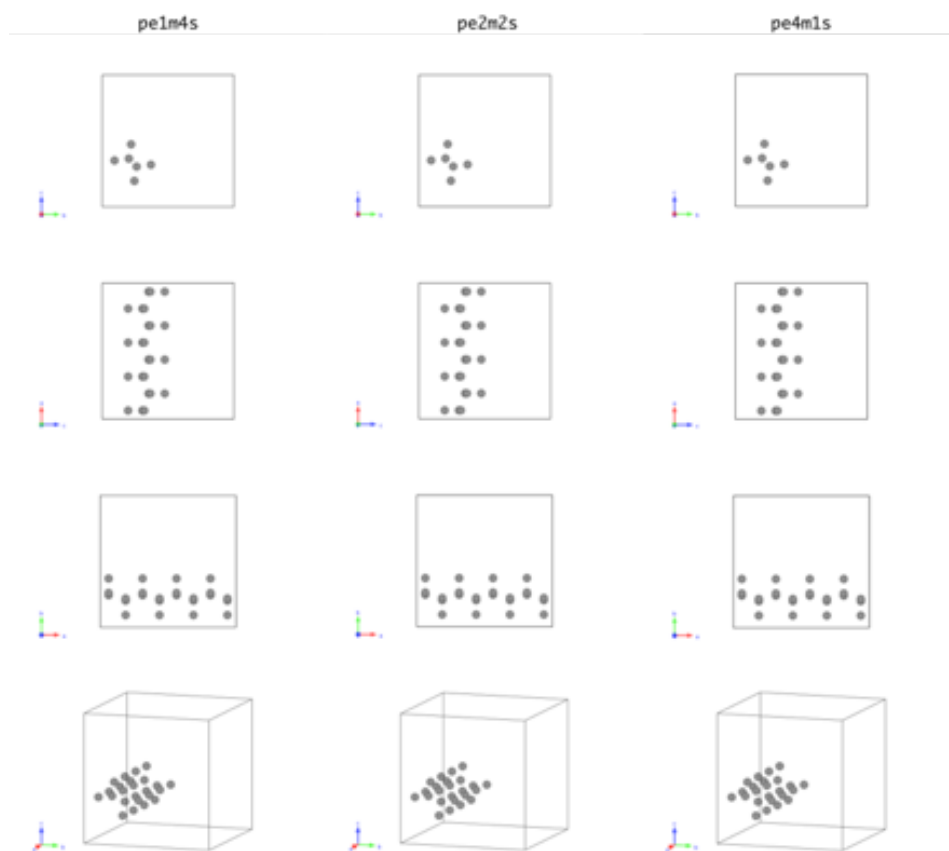


図 3.1: 3 通りの方法で用意された構造の比較。これらの構造の違いは、スーパーセルの作成と構造最適化の順序による。ユニットセル内にモノマー X 個を用意して構造最適化を行い、その後、軸方向に Y 倍のスーパーセルを作成することで得られた構造を「peXmYs」と呼んでいる。この結果を見ると、長距離秩序は発生していないことがわかる。

いずれの場合でも目視ではその違いを確認できない程度に同じ構造となっており、長距離秩序は発生していない。したがって、これらの構造に違いは、単にスーパーセル作成と構造最適化の順序に起因する、僅かな原子位置の違いである。これらの構造について、調和近似で得られる Phonon-DOS、自由エネルギー、エントロピー、定積比熱、エネルギーの値を比較したものを以下に示す。

Thermal properties

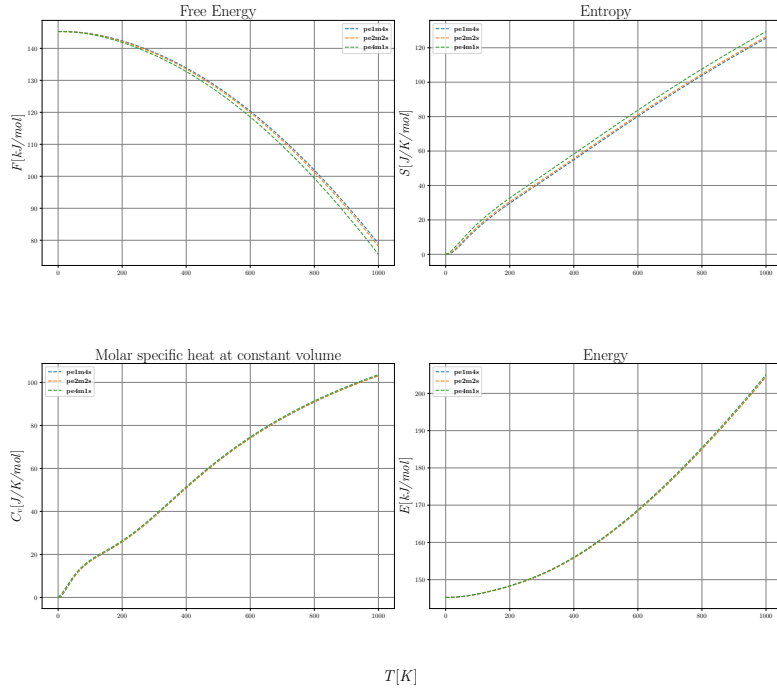


図 3.2: 調和近似で得られる自由エネルギー、エントロピー、定積比熱、エネルギー比較。調和近似の範囲内では、これらの構造の用意の仕方による違いは見られない。

これを見ると、確かにいずれの方法でスーパーセルを用意してもほとんど同じ値が得られることが確認できる。

では次に非調和の計算で得られる熱伝導率について確認しておく。

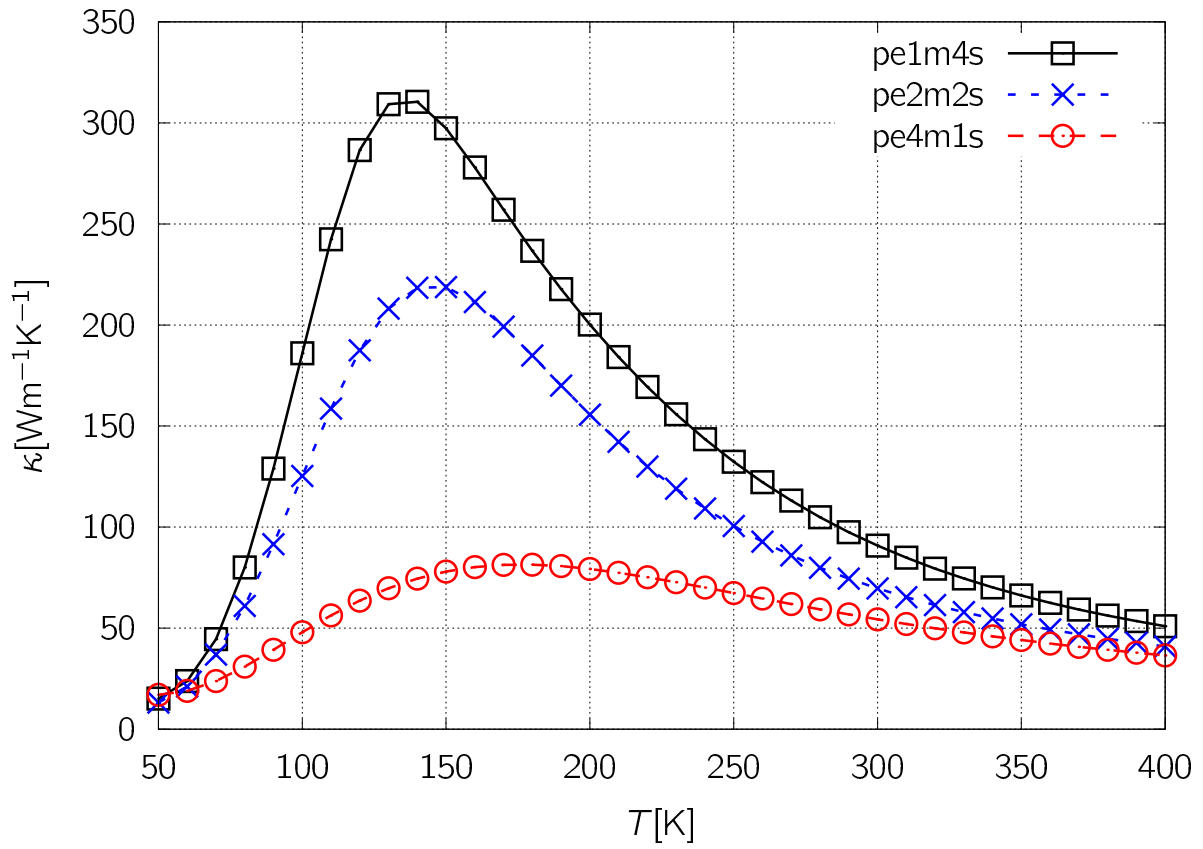


図 3.3: スーパーセルの作成と構造最適化の順序を変えた場合の熱伝導率の比較。これらの値は大きく異なっていることが確認できる。

これを見ると、スーパーセルの用意の仕方によって、熱伝導率の値がかなり変わってしまっていることが確認できる。それぞれのスーパーセルについて、mesh サイズを変更したときに、熱伝導率の値がどう変わるかも確認しておく。

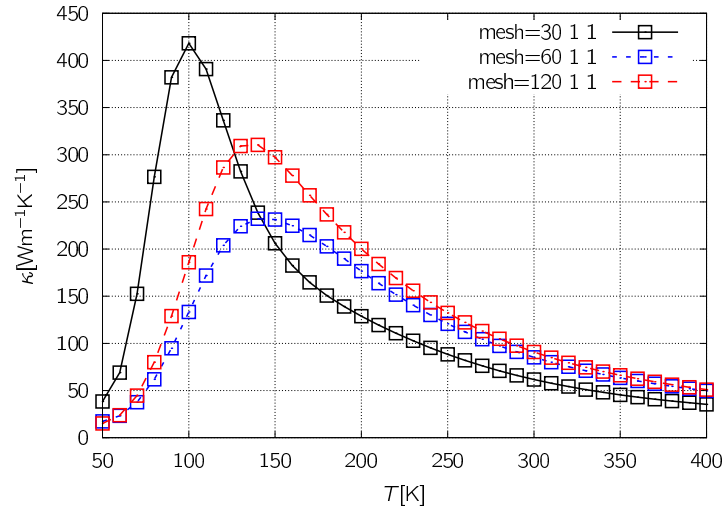


図 3.4: mesh サイズを変化させたときの熱伝導率の変化。この構造はユニットセル内にモノマー 1 個を用意して構造最適化を行い、その後軸方向について 4 倍のスーパーセルを作成した (pe1m4s)。各 mesh に対して、ピークの位置が 50K 程ずれており、その値も数百 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度ぶれている。

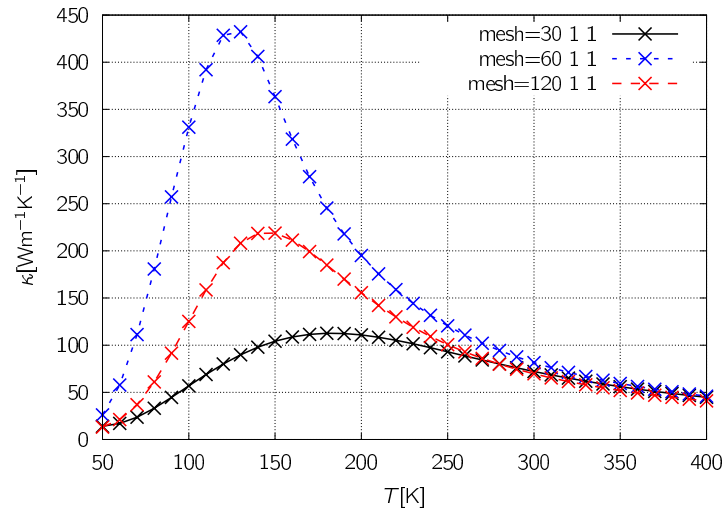


図 3.5: mesh サイズを変化させたときの熱伝導率の変化。この構造はユニットセル内にモノマー 2 個を用意して構造最適化を行い、その後軸方向について 2 倍のスーパーセルを作成した (pe2m2s)。各 mesh に対して、ピークの位置が 50K 程ずれており、その値も数百 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度ぶれている。

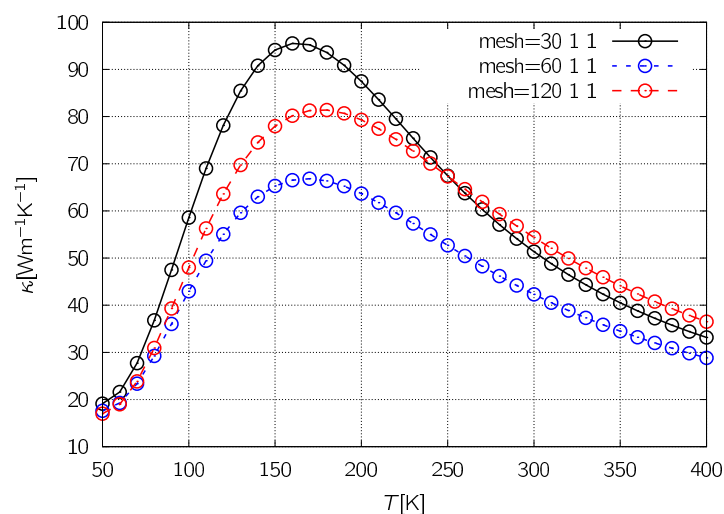


図 3.6: mesh サイズを変化させたときの熱伝導率の変化。この構造はユニットセル内にモノマー 4 個を用意して構造最適化を行い、その後軸方向について 1 倍のスーパーセルを作成した (pe4m1s)。各 mesh に対して、ピークの位置が 20K 程ずれており、その値は数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度ぶれている。

これを見ると、明らかに pe1m4s と pe2m2s、すなわち、スーパーセル作成前に構造最適化をしたものについては、mesh サイズを上げたときに全く収束しておらず、特に、熱伝導率のピーク付近では、数百 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度も、値がぶれてしまっていることがわかる。一方で、スーパーセル作成後に構造最適化をした pe4m1s については、mesh サイズを上げたときの熱伝導率が、ピーク付近であっても数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度に抑えられていることがわかる。この結果から、高分子の熱伝導率を計算する際に、mesh サイズを上げて熱伝導率が収束しないときは、スーパーセルを作成した後に構造最適化をする必要があると言えることが出来る。ここでさらに、何故微小な原子位置の違いに対して、熱伝導率がこれほど鋭敏に反応してしまうのかについて考えるために、力定数を計算するときの原子変位の振幅に着目した。すなわち、ここまでは、原子変位に対する力を計算する際の振幅として $0.03\text{\AA}$ を用いていたが、この値が適当かどうかということについて議論したい。原子変位に対する 2 次の効果までを取り込んだ調和近似や、3 次の効果を一部取り込んだ非調和近似では、ごく微小な原子変位に対しては、変位に対するエネルギー局面を、2 次や 3 次で近似することができるという議論に基づいている。ポリエチレンの 1 次元鎖に対する $0.03\text{\AA}$ という原子変位が、この近似できる範囲を逸脱している可能性は十分に考えられる。そこで、この変位を $0.01\text{\AA}$ として、再度計算を行ってみた。結果を以下に示す。

