

審査の結果の要旨

氏名 志賀 拓磨

本論文は「フォノン気体モデルに基づいた熱電変換材料の熱伝導解析」と題し、熱電変換材料を設計する上で重要となる熱伝導解析をフォノン輸送の視点より行ったものである。熱電変換素子は熱を直接電気に変換することで、駆動部のない発電法として期待されている。従来、その低いエネルギー交換効率が問題となって来たが、近年、ナノ構造を用いて格子熱伝導率を低減するアプローチによって性能が飛躍的に向上している。結晶構造や組成の最適化による更なる性能の向上、又はより安全な元素によって構成される代替材料の開発に向けては、フォノンの輸送に関するミクロスコピックの知見が欠かせない。フォノン輸送や格子熱伝導の定量的な理論解析は、非調和原子間力定数を厳密に取り扱う必要があるため長年困難であったが、最近になって、第一原理計算に基づく手法が発展し熱電変換材料の解析も可能になって来ている。本論文では、第一原理熱伝導解析を中温・高温領域で応用が期待されている鉛テルルおよび、その環境親和型代替材料であるマグネシウムシリサイドに適用し、フォノン輸送特性の評価を行っている。また、ナノ構造化材料や合金材料などの実際の応用で重要となる複雑系への発展も示されており、論文は全 5 章よりなっている。

第 1 章は、「序論」であり、熱電変換材料研究の歴史および近年のナノ構造化に関するものを中心とした研究動向を紹介し、ミクロスコピックな視点から正確な熱伝導解析を行うことの重要性を議論するとともに、論文全体の流れを述べている。

第 2 章は、「基礎論・方法論」であり、本研究で用いられた方法論を詳細に説明している。正確な熱伝導解析のためには、結晶中の原子間相互作用を正確に求める必要がある。そのために本研究では、密度汎関数法と実空間変位法を用いて、原子間相互作用を記述する原子間力定数の計算を行っている。さらに、得られた原子間力定数をもとに、格子動力学または分子動力学計算を行うことで、第一原理に基づく正確なフォノン輸送および熱伝導の解析を実現している。格子動力学法においては、調和原子間力定数よりフォノンの分散、比熱、群速度を計算するとともに、非調和原子間力定数より 3-フォノン散乱過程における緩和時間をフェルミの黄金律より求め、フォノン気体モデルに基づいて熱伝導率を計算している。一方で、分子動力学法においては、各原子の変位と速度にフォノンの固有ベクトルを射影することで、基準振動モードのエネルギーの自己相関関数の時間減衰から、フォノン緩和時間を計算している。

第3章は、「熱電変換材料の格子熱伝導解析」であり、上述の第一原理熱伝導解析を鉛テルルおよびマグネシウムシリサイドに適用した解析結果が示されている。まず、格子動力学計算によって、それぞれの材料のフォノンの分散関係および緩和時間を計算している。特に鉛テルルに関しては実験との詳細な比較を行い、非弾性中性子散乱実験と概ね一致することを確認している。加えて、フォノン気体モデルにもとづいて計算した格子熱伝導率の温度依存性が実験値と定量的に良く一致することを示し、第一原理に基づく熱伝導解析法の有用性を証明している。さらに、各フォノンモードの格子熱伝導率への寄与を微視的に評価し、鉛テルルが先天的に低い格子熱伝導率を有する理由を、群速度の大きい縦波音響フォノンと非調和性の強い横波光学フォノンの高い散乱頻度によって説明している。また、各材料の累積熱伝導率を計算して比較することによってナノ構造効果をそれぞれ見積もるなど、ナノ構造化材料の設計指針に繋がる知見も得ている。

第4章は、「合金結晶中の熱伝導とフォノン輸送」であり、フォノン気体モデルにもとづいた合金結晶の熱伝導解析法の確立に向けた基盤研究として、分子動力学法を用いてレナードジョーンズ合金結晶のフォノン輸送解析を行っている。合金がフォノン輸送に及ぼす効果の中でも、多くの熱電変換材料において支配的とされる質量差の効果に着目し、質量差によるフォノンの散乱頻度を求めている。これに基づいて従来の摂動論的な理論モデルの妥当性と有効範囲を明らかにし、現実的な質量比や密度において従来のモデルが有効でない可能性を指摘した。これらは、合金化効果を微視的かつ定量的に表現するモデル構築に向けて重要な知見であると考えられる。

第5章は、結論であり、上記の研究結果をまとめたものである。

以上を要するに、本論文では、熱電変換材料のフォノン輸送を第一原理的に解析し、熱輸送特性を微視的かつ正確に評価した。さらに、それらの結果から平均自由行程毎の熱伝導率への寄与を考慮することで、ナノ構造による熱伝導制御への設計指針を示した。また、質量差によるフォノン散乱を分子動力学解析によって直接的に評価し、従来の摂動論モデルの妥当性と有効範囲を示した。このように、本論文は微視的な視点からの固体熱伝導の特性およびその制御性に関する新たな知見を与えており、分子熱工学の発展に寄与するものであると考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。