

巨大ゼーベック係数を示すフラーレンの回転運動と熱物性との相関性

Correlativity between the rotational motion and thermal physical properties on fullerene exhibiting giant Seebeck coefficient

○小島 広孝, 阿部 竜, 藤原 史弥, 伊藤 光洋, 橋爪 拓也, 松原 亮介, 中村 雅一

(奈良先端大物質)

○Hirotaka Kojima, Ryo Abe, Fumiya Fujiwara, Mitsuhiro Ito, Takuya Hashizume,

Ryosuke Matsubara, Masakazu Nakamura (NAIST) E-mail: kojimah@ms.naist.jp

フラーレン C_{60} は金属錯体やドーパントとの共蒸着膜において、約 1 mV/K の大きなゼーベック係数が報告されている[1,2]。ところが我々が行った高感度測定において、高純度 C_{60} で 100 mV/K を超えるさらに大きなゼーベック係数を示すことがわかってきている[3]。ほぼ完全な球体分子である C_{60} は室温の結晶状態でさえ回転運動をしており、その回転モードは 260 K 付近で相転移することが知られている。この回転運動の変化と特異な熱電効果との関連性を調べるため、分子動力学 (MD) 計算を用いて相転移前後での熱物性の評価と比較を行った。

単結晶構造 (面心立方) と微結晶構造の 2 種類の構造について、原子間力分布解析 (Force Distribution Analysis) [4]により各原子間の相互作用 F_{ij} を概算し、原子座標 r_{ij} および速度 v_i から時刻 t での各原子における局所的な熱流束 $j_{ij}(t)$ を算出した (式(1))。得られた熱流束の自己相関関数 $j_{ij}(0) \cdot j_{ij}(t)$ を計算し、Green-Kubo 公式を基にした式(2)を用いて熱伝導率 κ を算出した。

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

図 1 に各温度での熱伝導率 κ を示す。昇温に伴い、単結晶、微結晶ともに熱伝導率はほぼ単調に減少するが、微結晶構造では 280 K 付近と 340 K 付近にピークが確認できる。これらの温度域では、やはり昇温過程において回転運動の自己相関関数の減衰を表す時定数 τ がプラトーを示しており (図 2)、回転運動が散乱する際の分子同士の衝突によって局在化フォノンが隣接分子に伝播し、局地的に熱伝導度が上昇した可能性が唆される。実際に、微結晶構造では分子間の空隙に対して分子が移動する重心振動が観測できることから、断熱性を示す分子間の空隙が分子の重心振動によって局地的な熱伝導経路として機能する描像が得られた。このような経路の存在が熱流とキャリア流との相互作用に寄与していることが推察できるため、特異な熱電効果の一因を担っている可能性が指摘された。講演ではこれらの解析の詳細について発表する。

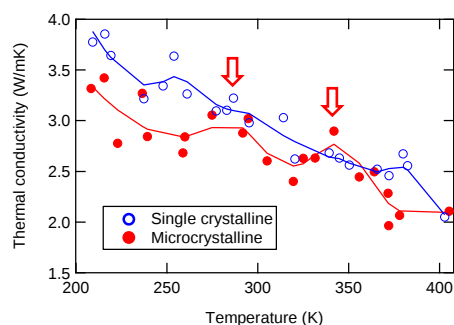


図 1. 熱伝導率の温度依存性 (昇温過程)

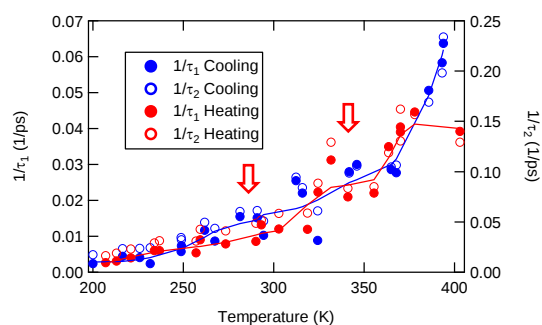


図 2. 微結晶構造の回転運動の自己相関関数

[1] T. Menke *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 093304 (2012). [2] A. Barbot *et al.*, J. Mater. Sci. **48**, 2785 (2013).

[3] 小島 広孝 他, 信学技報 **114**, 51 (2014). [4] B. I. Costescu *et al.*, BMC Biophysics **6**, 5 (2013).