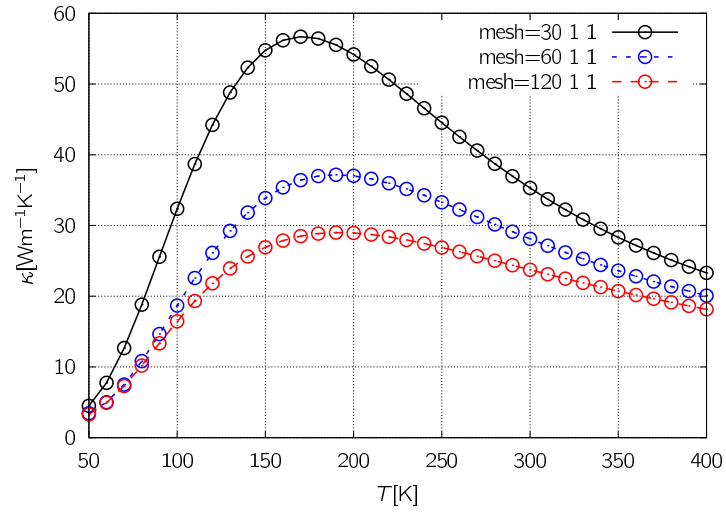


図 3.7: mesh サイズを変化させたときの熱伝導率の変化。この構造はユニットセル内にモノマー 1 個を用意して構造最適化を行い、その後軸方向について 4 倍のスーパーセルを作成した (pe1m4s)。各 mesh に対して、ピークの位置がほとんど変わっておらず、その値は数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度ぶれている。

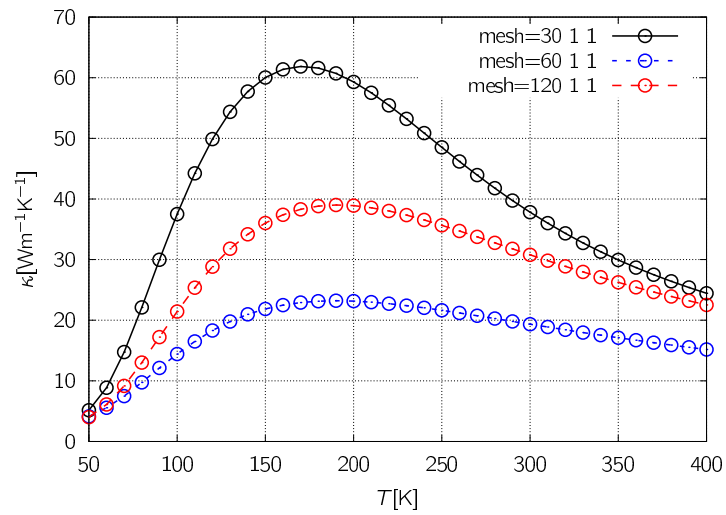


図 3.8: mesh サイズを変化させたときの熱伝導率の変化。この構造はユニットセル内にモノマー 2 個を用意して構造最適化を行い、その後軸方向について 2 倍のスーパーセルを作成した (pe2m2s)。各 mesh に対して、ピークの位置がほとんど変わっておらず、その値は数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度ぶれている。

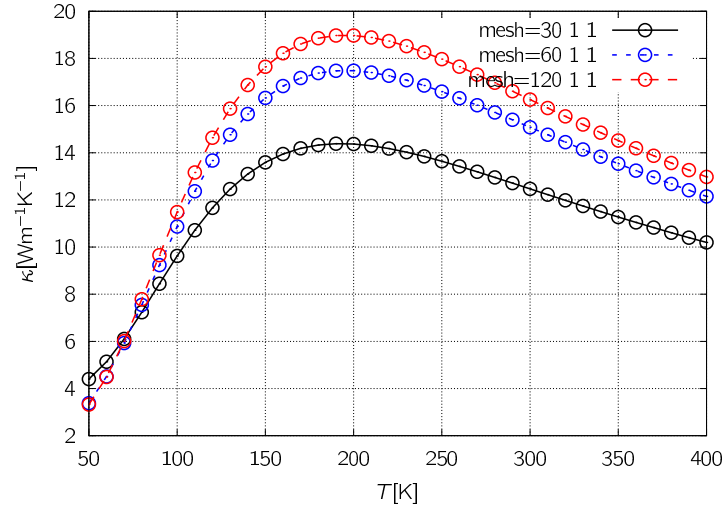


図 3.9: mesh サイズを変化させたときの熱伝導率の変化。この構造はユニットセル内にモノマー 4 個を用意して構造最適化を行い、その後軸方向について 1 倍のスーパーセルを作成した (pe4m1s)。各 mesh に対して、ピークの位置がほとんど変わっておらず、その値の変化は数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の範囲に収まっている。

この結果を見ると、どの構造においても、mesh サイズの依存性が、せいぜい数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度に収まっていることがわかる。したがって、一次元鎖の計算については、振幅を $0.01\text{\AA}$ として計算を行う。

3.5 緩和時間近似による熱伝導率の算定

固体中の熱のキャリアとして、荷電粒子、拡散原子、マグノン、そしてフォノンが知られている。今回扱う高分子は、絶縁体であるため、電子は熱流のキャリアとはならない。また、ポリマーの最小構成単位は「共有結合で結合した分子」であるため、原子の拡散は発生せず、これも熱のキャリアとはなりえない。磁性もないため、マグノンによる熱輸送も考えられず、この系の主要な熱のキャリアはフォノンであるとみなすことができる。このフォノンの流れはボルツマンの輸送方程式によって記述される。今回我々はボルツマン方程式の緩和時間近似をを高分子結晶に適用し、熱伝導率を評価するために phono3py を利用した。

ボルツマン方程式を緩和時間近似 [5, 16] の下で扱うと、

$$\kappa = \frac{1}{NV_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \otimes \mathbf{v}_{\lambda} \tau_{\lambda}^{\text{SMRT}} \quad (3.1)$$

として、フォノンの寿命 τ から熱伝導率 κ が得られる。ここで N はユニットセルの数、

V_0 はユニットセルの体積であり、 C_λ , v_λ , τ_λ は各モードの定積比熱、群速度、緩和時間で
ある。 $(\tau_\lambda^{\text{SMRT}}$ の上添字 SMRT は Single-Mode Relaxation-Time の意)。

第一原理計算によって計算された 2 次の力定数に統計力学を適用することで、フォノンの
群速度及び定積比熱を決定する。さらに、同じく第一原理計算によって得られた 3 次の
力定数を摂動理論に入れることで、フォノンの自己エネルギーを計算し、その虚部の逆数
からフォノンの緩和時間を得る。得られたこれらの値を (3.1) 式に代入することで、熱伝
導率 κ を得る。この流れをフローチャートに示した。

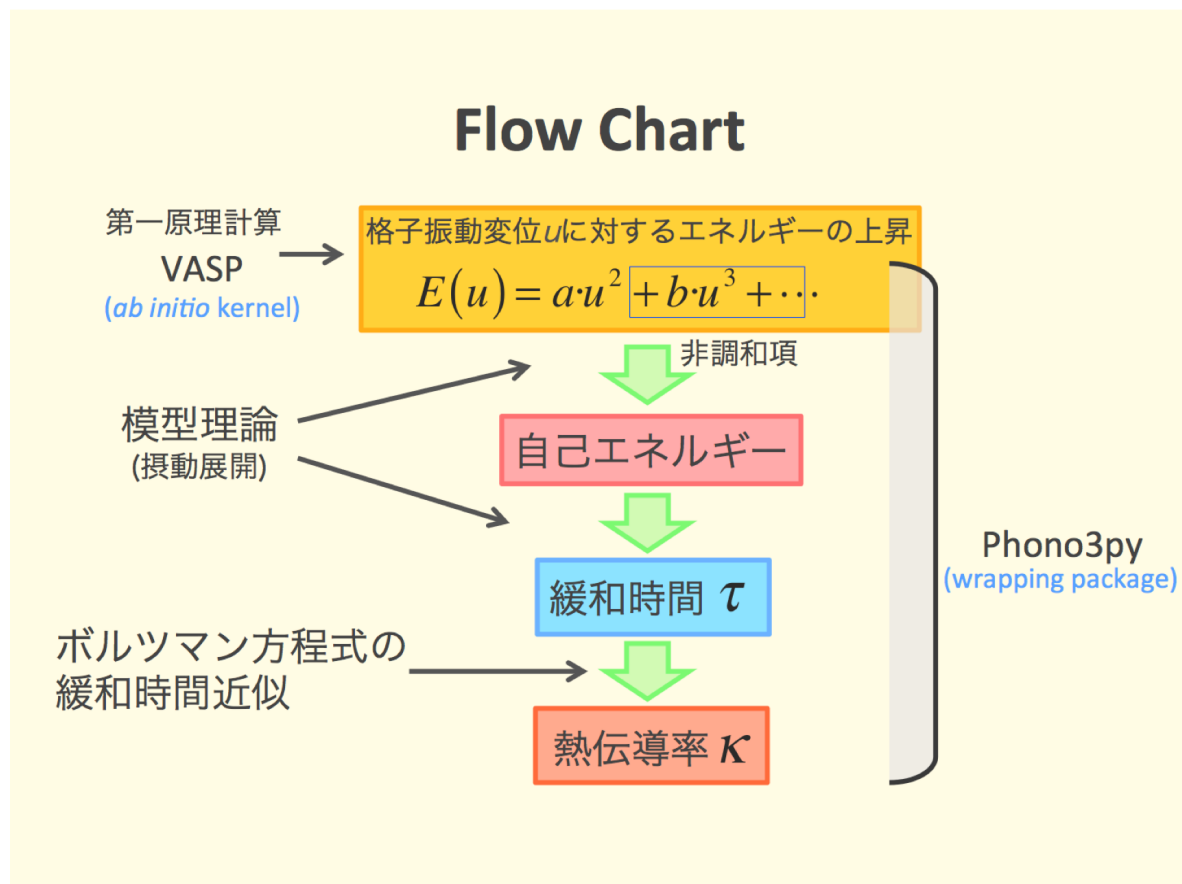


図 3.10: 熱伝導率評価までの流れ。第一原理計算で評価した「歪によるエネルギー上昇」
の 3 次の係数 b を基に、各種モデル理論のパラメタが決定され、緩和時間近似の下に熱伝導
率 κ が決定される [16]。

第4章 結果

4.1 緩和時間近似の較正

4.1.1 実験参照値

先に述べたように、緩和時間近似による高分子結晶の熱伝導率の計算例はこれまでにない。そこで、この手法が適用可能かどうかを議論するために、実験値との比較を行いたいが、高分子結晶の場合、それは困難である。高分子は通常「ラメラ構造」や「シシカバブ構造」といった構造をとるが (Fig. 4.1)、今回のシミュレーションでは、高分子が綺麗に積層しながらどこまでも続くような、所謂、伸びきり鎖を仮定している (Fig. 4.2)。例えば、ポリエチレンの熱伝導率については、ラメラ構造ポリエチレンの熱伝導率について、厚さや密度の依存性を調べた研究 [43] や、配向の揃ったポリエチレンフィルムの熱伝導率について、その温度依存性ととも調べた研究 [44]、超高分子量ポリエチレンの熱伝導率に関する研究 [45] など、非常に多くの研究が行われている [46, 47, 48, 49, 50, 51]。これらはいずれも伸びきり鎖結晶の熱伝導率の測定とはなっておらず、単純に我々の結果と比較するのは困難である。しかし、1993 年、Choy らの研究において、用意した資料を Fig. 4.3 とモデル化することで、実験で測定された熱伝導率から試料内部に含まれる伸び切り鎖領域の熱伝導率を見積もる研究が行われており、ここで得られた熱伝導率を我々の結果と比較するのは妥当である [4]。この研究では、まず、低密度ポリエチレンマトリックスの中において、配向の揃ったポリエチレンファイバーの体積分率を変え、最終的に外挿をとることによって、ポリエチレンファイバーの熱伝導率を見積もっている。その後、上記の混合物に対する測定値と、アモルファスなどに関する様々な実験値を組み合わせ、結晶の熱伝導率を見積もるということを行っている。具体的には、Halpin-Tsai 公式 [52] に先述のファイバーの結果等を代入することで、結晶の熱伝導率を見積もっている [53, 54]。

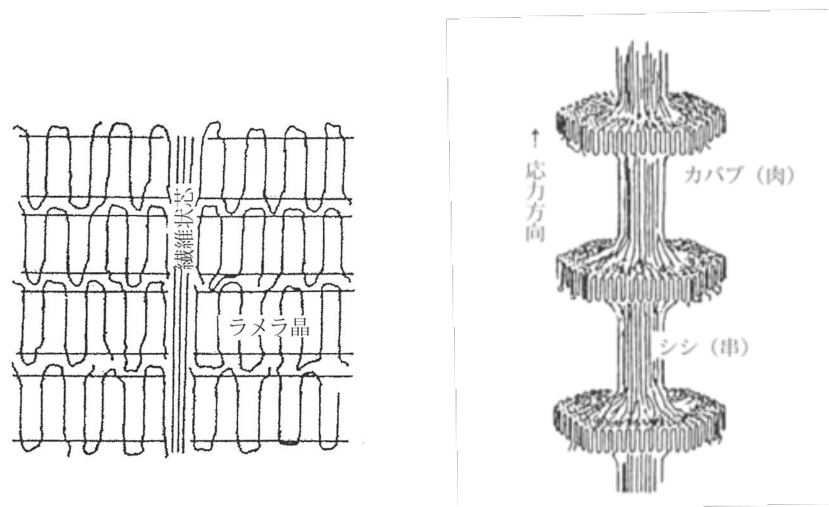


図 4.1: 左ラメラ構造の模式図、右シシカバブ構造の模式図 [55]。

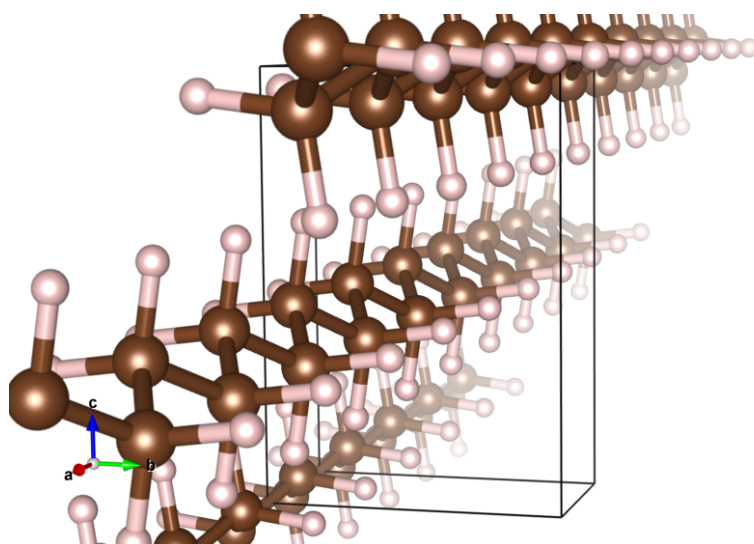


図 4.2: 計算で用いたポリエチレン結晶の構造。所謂、伸びきり鎖構造をとっている。

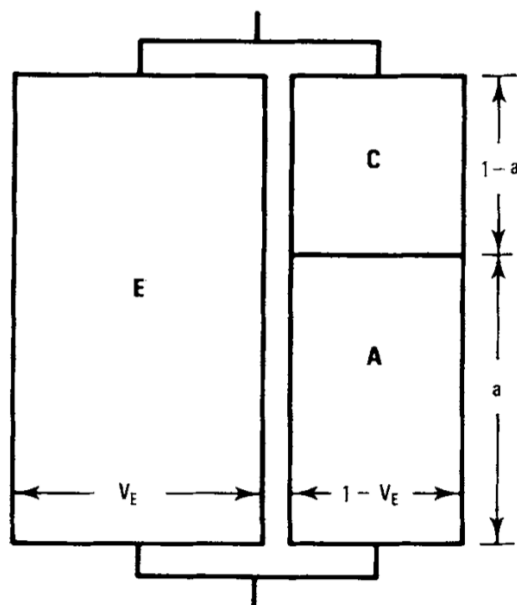


図 4.3: Choy らの研究において、ポリエチレンの伸びきり鎖結晶の熱伝導率を見積もるために用いられていたモデル図 [4]。E, C, A の領域はそれぞれ、伸びきり鎖結晶、折りたたみ鎖、アモルファスの領域を示す。

