

分子動力学法による  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  系化合物の格子振動解析

○伊端 優祐、澤口 直哉、関根 ちひろ、河内 邦夫、佐々木 眞

室蘭工業大学大学院 工学研究科(〒050-8585 室蘭市水元町 27 番 1 号)

【諸言】希土類元素を充填した充填型スキテルダイト化合物は、充填元素の特異な振動が熱伝導率を低下させ、熱電変換材料としての性能が向上すると考えられている<sup>1)</sup>。スキテルダイト化合物のひとつである  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  の無次元性能指数  $ZT$  は約 1.2 (800 K) と報告されている<sup>2)</sup>。本研究では分子動力学(MD)法を用いて  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  の格子振動を解析した。

【方法】MD 計算は  $NPT$  アンサンブルで行った。原子間相互作用には以下に示した Morse ポテンシャル関数を用い、粒子数を 7344、圧力を 0.1 MPa、温度 300 K とし、50000 ステップの計算を行った。計算プログラムは MXDORTO<sup>3)</sup> を使用した。原子の速度自己相関関数をフーリエ変換して得られるパワースペクトルを用い、格子振動解析を行った。

$$U_{ij}(r_{ij}) = D_{ij}[-2\beta_{ij}(r_{ij}-r_{ij}^*)] - 2\exp[-\beta_{ij}(r_{ij}-r_{ij}^*)]$$

【結果、考察】MD 計算より算出した  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  のパワースペクトルを Fig. 1 に示す。Sb と Fe のピークが広い波数域に分散しているのに対し、Ce は  $100 \text{ cm}^{-1}$  以下に単独の強度の強いピークを示した。これより、充填元素が特異的な振動を有していることが示唆された。また、比較のために  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  についても同様の計算を行うと Yb のピークは Ce よりも振動数の高い  $250 \text{ cm}^{-1}$  付近に表れた。Yb より原子量の小さい Ce のピークが Yb のピークよりも低振動数側に表れたのは、原子半径の違いによると考えられ、Sb が形成する二十面体構造中では、Yb と比べて原子半径の小さい Ce の方が特異な振動をし易いと考えられる。

【結言】MD 法により、文献<sup>1)</sup>で述べられているように充填元素の格子振動とは異なる特異的な振動を視覚的に確認できた。これは、充填元素の振動が熱伝導率低減の要因となっている可能性を示唆していると考えられる。また、充填元素の違いによるスペクトルの相違も確認された。Sb 及び Fe のスペクトルは充填元素の違いによる影響は小さく、充填元素の違いが熱伝導率に寄与していることを示唆していると考えられる。

## 【参考文献】

- 1) 寺崎一郎, 「進化する熱電材料」, あたりあ, 43 (2004) pp 411-417.
- 2) (社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会[編], [熱電変換材料], 日刊工業新聞社 (2005).
- 3) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry program Exchange*, #29.

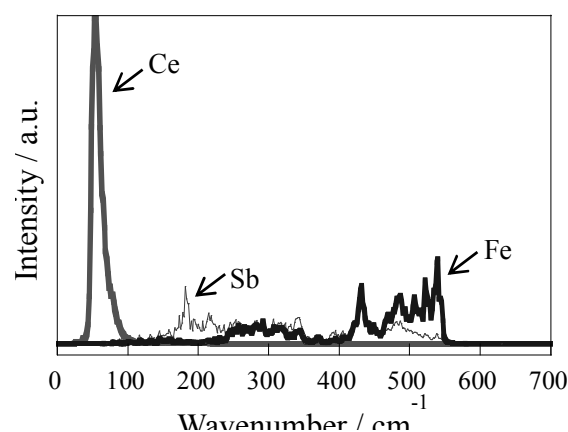


Fig. 1. Power spectra of each element in  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  at 300 K.