

## ポリマー系における第一原理熱伝導率の評価

### Evaluation of Thermal Conductivity for Polymer Crystals : *Ab initio* Study

○内村 慶舟<sup>1</sup>、市場 友宏<sup>2</sup>、前園 涼<sup>2</sup>、本郷 研太<sup>3,4,5</sup>

(1. 北陸先端大マテ、2. 北陸先端大情報、3. 北陸先端大情報基盤、4. 物材機構、5. JST さきがけ)

○Keishu Utimula<sup>1</sup>, Tom Ichibha<sup>2</sup>, Ryo Maezono<sup>2</sup>, and Kenta Hongo<sup>3,4,5</sup>

(1.Sch. Mater. Sci., JAIST, 2.Sch. Info. Sci., JAIST, 3. RCACL, JAIST, 4.NIMS, 5.PRESTO, JST)

E-mail: mwkumk1702@icloud.com

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く、この点が実用上の課題となっている。その解決策として、ポリマー構造の秩序化が挙げられる。ポリマー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 [1]。しかしながら、ポリマー結晶の実験的生成は一般に難しく [2]、上記用途に優れたポリマー結晶の探索を妨げている。

このような状況に対しては、シミュレーションに基づくアプローチが有用であると期待される。これはモデリングの難易度や計算コスト等といった諸々の点において、結晶の方が遥かに容易に取り扱うことができるためである。熱伝導率の理論算定は、通常、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。近年、計算機の発展により、これまでの経験力場やパラメータを排除して、汎用的な熱伝導率算定方策として、第一原理非調和格子力学計算に基づく電子論的アプローチが普及しつつある。当該アプローチはこれまで半導体等の無機結晶系には適用され、1 から  $10^2 \text{ W/mK}$  という広い範囲で、実験から得られた熱伝導率を良く再現している。一方、上述した工業分野からの高い関心にもかか

わらず高分子結晶の格子熱伝導率はほとんど調べられてこなかった。

本研究では、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィドといった典型的なポリマーの熱伝導率を Phono3py[4] に実装されている緩和時間近似によって調べた。ポリエチレンについては結晶およびファイバーの熱伝導率の実験値が豊富であるが、当該手法から得られた予見はこれらに良く合い、両者の値が一桁異なる傾向を再現している (図 1)。また、ポリエチレン結晶が他のポリマー結晶に比べて高い熱伝導率をもつ特徴が非常に長いフォノン寿命に由来することを明らかにした。

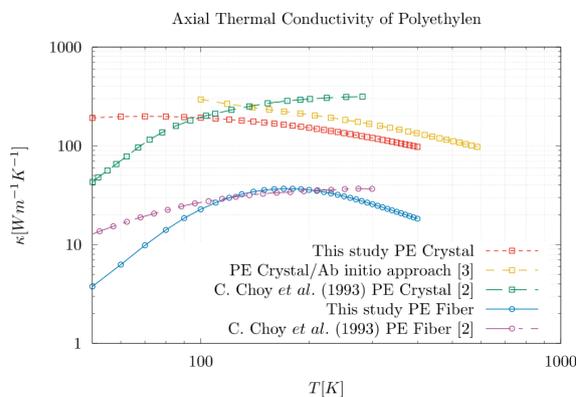


図 1: ポリエチレン結晶に対する第一原理の先行研究結果 (図中凡例の [3]) と、結晶及びファイバーの実験値 (図中凡例の [2]) との比較。実験において、結晶とファイバーの熱伝導率が 1 桁異なることは既に知られており (※及び▽シンボル)、我々の結晶及びファイバーの熱伝導率算定結果 (○及び□シンボル) はそのトレンドを見事に再現しているが、結晶の場合の熱伝導率は温度依存性が大きく予見と異なっている。一方、第一原理の先行研究とは似通った温度依存性が得られている。実験値は、ポリエチレン結晶そのものへの測定ではなく、ポリエチレンファイバーの熱伝導率から、結晶の結果を推定しており、この事が温度依存性の不一致の原因だと考えられる。

#### 引用文献

1. C.L. Choy, S. Wong, K. Yong, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 23, 1495 (1985).
2. C.L. Choy, Y. Fei, T.G. Xi, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 31, 365 (1993).
3. N. Shulumba, O. Hellman, A. J. Minnich, Phys. Rev. Lett. 119, 185901 (2017).
4. Atsushi Togo, Laurent Chaput, and Isao Tanaka, Phys. Rev. B, 91, 094306 (2015).