また、ポリエチレンについては、モデル計算 [56, 57, 58, 59] や我々とはことなる手法による第一原理的熱伝導率の評価も行われており [60, 61]、それらの結果と当該手法の比較も行えるため、そういった意味でも較正に適していると言することができる。

4.1.2 ポリエチレン結晶の熱伝導率

我々の第一原理計算から算定された定積比熱は、ポリエチレン結晶、 $T = 310.15 \text{ [K]}$ で、 $1.653 \text{ [Jg}^{-1}\text{K}^{-1}]$ となり、同温度における実験値 $1.479 \text{ [Jg}^{-1}\text{K}^{-1}]$ と比べてよく一致する。これは、我々の第一原理計算と、調和近似の範囲内での枠組みの正当性を担保する。この計算には phonopy を利用した [42]。

熱伝導率の結果を Fig. 4.5 に示す。得られた結果では、まず、結晶とファイバーという異なる 2 つの系で、熱伝導率の定量的な値の違い (一桁違う) という実験事実が、シミュレーションでも、よく再現されている。ここで、ファイバーの熱伝導率は、孤立した 1 本のポリエチレン鎖の熱伝導率を計算することで評価した (Fig. 4.5)。実験値との比較において目につくのは、温度依存性の違いである。これについては次章で議論する。

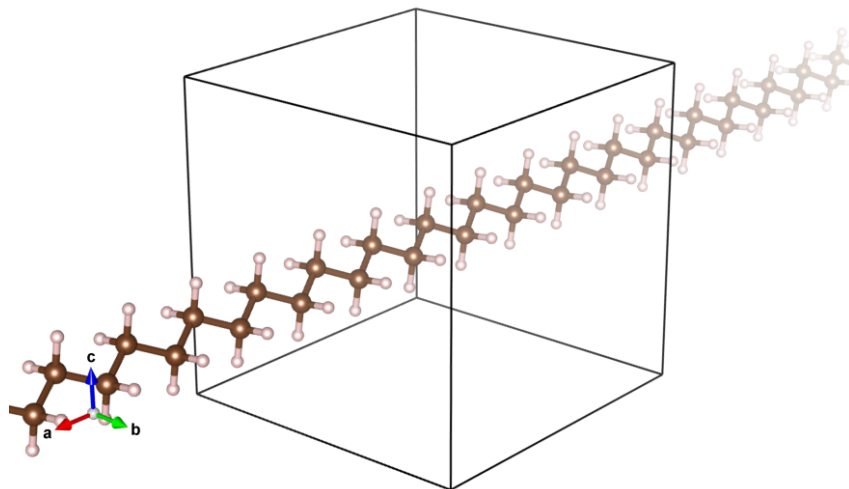


図 4.4: ポリエチレンファイバーの熱伝導率を評価するために用いられた孤立した1本のポリエチレン鎖の構造。

Axial Thermal Conductivity of Polyethylene

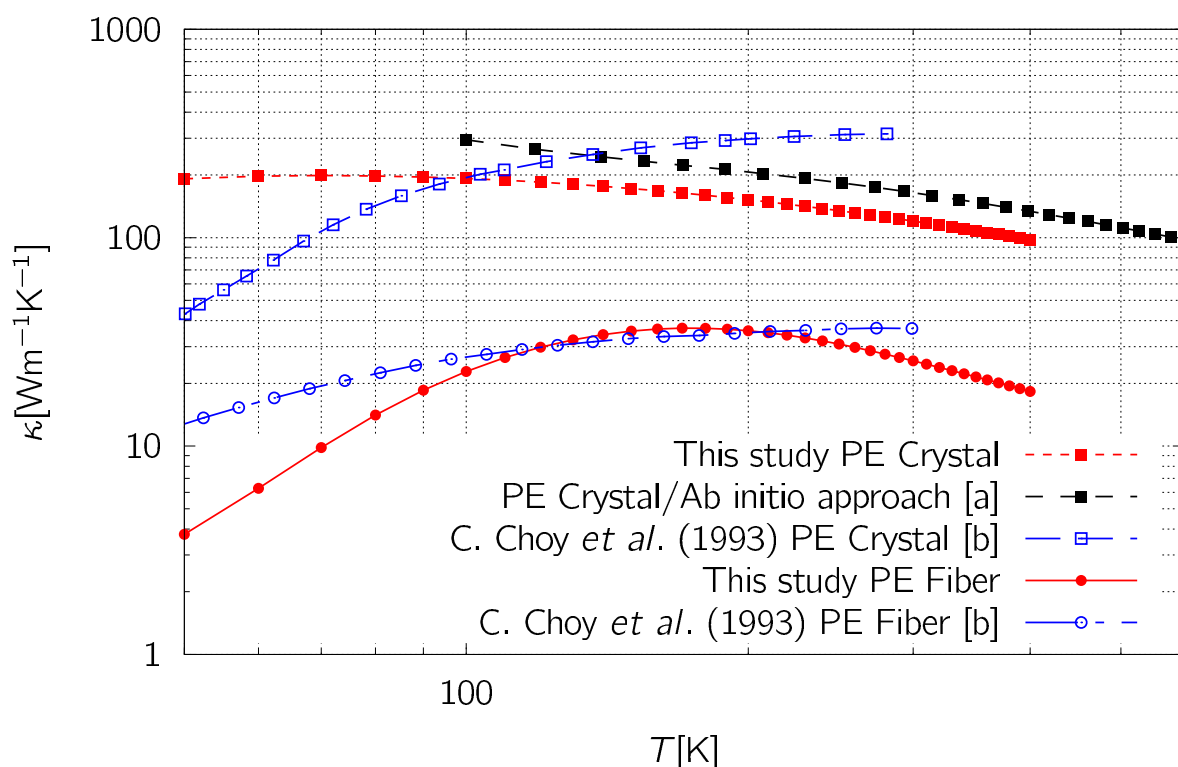


図 4.5: [pe_chain] (a:[60], b:[4]) ポリエチレン結晶に対する第一原理の先行研究結果 (図中凡例の [a]) と、結晶及びファイバーの実験値 (図中凡例の [a]) との比較。実験において、結晶とファイバーの熱伝導率が1桁異なることは既に知られており (青○及び青□シンボル)、我々の結晶及びファイバーの熱伝導率算定結果 (赤○及び赤□シンボル) はそのトレンドを見事に再現してるが、結晶の場合の熱伝導率は温度依存性が大きく予見と異なっている。一方、第一原理の先行研究とは似通った温度依存性が得られている。実験値は、ポリエチレン結晶そのものへの測定ではなく、ポリエチレンファイバーの熱伝導率から、結晶の結果を推定しており、この事が温度依存性の不一致の原因だと考えられる。

この結果は示唆に富んでおり、すなわち、配向の揃ったポリエチレン鎖を集めたものは、それ以上の意味を持たず、孤立した1本の鎖に対するシミュレーションから得られる熱伝導率で評価が可能であり、それを綺麗に積層することで初めて1桁という劇的な変化を遂げる。

4.2 高熱伝導率高分子の探索

4.2.1 典型的な高分子

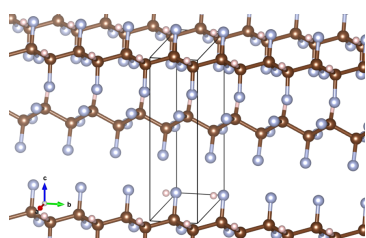
典型的な高分子について、当該手法を適用し、結晶の熱伝導率を算定する。典型的な高分子として Polyethylene terephthalate(PET) と Polyphenylene sulfide(PPS) を選んだ。これらは工業的に幅広く使用されており、特に PET に関しては、ペットボトルの名前で、普段から目にすることも多い。これらの高分子を選んだ理由は、こうした工業的普及もさることながら、PE 結晶に比べ、大きく異なる構造を有しているところにもある。具体的には、PET はその鎖上に 1 つのベンゼン環を有し、PPS は 2 つのベンゼン環を有している。PE はベンゼン環を有しておらず、こうした構造の違いが、熱伝導率にどのように影響を及ぼすのかを考える上でも興味深い対象と言える。この計算結果を Fig. 4.7 に示した。

4.2.2 高熱伝導率高分子

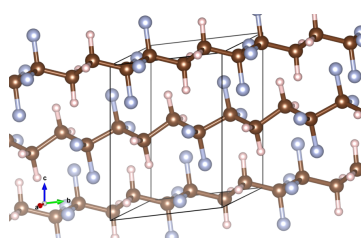
高熱伝導率高分子の探索を行いたい。用意した高分子結晶の構造ファイルは、1000 を超えており、これらを網羅的に探索するのは困難である。そこで、何らかの基準あたりを付けられると都合が良い。前節の結果は、エネルギーの体積依存性から熱伝導率が見積もれる可能性を示唆していたが、計算結果が 3 つだけであり、この評価方法が妥当である保証はない。そこで、高分子結晶の構造に注目した。これまで計算した 3 つの高分子の中で、一番熱伝導率の高いのは PE 結晶であり、これは、炭素を軸として、周りに水素がついている構造となっている。ベンゼン環が増えると、熱伝導率が低下するというおおまかな傾向から、この PE 結晶の構造が、高熱伝導率に寄与していると考えられる。そこで PE 結晶の水素の部分で、フッ素や窒素に置換した構造を選び出し、これについて計算した。また、エネルギーの体積依存性による評価も同時に行い、この妥当性を評価する。今回最終的に計算した全ての高分子結晶の名称と、その略称を Table. 4.1 に示し、これらの構造を Fig. 4.6 に示した。また、熱伝導率の算定結果を Fig. 4.7 に示した。加えて、横軸にエネルギーの体積依存性、縦軸に今回計算した 300K における軸方向の熱伝導率を plot したものを Fig. 4.8 に示した。このとき計算された相関係数は ~ 0.9045 と、非常に良い相関を示した。

表 4.1: [table.chosen] 今回我々が計算した高分子を、その略称と共に、このテーブルに示す。

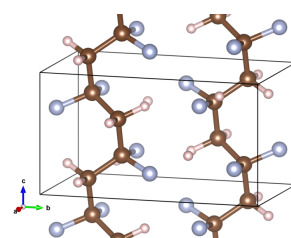
Name	Abbreviation
Poly(ethylene)	PE
Poly(phenylene sulfide)	PPS
Poly(ethylene) terephthalate	PET
Poly(vinylidene fluoride)-delta	PVDF-delta
Poly(vinylidenesurely fluoride)-beta	PVDF-beta
Poly-trifluoroethylene	PTrFE
Poly(tetrafluoroethylene-alt-ethylene)	ETFE
Polyacrylonitrile	PAN
Poly(vinyl fluoride)	PVF



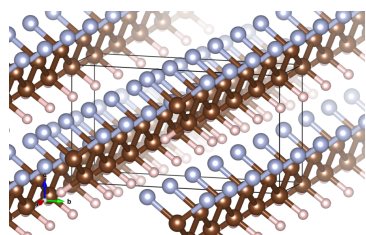
PTrFE



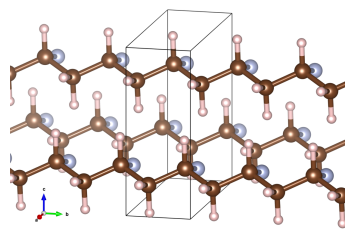
ETFE



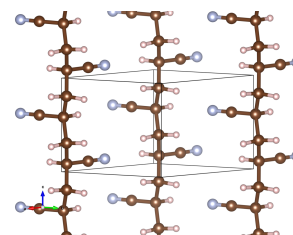
PVDF-delta



PVDF-beta



PVF



PAN

図 4.6: ポリエチレンと似た構造を持つ高分子の構造。

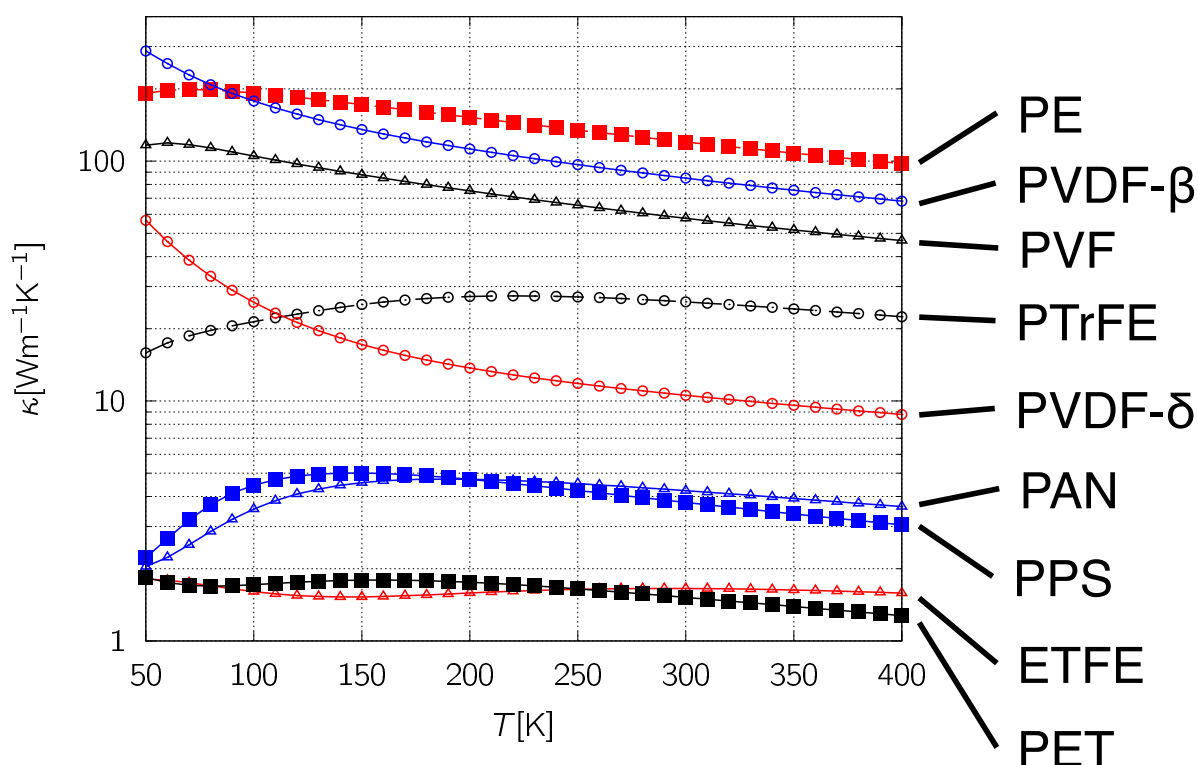


図 4.7: [fig.kappa] 今回計算した高分子結晶の熱伝導率。ベンゼン環を含まない線形の高分子は、それらを含む PET や PPS に比べて、高い熱伝導率を有することがわかる。加えて、PVDF-beta 及び PVF は、PE に匹敵する高い熱伝導率を持っており、さらに驚くべきことに、PVDF-beta の熱伝導率は、低温で PE のそれを凌いでいる。

4.3 熱伝導率の記述子

第一原理格子熱伝導率の算定には膨大な計算時間を要する。今後の高熱伝導率高分子の探索を見据えたときに、より計算コストの小さい物性値から熱伝導率が予測できると都合が良い。我々是非調和性を見積もるために、グリユナイゼン定数に注目した。グリユナイゼン定数は非調和性の強さを示す指標であるので [62]、体積弾性率から非調和の効果を見積もることができるだろう。調和近似の範囲内では熱伝導率が無限大になることから、そこからのズレである非調和性が大きいとき、熱伝導率は小さくなると言うことができる。グリユナイゼン定数は体積弾性率と関連する [63]。そこで体積変化に対するエネルギーの変化から、熱伝導率を見積もることを試みる。

体積を変化させたときのエネルギーの変化率等から得られるいくつかの量を組み合わせながら、熱伝導率と相関を持つものを探したところ、 $(\partial^2 E / \partial \epsilon^2)^{-2}$ という値が、熱伝導率と非常に良く相関することを見出した。その結果を Fig.4.8 に示す。ここで、 ϵ は、体積 V と $V = (1 + \epsilon)^3 V_0$ という関係がある。

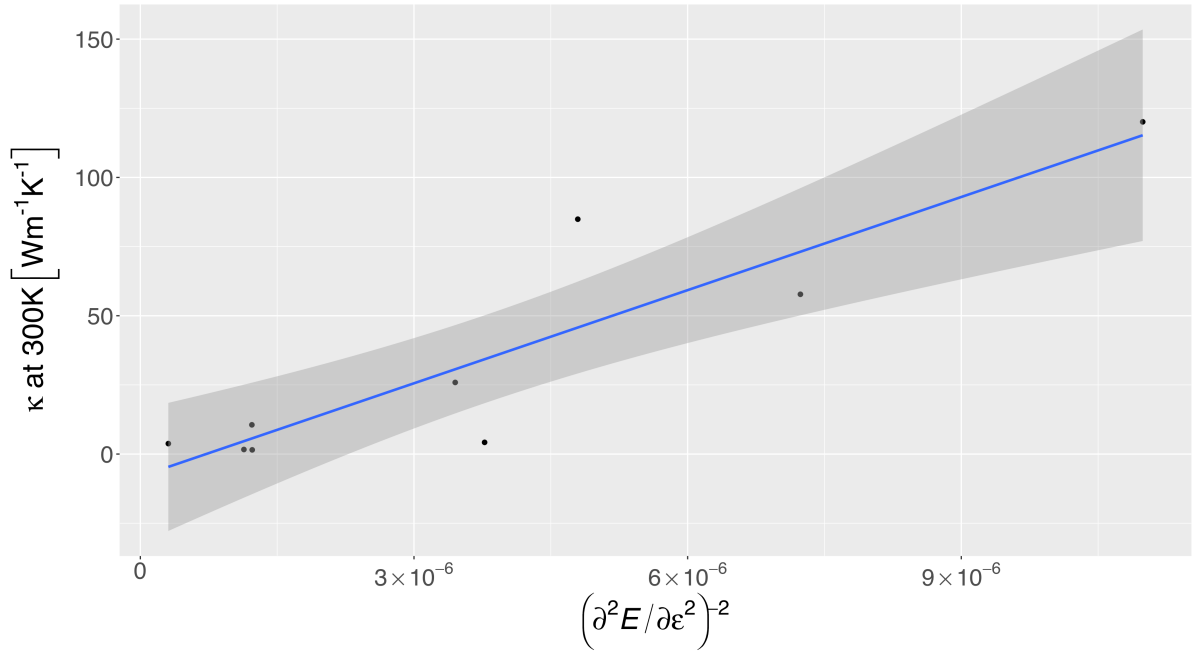


図 4.8: [fig.corr] 計算された熱伝導率とエネルギーの体積依存性 $(\partial^2 E / \partial \epsilon^2)^{-2}$ の関係。ここで ϵ は、体積 V と $V = (1 + \epsilon)^3 V_0$ という関係がある。 V_0 は平衡状態の体積である。線形関係をはっきり見て取れる。ここで青の線は最小二乗法によって得られたフィッティング直線であり、その式は、 $y = 1.122 \times 10^7 x - 8.085$ である。

第5章 考察

5.1 PE ファイバーの実験/計算での温度依存性の差異

結晶の場合の比較は、ひとまず措くことにする。何故なら、結晶の場合で使用されているモデル式では、先述の通り、様々な実験値や仮定が織り込まれており、それらの切り分けが非常に複雑となるからである。また、結晶に関して、もう一言言えば、先行研究のDFTの結果とも、我々の結果はよく一致しており相互に整合性もあるので、「結晶の場合での実験/シミュレーションの温度依存性差異」は、「不完全な試料から見積もる」という実験/モデル算定の手続きの不全に押し込めることが出来るだろう。一方、ファイバーの場合ならば、実験で行っているの外挿のみであり、議論が簡単となるため、ファイバーの場合の「実験とシミュレーションとの温度依存性の違い」の議論に集中することとする。

Fig. 5.1 にファイバーの場合の温度依存性の比較(実験/シミュレーション)を示した(図中のシンボル1とシンボル2)。実験/シミュレーションの差異は、「ファイバー間伝搬の有無」の違いから来ていると考えられる。シミュレーションでは「完全に孤立1次元ファイバー」なのに対して、実験では、「配向の揃ったファイバー達」なので、ファイバー間の伝搬寄与が入っている。この差異は、「結晶のシミュレーション」と「孤立1次元ファイバーのシミュレーション」との結果を比較する事で、以下のように或る程度、理解できる。熱伝導率 κ を与える(3.1)式で、「モード λ に亘る総和」において、どのモードが大きな寄与を与えるかを解析する。モード $\lambda = (b, q)$ において、「波数のインデックス q 」を横軸、「バンドのインデックス b 」を縦軸にして、この2次元空間上で、「どのモードで比熱や緩和時間がアクティブ(大きな寄与を与えている)か」を示した(Fig. 5.2, 5.3)。アクティブモードの分布や、昇温に伴う拡がり方は、比熱に対しては、結晶/ファイバーとも、大方同じだが、緩和時間については差異が大きく、ファイバーではアクティブ領域が、結晶の其れに対して、大きく左下領域内に制限されていることがわかる。この「狭まった緩和時間アクティブレンジ」が温度依存性差異の理由だと特定する以下のような議論を展開できる：

(3.1)式で、各モード λ からの寄与は、比熱と群速度自乗と緩和時間の積で与えられている。群速度の温度依存性は、シミュレーションには入っていないから、温度依存性を担うのは、比熱と緩和時間である。比熱については、上述のように結晶/ファイバーとも大方同じ分布を持つので、緩和時間(Fig. 5.3)での結晶/ファイバーでのアクティブモードの分布差異が両系での温度依存性差異を与えていると推測される。

ここで、ファイバーに対して、緩和時間のアクティブモード分布を、結晶での其れに

人為的に置き換えて、 κ を評価したのが、Fig. 5.1 のシンボル 3 である。実験と似た低温の立ち上がりが再現される事がわかる。この事から、実験と「孤立 1 次元ファイバーのシミュレーション」との温度依存性の差異は、シミュレーションで捕捉されていない「ファイバー間伝搬に呼応した緩和時間を与えるモード (3 次元的)」が取りこぼされている事に原因を帰する事ができそうである。

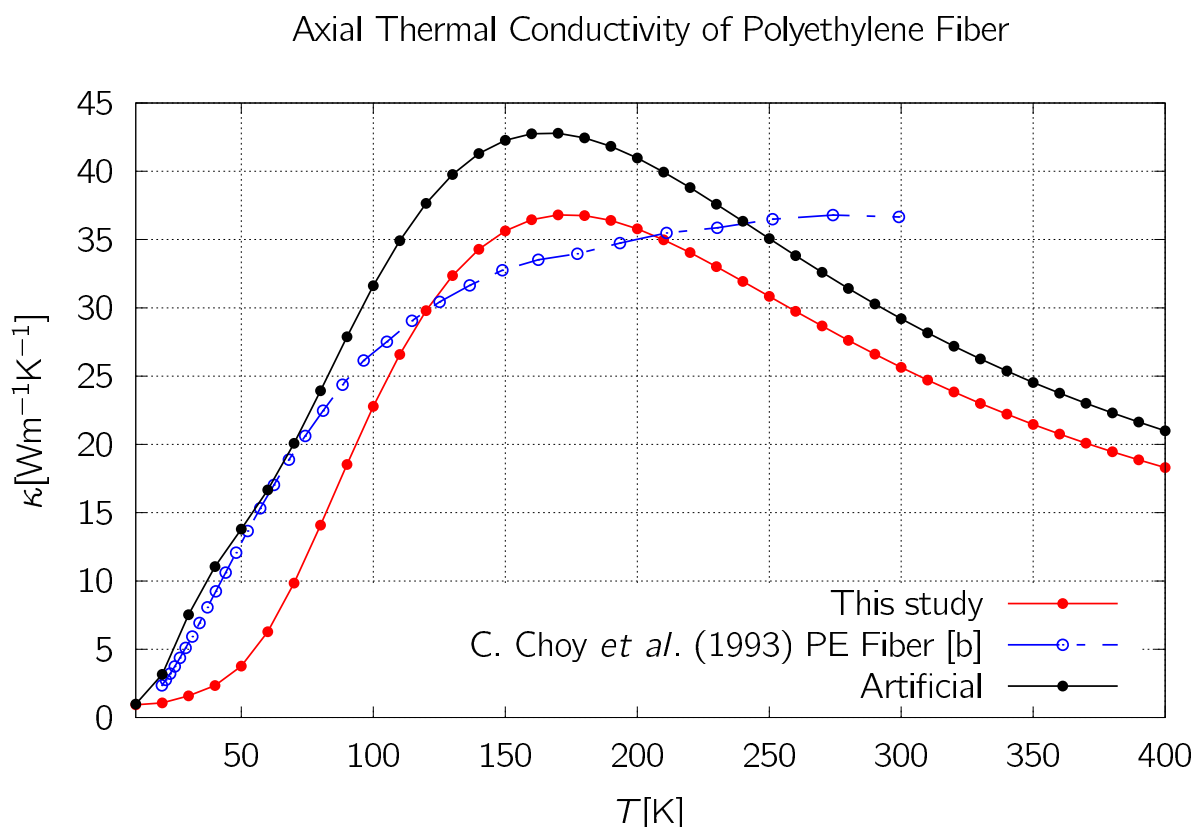
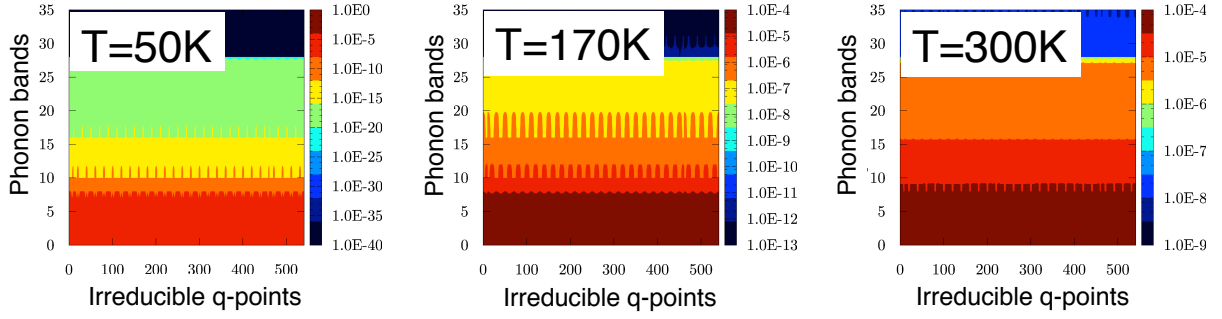


図 5.1: [fig.results.pe_chain.pe_chain.1] (b:[4]) PE ファイバーの熱伝導率 $\kappa(T)$ の温度依存性。青のプロットが実験結果、赤のプロットが我々の理論算定結果を示す。黒のプロットは理論算定結果に対して、人工的にモードの寄与を変えたものである。

PE Crystal



PE Fiber

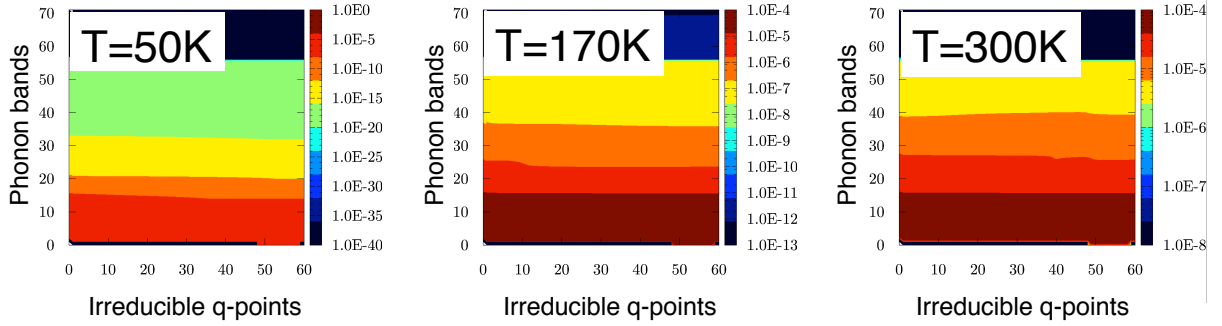
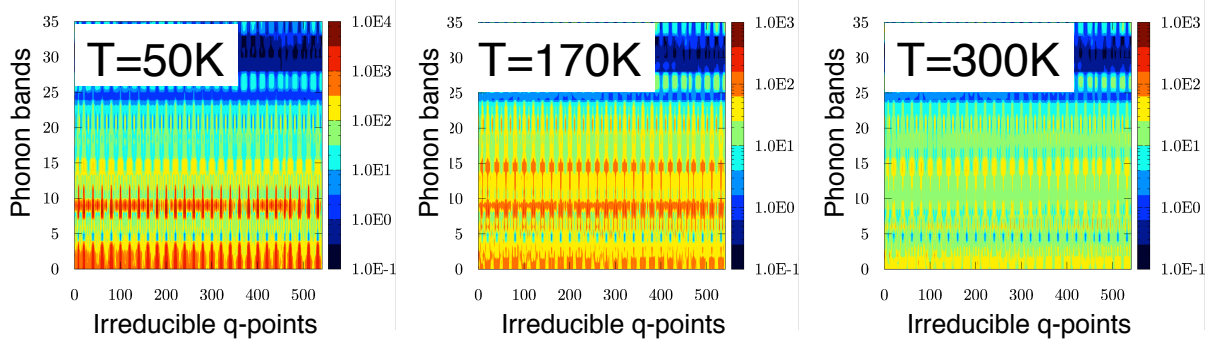


図 5.2: 結晶とファイバーの各フォノンモードの C_v を、 $T=50, 170, 300\text{ K}$ の場合について示した。横軸が q 点、縦軸が phono バンドの枝に対応する。

PE Crystal



PE Fiber

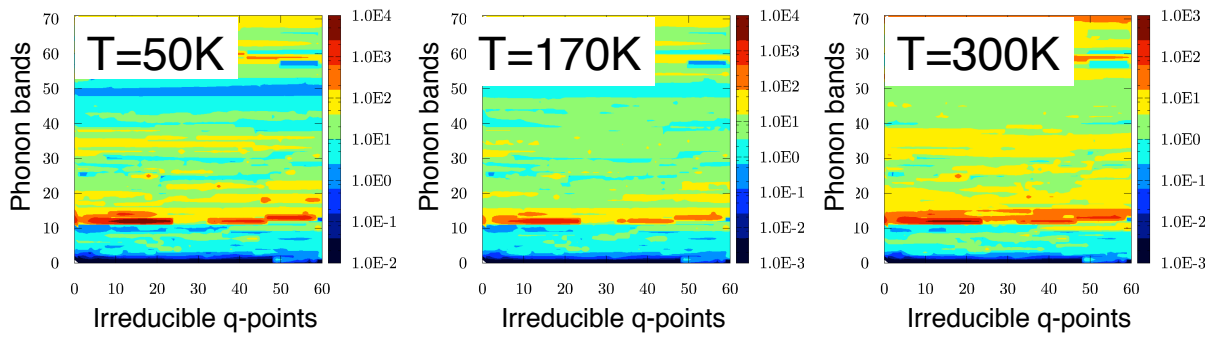


図 5.3: [fig.results.tau_PE_c_and_f] 結晶とファイバーの各フォノンモードの緩和時間 τ を、 $T=50, 170, 300$ K の場合について示した。横軸が q 点、縦軸が phono バンドの枝に対応する。

5.2 Common Polymers の実験値との比較

PE に加えて polyphenylene sulfide (PPS) 及び poly(ethylene terephthalate) (PET) についても実験値との比較を行った。これらの高分子を選んだ理由は、一般的によく知られている高分子であり、その構造が PE と特徴的に大きく異なり、また、比較的結晶に近い試料での実験参照値が入手可能であったためである。これらの構造と熱伝導率の比較結果については Fig. 5.4 に示した。PPS についてはバルク中の配向を揃えた試料の実験値 [64]、PET については結晶性を 51% まで高めた試料の実験値 [65] との比較を行った。得られた計算結果は、実験で見られるトレンド、すなわち $\kappa(\text{PET}) < \kappa(\text{PPS}) \ll \kappa(\text{PE})$ という関係を再現していることがわかる。また、完全な結晶でなくとも配向を揃えたり結晶性を上げたものについても我々の計算に迫るところまで来ていることがわかった。

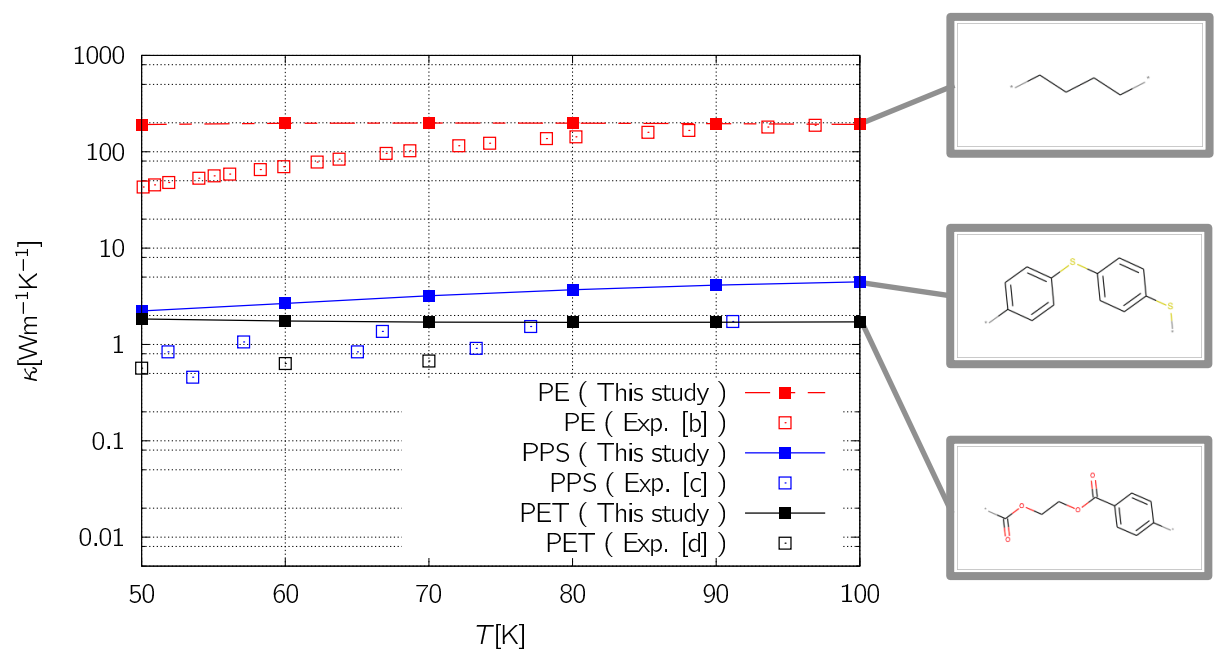


図 5.4: PE, PPS, PET の計算と実験値との比較。ここで PE の実験結果は Fig. 4.5 で比較しているものと同じである。PPS と PET については完全な結晶に対する実験から得られたものではなく、それぞれ、バルク中の配向を揃えたものと、結晶性を 51% まで高めた試料で測定されたものである。

5.3 エネルギーの体積依存性

Fig. 4.8 で見たように、エネルギーの体積依存性と 300K での熱伝導率は、よく相関している。ここでは、その理由について考察する。エネルギーの体積依存性のところで計算しているのは、

$$q = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U(T, V)}{\partial \varepsilon^2} \right) \Big|_{\varepsilon=0} \quad (5.1)$$

という量である。これを、 $V = V_0(1 + \varepsilon)^3$ の関係を用いて、変数を ε から見慣れた V に書き直すと、

$$q = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=0} = \frac{1}{2} \left(6V_0 \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} + 9V_0^2 \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \right) \quad (5.2)$$

となる。ここで、 $U(S, V)$ の V についての 1 階微分は、2 階微分に比べて無視できるので、

$$q = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=0} \sim \frac{9}{2} V_0^2 \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \right) \quad (5.3)$$

と書ける。一方、体積弾性率 K_S は、

$$K_S = V \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \right)_T \quad (5.4)$$

であり、これと q との関係は次のようになる。

$$K_T(V = V_0) = \frac{2}{9V_0} q \quad (5.5)$$

ここで、 $\frac{1}{2} V_0^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)$ を縦軸にとり、300K での定積比熱 C_V を横軸にとって、これらの関係を確認しておく、

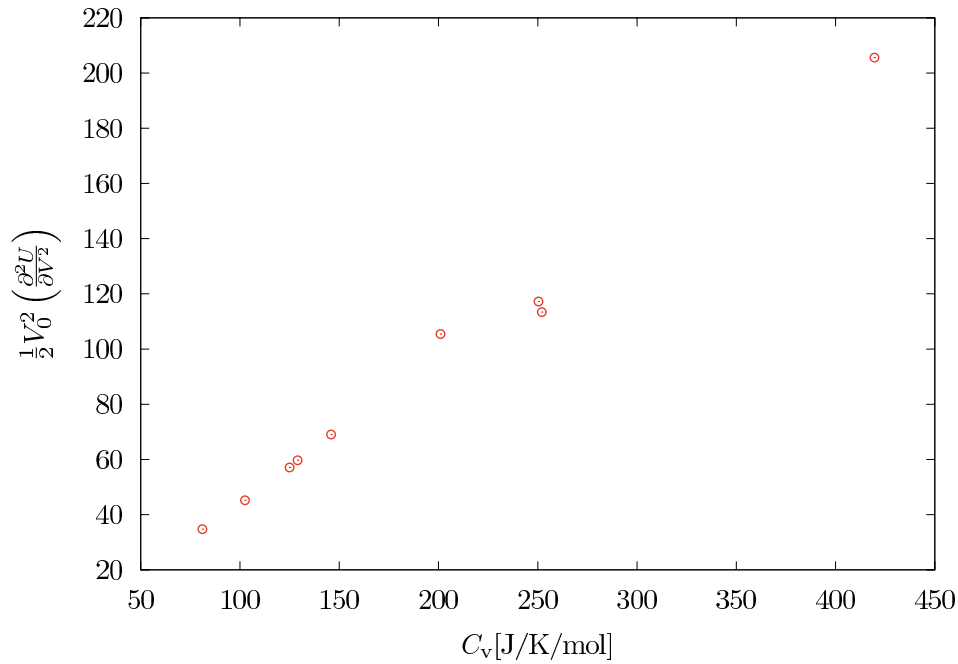


図 5.5: 横軸に 300K での定積比熱 C_V 、縦軸に $\frac{1}{2} V_0^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)$ をとりプロットした。非常に綺麗な相関関係を見ることが出来る。

これを見ると、綺麗な線形の関係を確認することが出来る。したがって、使用した記述子 $1/q^2$ は、定積比熱 C_V を用いて、 $1/C_V^2$ で置き換えることも可能である。しかし、フォノン計算を用いずとも求められる q を利用したほうが、計算コストの面からすれば、ハイスループット計算に適している。ここで、高温での定積比熱が、系の自由度を反映している事実を考えれば、ここで得られた結果というのは、系の自由度が大きいと熱伝導率が小さくなる、すなわち非調和性が大きくなる傾向があるということである。今自由度は、ユニットセル内の原子数の3倍で与えられるので、ユニットセル内の原子数が多いと、非調和性が大きくなる言い換えることが出来る。しかし、これは一見すると奇妙な主張に聞こえる。というのは、計算に使用するユニットセルを2倍にしても、熱伝導率は変わらないが、この記述子の値は変わってしまうからである。そこで、ここで改めて今回使用したユニットセルの持つ意味について考えてみる。今回計算に使用したユニットセルは、どの高分子についても、繰り返しの最小単位で与えられている。したがって、繰り返し最小単位に使われる原子の数が多いほど非調和性が大きくなるということである。実際、ユニットセルの体積が大きくなると熱伝導率が低くなるという傾向も確認できる。

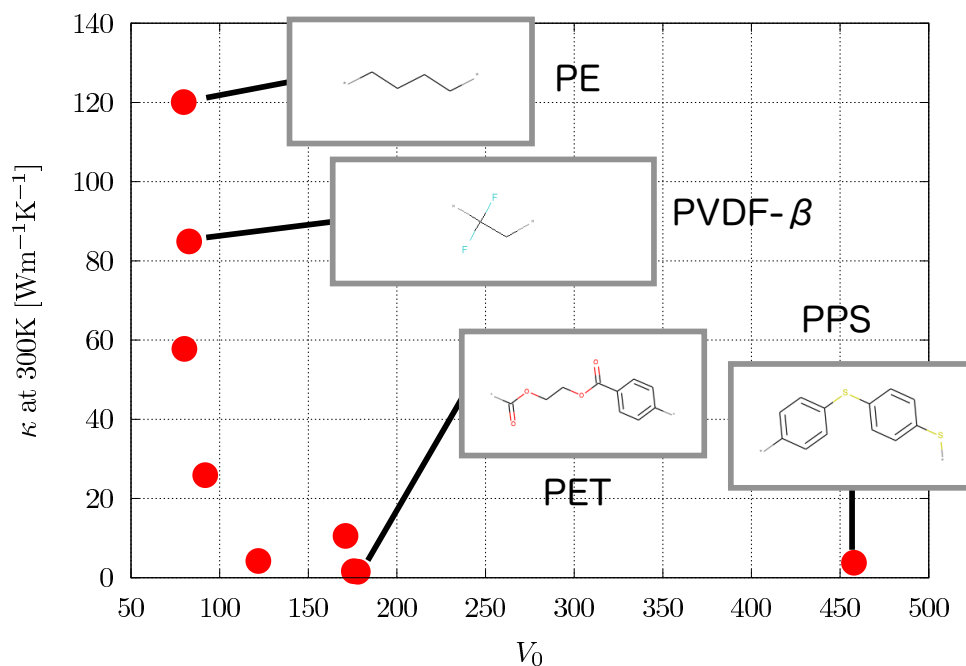


図 5.6: 横軸にユニットセルの体積 V_0 、縦軸に 300K での熱伝導率をとりプロットした。ユニットセルの体積が大きい、すなわち繰り返し最小単位の水素原子の長さが大きいと、熱伝導率が小さくなる傾向が見える。

5.4 PVDF-beta の温度依存性

ここで、PVDF-beta 結晶の温度依存性に注目すると、高温領域においては PE 結晶に次ぐ高熱伝導率を示している。しかし減衰はポリエチレン結晶に比べて早い事がわかる。

5.4.1 緩和時間近似の比較

この振る舞いの違いを、各モードにおけるフォノンの寿命を見ることで考察する。各モードにおけるフォノンの寿命を Fig. 5.7 に示した。PVDF-beta は、局所的に 20000 近くの、PE 結晶を凌ぐ程長いフォノン寿命を示している。しかし、その他の殆どの部分は 1000 を下回る程度である。これから、PVDF-beta の高熱伝導率が特定のモードに支えられているため、高温領域での熱伝導率の逆転を生んでいることが分かる。

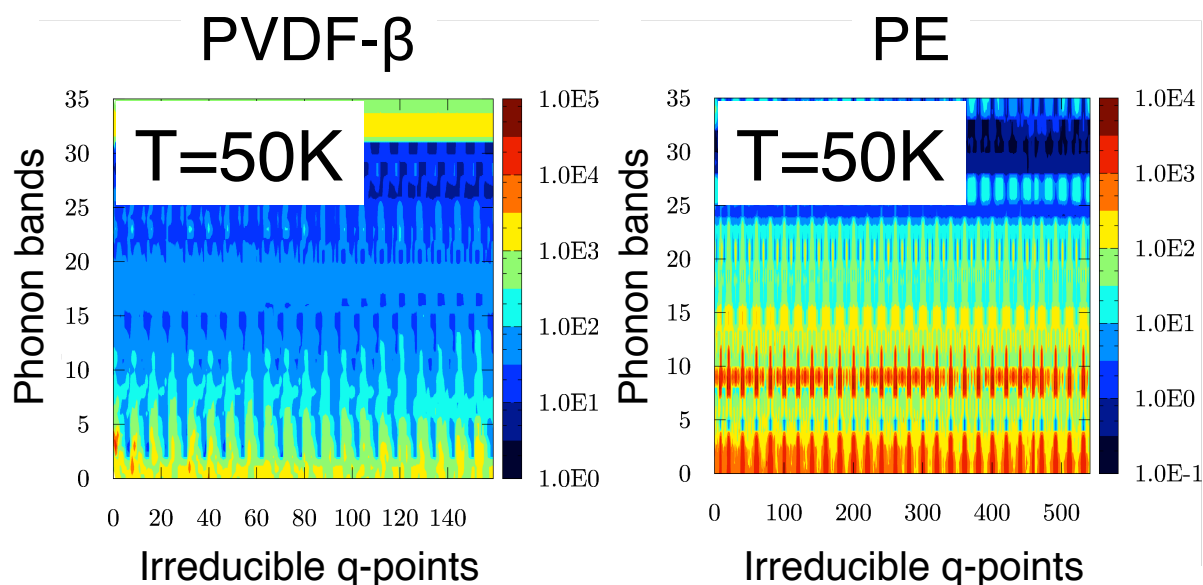


図 5.7: [fig.0025_tau_3d_50Kd128] PVDF-beta の 50K での緩和時間 τ を、各モードについて示した。横軸が q 点、縦軸が phono バンドの枝に対応する。

5.4.2 振動モードの比較

ここでは、上記の緩和時間の分布の違いを、振動モードの違いから考察する。PE と PVDF-beta の振動モードのうち、高寿命のものを選び、それを矢印で図示したものを Fig. 5.8 に示した。PVDF-beta の高寿命モードは、すべての原子が同じ方向に振動するというモードであるのに対して、PE の高寿命モードは、炭素がほとんど動かず、水素のみが振動するモードであるという違いがある。PE の場合、この主に水素のみが振動するモードのバリエーションが多く存在する。

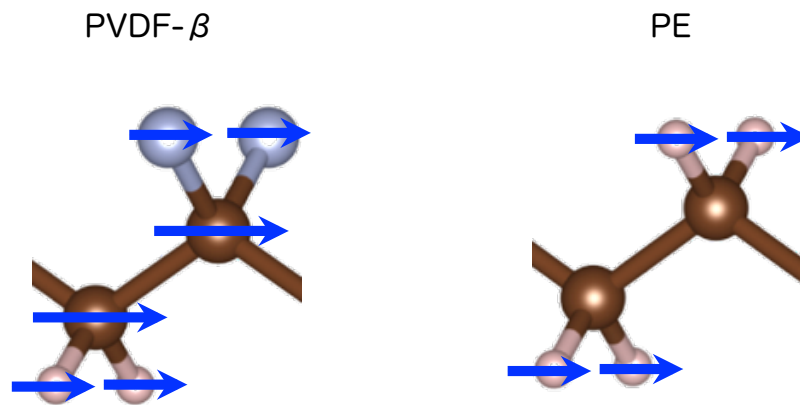


図 5.8: 左 PVDF-beta の高寿命振動モードと右 PE の高寿命振動モードの比較。PVDF-beta は、すべての原子が同じ方向に振動するというモードが高寿命を持つのにに対して、PE は、炭素がほとんど動かず、水素のみが振動するモードが高寿命である。

第6章 結論

今回我々は第一原理計算手法 [16] を用いて、いくつかの高分子結晶について熱伝導率の解析を行った。ポリエチレンに対して、結晶とファイバーのモデル化として、伸びきり鎖結晶と孤立した一次元鎖の計算を行ったところ、実験から見積もられたそれらの値と非常によく一致していることを確認したが、温度依存性に関しては実験と大きく異なっていた [4]。解析の結果、その差異は実験とシミュレーションでの次元性の違い、すなわち、ファイバー間の相互作用があるかどうかという話に帰着されることがわかった。この較正の後、PPS、PET に対しても当該手法を適用したところ、これらの高分子結晶は PE に比べ、非常に低い熱伝導率を持つことが明らかとなった。高熱伝導率高分子を探索するため、PE 結晶と似た構造を持つ高分子を 6 つ選び出し、計算を行ったところ、PVDF-beta 及び、PVF が PE に匹敵する極めて高い熱伝導率を有することがわかった。特に PVDF-beta に関しては、低温領域において、PE 結晶を凌ぐ熱伝導率を有する。さらに我々は、この構造と熱伝導率の間の関係を定量化することで、ユニットセルの大きさが大きいときに熱伝導率が著しく小さくなることを見出した。これは、高分子の繰り返し最小単位が長いと熱伝導率が下がることを意味し、今後の材料設計の指針となるものである。さらに、この関係を発展させることで、高分子結晶のエネルギーの体積依存性、すなわち $E(V)$ の曲率の逆数の次乗が、300K における熱伝導率と相関することを明らかにした。これは、今後の高熱伝導率高分子探索を加速させる記述子としての可能性を秘めている。

付 録 A 擬ポテンシャル

A.1 Orthogonalized Plane Wave (OPW) 法と擬ポテンシャル

水素様原子のハミルトニアンは次のように書くことが出来る。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

これについては解析的な解が知られており、

$$\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_m(\theta, \phi)$$

である。これを用いてブロッホ関数を満たす関数を作ると

$$\Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}'} \exp[i\mathbf{r}'\mathbf{k}] \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

ここで、 $\mathbf{r}'$ は各原子核の位置を表すベクトルである。これがブロッホの定理を満たすことは容易に確認できる。

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{R}} \cdot [\Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})] &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}'} \hat{T}_{\mathbf{R}} \cdot [\exp[i\mathbf{r}'\mathbf{k}] \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}'} \exp[i(\mathbf{r}' + \mathbf{R})\mathbf{k}] \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}''} \exp[i(\mathbf{r}'' + 2\mathbf{R})\mathbf{k}] \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \\ &= \exp[2i\mathbf{R}\mathbf{k}] \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}''} \exp[i\mathbf{r}''\mathbf{k}] \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \\ &= \exp[2i\mathbf{R}\mathbf{k}] \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

途中、 $\mathbf{r}'' = -\mathbf{R} + \mathbf{r}'$ と置き直した。これを用いてコア付近に局在している電子の波動関数を、係数 $b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ を使って、

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) = \sum_{n,l,m} b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

と表す。また、平面波を

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]$$

と書いて、これらの線形和をとると、

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) + \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] + \sum_{n,l,m} b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

となり、これを OPW 基底と呼ぶ。ここで $b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ を、 $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ が $\Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と直交するように決める。これらの内積を計算すると、

$$\begin{aligned} &\int \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) [\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) + \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\text{core}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \int \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} + \sum_{n',l',m'} \left(\int \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{n',l',m',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) b_{n',l',m',\mathbf{k}+\mathbf{G}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \int \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} + b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \end{aligned}$$

となる。よって $b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ は、

$$b_{n,l,m,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = -\frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \int \Psi_{n,l,m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}$$

となる。文字が煩雑となってきたので、ブラケット記法を用いて、次のように関数をおきなおす。

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= |\chi\rangle \\ \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \\ \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\text{core}}(\mathbf{r}) &= |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle_{\text{core}} = \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} |\alpha\rangle \end{aligned}$$

これを使うと先程の係数 b の満たすべき式は、

$$b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = -\langle \alpha | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$$

と書き直せる。 $|\chi\rangle$ でハミルトニアン $\hat{H}$ を挟むと、

$$\begin{aligned} &\langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle \\ &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle_{\text{core}} + {}_{\text{core}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + {}_{\text{core}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle_{\text{core}} \\ &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H} | \alpha \rangle \\ &+ \sum_{\alpha} b'^*_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \langle \alpha | \hat{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \sum_{\alpha'} \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} b'^*_{\alpha',\mathbf{k}+\mathbf{G}} \langle \alpha' | \hat{H} | \alpha \rangle \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
\hat{H}|\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}'} \exp[i\mathbf{r}'\mathbf{k}] \hat{H}\psi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}'} \exp[i\mathbf{r}'\mathbf{k}] E_{\alpha}\psi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\
&= E_{\alpha}|\alpha\rangle
\end{aligned}$$

であるので、

$$\begin{aligned}
&\langle\chi|\hat{H}|\chi\rangle \\
&= \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}|\hat{H}|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle + \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} E_{\alpha} \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}|\alpha\rangle \\
&+ \sum_{\alpha} b'^*_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} E_{\alpha} \langle\alpha|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} b'^*_{\alpha',\mathbf{k}+\mathbf{G}'} E_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \\
&= \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}|\hat{H}|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle - \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} b'^*_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} E_{\alpha} - \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} b'^*_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} E_{\alpha} + \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} b'^*_{\alpha',\mathbf{k}+\mathbf{G}} E_{\alpha} \\
&= \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}|\hat{H}|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle - \sum_{\alpha} b'_{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}} b'^*_{\alpha',\mathbf{k}+\mathbf{G}} E_{\alpha}
\end{aligned}$$

となる。これを平面波基底 $|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle$ でハミルトニアン $\hat{H}$ を評価していると見直すと、結局これは、

$$\begin{aligned}
&\langle\chi|\hat{H}|\chi\rangle \\
&= \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}|\hat{H}|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle - \sum_{\alpha} \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}|\alpha\rangle E_{\alpha} \langle\alpha|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle \\
&= \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}|\left(\hat{H} - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle E_{\alpha} \langle\alpha|\right)|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle \\
&= \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}|\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle E_{\alpha} \langle\alpha|\right)|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle
\end{aligned}$$

というハミルトニアンを評価していることに相当する。これは裸のポテンシャル V を $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle E_{\alpha} \langle\alpha|$ で埋めてしまっているとみなすことが出来る。

付 録 B 第一原理熱伝導率計算

B.1 フォノンに対する線形ボルツマン方程式

定常状態でのフォノン流を考えると、ボルツマン方程式は次のようになる。

$$\mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

ここで、左辺を温度勾配について書き直せば、

$$\mathbf{v} \cdot \nabla T \frac{\partial f}{\partial T} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

を得る。右辺の項を考えるために $(\mathbf{q}, s)$ の状態にあったフォノンが $(\mathbf{q}', s')$ の状態へと遷移するような過程 $(\mathbf{q}, s) \rightarrow (\mathbf{q}', s')$ を考える。このとき遷移確率は、

$$P_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'} = f_{\mathbf{q}s} (f_{\mathbf{q}'s'} + 1) Q_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'}$$

と書ける。ここで $Q_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'}$ は潜在的な遷移確率である。また、この逆の過程、すなわち $(\mathbf{q}', s') \rightarrow (\mathbf{q}, s)$ の遷移確率も同様に、

$$P_{\mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}s} = f_{\mathbf{q}'s'} (f_{\mathbf{q}s} + 1) Q_{\mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}s}$$

と書ける。ここで、 $Q_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'} = Q_{\mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}s}$ であるため、この過程における分布関数の変化の正味の割合は

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= \sum_{\mathbf{q}'s'} \left(P_{\mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}s} - P_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{q}'s'} \{ f_{\mathbf{q}'s'} (f_{\mathbf{q}s} + 1) - f_{\mathbf{q}s} (f_{\mathbf{q}'s'} + 1) \} Q_{\mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}s} \end{aligned}$$

となる。これをより一般的な過程として $(\mathbf{q}s) + (\mathbf{q}'s') \rightarrow (\mathbf{q}''s'') + (\mathbf{q}'''s''')$ にまで拡張すれば、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= \sum_{\mathbf{q}'s'} \{ f_{\mathbf{q}''s''} f_{\mathbf{q}'''s'''} (f_{\mathbf{q}s} + 1) (f_{\mathbf{q}'s'} + 1) - f_{\mathbf{q}s} f_{\mathbf{q}'s'} (f_{\mathbf{q}''s''} + 1) (f_{\mathbf{q}'''s'''} + 1) \} Q_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}''s'', \mathbf{q}'''s'''} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

となる。ここで、新たな関数 ψ_{qs} を次のように定義する。

$$\begin{aligned}
f_{qs} &= \frac{1}{\exp[\hbar\omega(\mathbf{q}s)/k_B T - \psi_{qs}] - 1} \\
&\simeq \bar{f}_{qs} - \psi_{qs} \frac{\partial \bar{f}_{qs}}{\partial (\hbar\omega(\mathbf{q}s))} \\
&= \bar{f}_{qs} + \psi_{qs} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1)
\end{aligned} \tag{B.2}$$

これを (B.1) 式に代入して整理したいが、添字が煩雑となるため、一旦次のようにおき直す。

$$f_{qs} = x_a + a$$

ここで、 $x_a = \bar{f}_{qs}$, $a = \psi_{qs} \bar{f}_{qs} (\bar{f}_{qs} + 1)$ である。同様にして、

$$\begin{aligned}
f_{qs} &= x_a + a \\
f_{q's'} &= x_b + b \\
f_{q''s''} &= x_c + c \\
f_{q'''s'''} &= x_d + d
\end{aligned}$$

とおく。また、今後のために $x'_a = x_a + 1$ を定義しておく。これらを用いれば、(B.1) 式内の

$$I = f_{q''s''} f_{q'''s'''} (f_{qs} + 1) (f_{q's'} + 1) - f_{qs} f_{q's'} (f_{q''s''} + 1) (f_{q'''s'''} + 1)$$

は

$$I = (x_c + c) (x_d + d) (x'_a + a) (x'_b + b) - (x_a + a) (x_b + b) (x'_c + c) (x'_d + d)$$

と書ける。これを展開すると、

$$\begin{aligned}
I &= x_c x_d (x'_a x'_b + b x'_a + a x'_b) + d x_c x'_a x'_b + c x_d x'_a x'_b \\
&= x_c x_d (x'_a x'_b + b x'_a + a x'_b) + d x_c x'_a x'_b + c x_d x'_a x'_b \\
&\quad - \{x_a x_b (x'_c x'_d + d x'_c + c x'_d) + b x_a x'_c x'_d + a x_b x'_c x'_d\} \\
&= (x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) \\
&\quad + a (x_c x_d x'_b - x_b x'_c x'_d) + b (x_c x_d x'_a - x_a x'_c x'_d) \\
&\quad + c (x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_d) + d (x_c x'_a x'_b - x_a x_b x'_c)
\end{aligned}$$

a, b, c, d は定義より微小量であるため、2 次以上の項は無視した。ここで、 a, b, c, d をそれぞれ x_a, x_b, x_c, x_d で書き直すと、

$$\begin{aligned}
I &= (x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) \\
&\quad + \psi_{qs} x_a x'_a (x_c x_d x'_b - x_b x'_c x'_d) + \psi_{q's'} x_b x'_b (x_c x_d x'_a - x_a x'_c x'_d) \\
&\quad + \psi_{q''s''} x_c x'_c (x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_d) + \psi_{q'''s'''} x_d x'_d (x_c x'_a x'_b - x_a x_b x'_c) \\
&= (x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) \\
&\quad + \psi_{qs} x_a \{x_c x_d x'_a x'_b - (x_a + 1) x_b x'_c x'_d\} \\
&\quad + \psi_{q's'} x_b \{x_c x_d x'_a x'_b - (x_b + 1) x_a x'_c x'_d\} \\
&\quad + \psi_{q''s''} x_c \{(x_c + 1) x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d\} \\
&\quad + \psi_{q'''s'''} x_d \{(x_d + 1) x_c x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d\} \\
&= (x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) \\
&\quad + \psi_{qs} x_a \{(x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) - x_b x'_c x'_d\} \\
&\quad + \psi_{q's'} x_b \{(x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) - x_a x'_c x'_d\} \\
&\quad + \psi_{q''s''} x_c \{(x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) + x_d x'_a x'_b\} \\
&\quad + \psi_{q'''s'''} x_d \{(x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) + x_c x'_a x'_b\} \\
&= (x_c x_d x'_a x'_b - x_a x_b x'_c x'_d) (1 + \psi_{qs} x_a + \psi_{q's'} x_b + \psi_{q''s''} x_c + \psi_{q'''s'''} x_d) \\
&\quad - \{x_a x_b x'_c x'_d (\psi_{qs} + \psi_{q's'}) - x_c x_d x'_a x'_b (\psi_{q''s''} + \psi_{q'''s'''})\}
\end{aligned}$$

ここで詳細釣り合いの条件から、

$$\bar{f}_{q''s''} \bar{f}_{q'''s'''} (\bar{f}_{qs} + 1) (\bar{f}_{q's'} + 1) = \bar{f}_{qs} \bar{f}_{q's'} (\bar{f}_{q''s''} + 1) (\bar{f}_{q'''s'''} + 1)$$

すなわち

$$x_c x_d x'_a x'_b = x_a x_b x'_c x'_d$$

であり、この関係から結局

$$\begin{aligned}
I &= -x_a x_b x'_c x'_d (\psi_{qs} + \psi_{q's'} - \psi_{q''s''} - \psi_{q'''s'''}) \\
&= -\bar{f}_{qs} \bar{f}_{q's'} (\bar{f}_{q''s''} + 1) (\bar{f}_{q'''s'''} + 1) (\psi_{qs} + \psi_{q's'} - \psi_{q''s''} - \psi_{q'''s'''})
\end{aligned}$$

を得る。これを (B.1) 式に戻すと、

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \\
&= \sum_{\substack{q's', q''s'', \\ q'''s'''}} \{f_{q''s''} f_{q'''s'''} (f_{qs} + 1) (f_{q's'} + 1) - f_{qs} f_{q's'} (f_{q''s''} + 1) (f_{q'''s'''} + 1)\} Q_{qs, q's'}^{q''s'', q'''s'''} \\
&= - \sum_{\substack{q's', q''s'', \\ q'''s'''}} (\psi_{qs} + \psi_{q's'} - \psi_{q''s''} - \psi_{q'''s'''}) \bar{f}_{qs} \bar{f}_{q's'} (\bar{f}_{q''s''} + 1) (\bar{f}_{q'''s'''} + 1) Q_{qs, q's'}^{q''s'', q'''s'''}
\end{aligned}$$

ここで、

$$\bar{P}_{qs,q's'}^{q''s'',q''''s'''} = \bar{f}_{qs}\bar{f}_{q's'}(\bar{f}_{q''s''}+1)(\bar{f}_{q''''s'''}+1)Q_{qs,q's'}^{q''s'',q''''s'''}$$

と定義すれば、

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} &= \sum_{\substack{q's',q''s'', \\ q''''s'''}} (\psi_{qs} + \psi_{q's'} - \psi_{q''s''} - \psi_{q''''s'''}) \bar{P}_{qs,q's'}^{q''s'',q''''s'''} \\ &= \sum_{q's'} P_{qq'}^{ss'} \psi_{q'}^{s'} \\ &= X_{qs} \end{aligned} \tag{B.3}$$

以上より線形ボルツマン方程式

$$\mathbf{v}_s(\mathbf{q}) \cdot \nabla T \frac{\partial f_{qs}}{\partial T} = -X_{qs}$$

を得る。

B.2 時間に依存した摂動による緩和時間

単位時間あたりに、状態 i から状態 f へと遷移する確率は、フェルミの黄金律から

$$P_i^f(3ph) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \nu_3 | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

と書ける。3フォノン過程を考える場合、過程として可能なのは、「2つのフォノンが衝突して1つのフォノンになる」、「1つのフォノンが2つのフォノンに分裂する」の2つである。前者の場合については、

$$\begin{aligned} |f\rangle &= |f_{qs} - 1, f_{q's'} - 1, f_{q''s''} + 1\rangle \\ |i\rangle &= |f_{qs}, f_{q's'}, f_{q''s''}\rangle \\ E_f - E_i &= \hbar(\omega(\mathbf{q}''s'') - \omega(\mathbf{q}s) - \omega(\mathbf{q}'s')) \end{aligned}$$

から

$$P_i^f(3ph) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f_{qs} - 1, f_{q's'} - 1, f_{q''s''} + 1 | \nu_3 | f_{qs}, f_{q's'}, f_{q''s''} \rangle|^2 \delta(\omega(\mathbf{q}''s'') - \omega(\mathbf{q}s) - \omega(\mathbf{q}'s'))$$

ここで、 ν_3 を生成消滅演算子を用いて書くと

$$\begin{aligned} \nu_3 &= \frac{1}{3!} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8\rho^3 N_0 \Omega}} \sum_{qsq's'q''s''} \sqrt{\frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}}} A_{qq'q''}^{ss's''} \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \\ &\quad \times (a_{qs}^\dagger - a_{-qs}) (a_{-q's'}^\dagger - a_{q's'}) (a_{q''s''}^\dagger - a_{-q''s''}) \end{aligned}$$

である。これを使ってブラケットを展開すると、

$$\begin{aligned}
& \langle f_{\mathbf{q}s} - 1, f_{\mathbf{q}'s'} - 1, f_{\mathbf{q}''s''} + 1 | \nu_3 | f_{\mathbf{q}s}, f_{\mathbf{q}'s'}, f_{\mathbf{q}''s''} \rangle \\
&= \frac{1}{3!} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8\rho^3 N_0 \Omega}} \sum_{\mathbf{q}s\mathbf{q}'s'\mathbf{q}''s''} \sqrt{\frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}}} A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{ss's''} \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \\
&\times \langle f_{\mathbf{q}s} - 1, f_{\mathbf{q}'s'} - 1, f_{\mathbf{q}''s''} + 1 | (a_{\mathbf{q}s}^\dagger - a_{-\mathbf{q}s}) (a_{-\mathbf{q}'s'}^\dagger - a_{\mathbf{q}'s'}) (a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger - a_{-\mathbf{q}''s''}) | f_{\mathbf{q}s}, f_{\mathbf{q}'s'}, f_{\mathbf{q}''s''} \rangle \\
&= \frac{1}{3!} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8\rho^3 N_0 \Omega}} \\
&\times \left(3! \sqrt{\frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}}} A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{ss's''} \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \langle f_{\mathbf{q}s} - 1, f_{\mathbf{q}'s'} - 1, f_{\mathbf{q}''s''} + 1 | a_{-\mathbf{q}s} a_{-\mathbf{q}'s'} a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger | f_{\mathbf{q}s}, f_{\mathbf{q}'s'}, f_{\mathbf{q}''s''} \rangle \right) \\
&= \sqrt{\frac{\hbar^3}{8\rho^3 N_0 \Omega}} \sqrt{\frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}}} A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{ss's''} \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \\
&\times \langle f_{\mathbf{q}s} - 1, f_{\mathbf{q}'s'} - 1, f_{\mathbf{q}''s''} + 1 | a_{-\mathbf{q}s} a_{-\mathbf{q}'s'} a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger | f_{\mathbf{q}s}, f_{\mathbf{q}'s'}, f_{\mathbf{q}''s''} \rangle
\end{aligned}$$

したがって、

$$\begin{aligned}
P_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}''s''} &= \frac{\pi \hbar}{4\rho^3 N_0 \Omega} \frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}} \left| A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{ss's''} \right|^2 f_{\mathbf{q}s} f_{\mathbf{q}'s'} (f_{\mathbf{q}''s''} + 1) \\
&\times \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \delta(\omega(\mathbf{q}''s'') - \omega(\mathbf{q}s) - \omega(\mathbf{q}'s'))
\end{aligned}$$

また、後者についても同様に、

$$\begin{aligned}
P_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} &= \frac{\pi \hbar}{4\rho^3 N_0 \Omega} \frac{qq'q''}{C_s C_{s'} C_{s''}} \left| A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{ss's''} \right|^2 (f_{\mathbf{q}s} + 1) f_{\mathbf{q}'s'} f_{\mathbf{q}''s''} \\
&\times \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', G} \delta(\omega(\mathbf{q}s) - \omega(\mathbf{q}'s') - \omega(\mathbf{q}''s''))
\end{aligned}$$

今回の場合の衝突項は、

$$\begin{aligned}
-X_{\mathbf{q}s} &= \sum_{\mathbf{q}'s'} P_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}^{ss'} (3ph) \psi_{\mathbf{q}'}^{s'} \\
&= \sum_{\substack{\mathbf{q}''s'' \\ \mathbf{q}'''s'''}} \left[\left(P_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}''s''}^{\mathbf{q}'''s'''} - P_{\mathbf{q}''s'', \mathbf{q}'''s'''}^{\mathbf{q}s} \right) + \frac{1}{2} \left(P_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'''s''', \mathbf{q}''s''} - P_{\mathbf{q}'''s''', \mathbf{q}''s''}^{\mathbf{q}s} \right) \right]
\end{aligned}$$

ここで、最後の式の前半の括弧が、「2つのフォノンが衝突して1つのフォノンになる」という状況を表し、後半の括弧が、「1つのフォノンが2つのフォノンに分裂する」を表す。後半の括弧についている $\frac{1}{2}$ の係数は、サンメンションの2重カウントを考慮したものであ

る。(B.3) 式を導いたときと同様に、(B.2) 式を用いれば、これは

$$\begin{aligned}
-X_{qs} &= \sum_{q's'} P_{qq'}^{ss'}(3ph) \psi_{q'}^{s'} \\
&= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} \left(\psi_q^s + \psi_{q'''}^{s'''} - \psi_{q''}^{s''} \right) + \frac{1}{2} \bar{P}_{qs}^{q'''s''',q''s''} \left(\psi_q^s - \psi_{q'''}^{s'''} - \psi_{q''}^{s''} \right) \right] \quad (\text{B.4})
\end{aligned}$$

となる。これより、天下りの的ではあるが、 $P_{qq'}^{ss'}(3ph)$ が $\bar{P}$ を用いて、

$$\begin{aligned}
P_{qq'}^{ss'}(3ph) &= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\frac{1}{2} \delta_{ss'} \delta_{qq'} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} + \bar{P}_{qs}^{q'''s''',q''s''} + \bar{P}_{qs,q''s''}^{q'''s'''} \right) \right. \\
&\quad \left. - \delta_{s's'''} \delta_{q'q'''} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q'''s'''} + \bar{P}_{qs}^{q''s'',q''s'''} - \bar{P}_{q''s''s''',qs}^{q''s''} \right) \right] \quad (\text{B.5})
\end{aligned}$$

と書ける。 $\sum_{q's'} P_{qq'}^{ss'} (3ph) \psi_{q'}^{s'}$ に実際にこれを代入してみると、

$$\begin{aligned}
& \sum_{q's'} P_{qq'}^{ss'} (3ph) \psi_{q'}^{s'} \\
&= \sum_{q's'} \left(\sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\frac{1}{2} \delta_{ss'} \delta_{qq'} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} + \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \delta_{s's'''} \delta_{q'q'''} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} - \bar{P}_{q''s''s''',qs}^{q''s''} \right) \right] \right) \psi_{q'}^{s'} \\
&= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left(\sum_{q's'} \frac{1}{2} \delta_{ss'} \delta_{qq'} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} + \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} \right) \psi_{q'}^{s'} \right) \\
&\quad - \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left(\sum_{q's'} \delta_{s's'''} \delta_{q'q'''} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} - \bar{P}_{q''s''s''',qs}^{q''s''} \right) \psi_{q'}^{s'} \right) \\
&= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left(\frac{1}{2} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} + \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} \right) \psi_q^s \right) \\
&\quad - \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left(\left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} - \bar{P}_{q''s''s''',qs}^{q''s''} \right) \psi_{q'''}^{s'''} \right) \\
&= - \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} \psi_{q'''}^{s'''} - \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} \psi_{q'''}^{s'''} + \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{q''s''s''',qs}^{q''s''} \psi_{q'''}^{s'''} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} \psi_q^s + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} \psi_q^s + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} \psi_q^s \tag{B.6}
\end{aligned}$$

一方、(B.4) 式を、同じように分解すれば、

$$\begin{aligned}
& \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} \left(\psi_q^s + \psi_{q'''}^{s'''} - \psi_{q''}^{s''} \right) + \frac{1}{2} \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} \left(\psi_q^s - \psi_{q'''}^{s'''} - \psi_{q''}^{s''} \right) \right] \\
&= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} \psi_q^s + \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} \psi_{q'''}^{s'''} - \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} \psi_{q''}^{s''} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} \psi_q^s - \frac{1}{2} \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} \psi_{q'''}^{s'''} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} \psi_{q''}^{s''} \tag{B.7}
\end{aligned}$$

式が煩雑になってきたため、ここで次のように文字を置き直す。

$$\begin{aligned}
q s &= A \\
q'' s'' &= B \\
q''' s''' &= C \\
\bar{P}_{q s, q'' s''}^{q''' s'''} &= R(A, B \rightarrow C) \\
\bar{P}_{q s}^{q'' s'', q''' s'''} &= R(A \rightarrow B, C) \\
\psi_q^s &= \psi(A)
\end{aligned}$$

これによって (B.6) 式は、

$$\begin{aligned}
& - \sum_{B,C} R(A, B \rightarrow C) \psi(C) - \sum_{B,C} R(A \rightarrow B, C) \psi(C) + \sum_{B,C} R(C, A \rightarrow B) \psi(C) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A, B \rightarrow C) \psi(A)
\end{aligned} \tag{B.8}$$

(B.7) 式は、

$$\begin{aligned}
& \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(C) - \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(B) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) - \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(C) - \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(B)
\end{aligned} \tag{B.9}$$

と書ける。また、このとき成り立つ重要な関係式として、

$$\begin{aligned}
(1) \quad & R(\alpha, \beta \rightarrow \gamma) = R(\beta, \alpha \rightarrow \gamma), \quad R(\alpha \rightarrow \beta, \gamma) = R(\alpha \rightarrow \gamma, \beta) \\
(2) \quad & \sum_{\beta, \gamma} R(\alpha \rightarrow \beta, \gamma) \psi(\beta) = \sum_{\beta, \gamma} R(\alpha \rightarrow \beta, \gamma) \psi(\gamma) \\
(3) \quad & \sum_{\beta, \gamma} R(\alpha, \beta \rightarrow \gamma) \psi(\gamma) = \sum_{\beta, \gamma} R(\alpha, \gamma \rightarrow \beta) \psi(\beta) \\
(4) \quad & \sum_{\beta, \gamma} R(\alpha, \beta \rightarrow \gamma) = \sum_{\beta, \gamma} R(\alpha, \gamma \rightarrow \beta)
\end{aligned}$$

がある。これより、(B.8) 式は、

$$\begin{aligned}
& - \sum_{B,C} R(A, B \rightarrow C) \psi(C) - \sum_{B,C} R(A \rightarrow B, C) \psi(C) + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(C) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A, B \rightarrow C) \psi(A) \\
& = - \sum_{B,C} R(A, B \rightarrow C) \psi(C) - \sum_{B,C} R(A \rightarrow B, C) \psi(C) + \sum_{B,C} R(C, A \rightarrow B) \psi(C) \\
& + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) \\
& = - \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(B) - \sum_{B,C} R(A \rightarrow B, C) \psi(C) + \sum_{B,C} R(C, A \rightarrow B) \psi(C) \\
& + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) \\
& = - \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(B) - \sum_{B,C} R(A \rightarrow B, C) \psi(C) + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(C) \\
& + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) \\
& = - \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(B) - \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(C) + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(C) \\
& + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) \tag{B.10}
\end{aligned}$$

2つめの式への変形で、(B.8) 式の第六項目に (4) の関係を使い、第四項目と第六項目を足した。3つめの式への変形で、第一項目に (3) の関係を使った。4つめの式への変形で、第三項目に (1) の関係を使った。5つめの式への変形で、第二項目に (1) の関係を使った。

一方、(B.9) 式は、

$$\begin{aligned}
& \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(C) - \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(B) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) - \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(C) - \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(B) \\
& = \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(C) - \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(B) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A) - \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(C) \\
& = - \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(B) - \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(C) + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(C) \\
& + \sum_{B,C} R(A, C \rightarrow B) \psi(A) + \frac{1}{2} \sum_{B,C} R(A \rightarrow C, B) \psi(A)
\end{aligned} \tag{B.11}$$

2つめの式への変形で、第六項目に (2) の関係を使い、第五項目と第六項目を足した。2つめの式から3つめの式へは、(B.10) 式に合うように単に並び替えた。以上より、確かに $P_{qq'}^{ss'}(3ph)$ は (B.5) 式のように書ける。ここで、 $P_{qq'}^{ss'}(3ph)$ を対角成分とそれ以外とに分けて書くと、

$$\begin{aligned}
P_{qq'}^{ss'}(3ph) &= \sum_{\substack{q''s'' \\ q'''s'''}} \left[\frac{1}{2} \delta_{ss'} \delta_{qq'} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''} + \bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} \right) \right. \\
&\quad \left. - \delta_{s's'''} \delta_{q'q'''} \left(\bar{P}_{qs,q''s''}^{q''s''s'''} + \bar{P}_{qs}^{q''s''s''',q''s''s'''} - \bar{P}_{q''s''s''',qs}^{q''s''s'''} \right) \right] \\
&= \Gamma_{qs} \delta_{qq'} \delta_{ss'} + \Lambda_{qq'}^{ss'}
\end{aligned} \tag{B.12}$$

となる。

謝辞

主指導教員の前園涼先生には、学位論文指導のみならず、三年間の学生生活全般に関して、非常に厳しいながらも暖かい指導を賜りました。この場を借りて感謝申し上げます。本学位論文の審査を担当された大島義文先生、村田英幸先生、山口拓実先生、小口多美夫先生にも、予備審査以降、有益なコメントを賜りました。感謝申し上げます。情報社会基盤センター准教授の本郷研太先生には、身近な立場から、研究の相談に丁寧に対応して頂きました。大変感謝しております。本研究は、多大な計算コストを要するものであり、その遂行にあたっては本学情報社会基盤センターの全学共用計算機の資源が不可欠でありました。当該計算機群の安定稼働を日々確保頂いている同センターの技術職員の方々にも謝意を表します。

研究室の先輩である市場友宏さん、Adie Tri Hanindriyo さん、Qin Ken さん、中野 晃佑さんには、第一原理計算の行い方から、サーバ管理の方法、研究室での過ごし方など、研究を進めていく上で必要な様々なことを教えて頂きました。親切で親しみやすい先輩方には、研究以外の相談事にも親身になって話を聞いて頂きました。大変感謝しております。また同期の渡辺さんや郭くん、Genki くんらとは、研究以外の場でも他愛もない話をする事ができて、非常に楽しい時間を過ごすことが出来ました。研究室の後輩にあたる Gewinner や、奥村くんには、私の研究のサポートをしてもらい、非常に効率よく研究を進めることが出来ました。研究補助員の藤田みつみ様、木田紀子様、北川麻希様には、充実した研究生活を送るに当たり、ご支援・ご助力頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

最後になりましたが、私がこの3年間、何不自由なく大学院に通い、研究に専念できたのは両親と妹の支えがあったからです。心から感謝します。

参考文献

- [1] Masaki Akatsuka and Yoshitaka Takezawa. Study of high thermal conductive epoxy resins containing controlled high-order structures. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(9):2464–2467.
- [2] Robert Y. Wang, Rachel A. Segalman, and Arun Majumdar. Room temperature thermal conductance of alkanedithiol self-assembled monolayers. *Applied Physics Letters*, 89(17):173113, 2006.
- [3] C. L. Choy, S. P. Wong, and K. Young. Model calculation of the thermal conductivity of polymer crystals. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(8):1495–1504.
- [4] C. L. Choy, Y. Fei, and T. G. Xi. Thermal conductivity of gel-spun polyethylene fibers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31(3):365–370.
- [5] G.P. Srivastava. *The Physics of Phonons*. Taylor & Francis, Milton Park, Abingdon-on-Thames, Oxfordshire United Kingdom, 1990.
- [6] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 32(9):1679–1684, 1961.
- [7] Reinhard H. H. Poetzsch and Harald Böttger. Interplay of disorder and anharmonicity in heat conduction: Molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 50:15757–15763, Dec 1994.
- [8] Patrick K. Schelling, Simon R. Phillpot, and Pawel Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 65:144306, Apr 2002.
- [9] Ryogo Kubo, Mario Yokota, and Sadao Nakajima. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. ii. response to thermal disturbance. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(11):1203–1211, 1957.

- [10] Sebastian G. Volz and Gang Chen. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 75(14):2056–2058, 1999.
- [11] フォノンエンジニアリング: マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術. エヌ・ティー・エス, 2017.
- [12] R.E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, Oxford, England, UK, 1996.
- [13] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. International series of monographs on physics. OUP Oxford, Oxford, England, UK, 2001.
- [14] George A. Sullivan. Electromigration and thermal transport in sodium metal. *Phys. Rev.*, 154:605–613, Feb 1967.
- [15] Anil Kumar. Low-temperature magnon thermal conductivity of ferromagnetic insulators with impurities. *Phys. Rev. B*, 25:3369–3373, Mar 1982.
- [16] Atsushi Togo, Laurent Chaput, and Isao Tanaka. Distributions of phonon lifetimes in brillouin zones. *Phys. Rev. B*, 91:094306, Mar 2015.
- [17] D.C. Wallace. *Thermodynamics of Crystals*. Dover books on physics. Dover Publications, Mineola, New York, 1998.
- [18] A. A. Maradudin and A. E. Fein. Scattering of neutrons by an anharmonic crystal. *Phys. Rev.*, 128:2589–2608, Dec 1962.
- [19] A. Ward, D. A. Broido, Derek A. Stewart, and G. Deinzer. Ab initio theory of the lattice thermal conductivity in diamond. *Phys. Rev. B*, 80:125203, Sep 2009.
- [20] Atsuto Seko, Atsushi Togo, Hiroyuki Hayashi, Koji Tsuda, Laurent Chaput, and Isao Tanaka. Prediction of low-thermal-conductivity compounds with first-principles anharmonic lattice-dynamics calculations and bayesian optimization. *Phys. Rev. Lett.*, 115:205901, Nov 2015.
- [21] Hisaki Ikebata, Kenta Hongo, Tetsu Isomura, Ryo Maezono, and Ryo Yoshida. Bayesian molecular design with a chemical language model. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 31(4):379–391, Apr 2017.
- [22] Rajarshi Guha. Chemical informatics functionality in r. *Journal of Statistical Software, Articles*, 18(5):1–16, 2007.

- [23] Rampi Ramprasad, Rohit Batra, Ghanshyam Pilania, Arun Mannodi-Kanakkithodi, and Chiho Kim. Machine learning in materials informatics: recent applications and prospects. *npj Computational Materials*, 3:1 – 13, 2017.
- [24] バンド理論: 物質科学の基礎として. 材料学シリーズ / 堂山昌男, 小川恵一, 北田正弘 監修. 内田老鶴圃, 1999.
- [25] 中野 晃佑. 新奇層状超伝導体に対する第一原理フォノン計算. PhD thesis, 北陸先端科学技術大学院大学, 2017.
- [26] 密度汎関数法の基礎. 講談社, 2012.
- [27] 多体問題特論: 第一原理からの多電子問題. 朝倉物理学大系. 朝倉書店, 2009.
- [28] Kousuke Nakano, Kenta Hongo, and Ryo Maezono. Phonon dispersions and fermi surfaces nesting explaining the variety of charge ordering in titanium-oxypnictides superconductors. *Scientific Reports*, 6:29661 EP –, Jul 2016. Article.
- [29] Kousuke Nakano, Kenta Hongo, and Ryo Maezono. Investigation into structural phase transitions in layered titanium-oxypnictides by a computational phonon analysis. *Inorganic Chemistry*, 56(22):13732–13740, Nov 2017.
- [30] John Trail, Bartomeu Monserrat, Pablo López Ríos, Ryo Maezono, and Richard J. Needs. Quantum monte carlo study of the energetics of the rutile, anatase, brookite, and columbite TiO_2 polymorphs. *Phys. Rev. B*, 95:121108, Mar 2017.
- [31] Terumasa Tadano and Shinji Tsuneyuki. Self-consistent phonon calculations of lattice dynamical properties in cubic SrTiO_3 with first-principles anharmonic force constants. *Phys. Rev. B*, 92:054301, Aug 2015.
- [32] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, Hoboken, New Jersey, 2004.
- [33] Tran Doan Huan, Arun Mannodi-Kanakkithodi, Chiho Kim, Vinit Sharma, Ghanshyam Pilania, and Rampi Ramprasad. A polymer dataset for accelerated property prediction and design. *Scientific Data*, 3:160012 EP –, Mar 2016. Data Descriptor.
- [34] Vinit Sharma, Chenchen Wang, Robert G. Lorenzini, Rui Ma, Qiang Zhu, Daniel W. Sinkovits, Ghanshyam Pilania, Artem R. Oganov, Sanat Kumar, Gregory A. Sotzing, Steven A. Boggs, and Rampi Ramprasad. Rational design of all organic polymer dielectrics. *Nature Communications*, 5:4845 EP –, Sep 2014. Article.
- [35] Arun Mannodi-Kanakkithodi, Ghanshyam Pilania, Tran Doan Huan, Turab Lookman, and Rampi Ramprasad. Machine learning strategy for accelerated design of polymer dielectrics. *Scientific Reports*, 6:20952 EP –, Feb 2016. Article.

- [36] Chiho Kim, Anand Chandrasekaran, Tran Doan Huan, Deya Das, and Rampi Ramprasad. Polymer genome: A data-powered polymer informatics platform for property predictions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(31):17575–17585, 2018.
- [37] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B*, 48:13115–13118, Nov 1993.
- [38] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [39] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15 – 50, 1996.
- [40] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999.
- [41] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.
- [42] A Togo and I Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, 108:1–5, Nov 2015.
- [43] D. Hansen and G. A. Bernier. Thermal conductivity of polyethylene: The effects of crystal size, density and orientation on the thermal conductivity. *Polymer Engineering & Science*, 12(3):204–208.
- [44] L Piraux, M Kinany-Alaoui, J.-P Issi, D Begin, and D Billaud. Thermal conductivity of an oriented polyacetylene film. *Solid State Communications*, 70(4):427 – 429, 1989.
- [45] Sara Ronca, Tamito Igarashi, Giuseppe Forte, and Sanjay Rastogi. Metallic-like thermal conductivity in a lightweight insulator: Solid-state processed ultra high molecular weight polyethylene tapes and films. *Polymer*, 123:203 – 210, 2017.
- [46] C.L Choy, W.H Luk, and F.C Chen. Thermal conductivity of highly oriented polyethylene. *Polymer*, 19(2):155 – 162, 1978.
- [47] C. L. Choy, Y. W. Wong, G. W. Yang, and Tetsuo Kanamoto. Elastic modulus and thermal conductivity of ultradrawn polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(23):3359–3367.
- [48] Sheng Shen, Asegun Henry, Jonathan Tong, Ruiting Zheng, and Gang Chen. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities. *Nature Nanotechnology*, 5:251, Mar 2010.

- [49] Hiroyuki Fujishiro, Manabu Ikebe, Toshihiro Kashima, and Atsuhiko Yamanaka. Drawing effect on thermal properties of high-strength polyethylene fibers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(4R):1994, 1998.
- [50] S Burgess and D Greig. The low-temperature thermal conductivity of polyethylene. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(11):1637, 1975.
- [51] Atsuhiko Yamanaka, Hiroyuki Fujishiro, Toshihiro Kashima, Tooru Kitagawa, Kimiko Ema, Yoshinobu Izumi, Manabu Ikebe, and Shigehiro Nishijima. Thermal conductivity of high strength polyethylene fiber in low temperature. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(12):1495–1503.
- [52] J. C. Halpin Affdl and J. L. Kardos. The halpin-tsai equations: A review. *Polymer Engineering & Science*, 16(5):344–352.
- [53] J.C. Halpin. Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 3(4):732–734, 1969.
- [54] Lawrence E. Nielsen. The thermal and electrical conductivity of two-phase systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(1):17–20, 1974.
- [55] 目でみる結晶性高分子入門. アグネ技術センター, 2006.
- [56] Asegun Henry and Gang Chen. Anomalous heat conduction in polyethylene chains: Theory and molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 79:144305, Apr 2009.
- [57] David Hansen and Chong C. Ho. Thermal conductivity of high polymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3(2):659–670.
- [58] Asegun Henry and Gang Chen. High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 101:235502, Dec 2008.
- [59] J. J. Freeman, G. J. Morgan, and C. A. Cullen. Thermal conductivity of a single polymer chain. *Phys. Rev. B*, 35:7627–7635, May 1987.
- [60] Nina Shulumba, Olle Hellman, and Austin J. Minnich. Lattice thermal conductivity of polyethylene molecular crystals from first-principles including nuclear quantum effects. *Phys. Rev. Lett.*, 119:185901, Oct 2017.
- [61] Jin-Wu Jiang, Junhua Zhao, Kun Zhou, and Timon Rabczuk. Superior thermal conductivity and extremely high mechanical strength in polyethylene chains from ab initio calculation. *Journal of Applied Physics*, 111(12):124304, 2012.

- [62] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1979.
- [63] N.L. Vočadlo and Geoffrey D. Price. The grüneisen parameter – computer calculations via lattice dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 82(3):261 – 270, 1994.
- [64] Luc Langer, Denis Billaud, and Jean-Paul Issi. Thermal conductivity of stretched and annealed poly (p-phenylene sulfide) films. *Solid State Communications*, 126(6):353 – 357, 2003.
- [65] C L Choy and D Greig. The low-temperature thermal conductivity of a semi-crystalline polymer, polyethylene terephthalate. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(19):3121, 1975.