

分子動力学法および量子化学計算による  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  の振動解析

○中村 法仁、澤口 直哉、佐々木 眞

室蘭工業大学大学院 工学研究科 機械創造工学系専攻(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号)

【目的】 カゴ状構造をもつ充填型スクッテルダイト化合物は、充填された希土類元素が格子から独立的に振動し、それによって熱伝導率が低下すると考えられており、熱電変換材料の候補として注目されている<sup>1)</sup>。また、Yb系スクッテルダイト化合物で、熱電変換の性能の目安である無次元性能指数が高いものが報告されている<sup>2)</sup>。中でも、 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ は充填型スクッテルダイト化合物におけるレアアース欠陥と強磁性の関係の証明に用いられる<sup>3)</sup>など現在注目されている組成であるが、原子の運動の解析は未だ不十分である。そこで本研究では充填型スクッテルダイト化合物の組成の一つである $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ について分子動力学(MD)シミュレーションおよび量子化学計算を行い、振動解析を試みた。

【実験方法】 計算ソフトウェアにMXDORTO<sup>4)</sup>(MD)、CASTEPを用いた。MXDORTOでは二体間相互作用は(i)式のMorse関数で与えた。 $NPT$ アンサンブルを適用し、三次元周期境界条件を使用した。粒子数( $N$ ) 7344、圧力( $P$ ) 0.1 MPa、温度( $T$ ) 300 ~ 900 K、ステップ数 50000、刻み時間 0.5 fsの計算を行った。(i)式中の原子間パラメータは試行錯誤的に決定した。充填元素の充填率を変更して、充填率が振動挙動に与える影響を調査した。また、CASTEPにおいては、汎関数にGGA PW91を使用し、結晶の再現性向上および振動解析を目標として他の条件を調整した。

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

【結果と考察】 Ybの充填率 $x$ を0.1~1.0の範囲で、0.1刻みに変更した結果、0.4~1.0においては結晶構造の再現を確認し、格子定数の計算値も文献値<sup>5)</sup>と1%未満の差で一致させることができた。しかし、 $x \leq 0.3$ の組成に関しては、結晶構造を再現するには至らなかった。これは、 $x \leq 0.3$ の充填率では非充填型スクッテルダイト化合物に近くなり、各パラメータの値が結晶構造の再現に適さなくなったことが原因として考えられる。Fig. 1に文献<sup>6)</sup>におけるラマンスペクトル(a)と、昨年度発表した $x = 1.0$ (b)、新たに算出した $x = 0.4$ (c)のパワースペクトルの比較を示す。結晶構造を維持する最小の充填率 $x = 0.4$ (b)の場合、ラマンスペクトル(a)における $170 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークを良好に再現できたが $120 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは再現できなかった。量子化学計算ではprimitive cellを使用したモデルでフォノン状態密度を算出した。 $400 \text{ cm}^{-1}$ 付近に極大ピーク、 $0 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 付近に多数のピークが現れ、ラマンスペクトル(a)の二つのピークの再現には至らなかったため、計算条件を検討中である。

## 【参考文献】

- 1) 木方 邦宏, 他, 室工大紀要, **54**, (2004), 109-117.
- 2) 古河機械, 「熱エネルギーを電気に変換する高性能熱電変換材料を開発」  
[http://www.furukawakk.co.jp/info/2008/080820\\_release.html](http://www.furukawakk.co.jp/info/2008/080820_release.html)
- 3) H. Yamaoka, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **107**, (2011), 177203.
- 4) K. Kawamura, MXDORTO, *JAPAN Chemistry Program Exchange*, #29.
- 5) W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, et al., *Phys. Rev. B*, **72**, (2005), 020402(R).
- 6) N. Ogita, et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, (2007), 948-950.

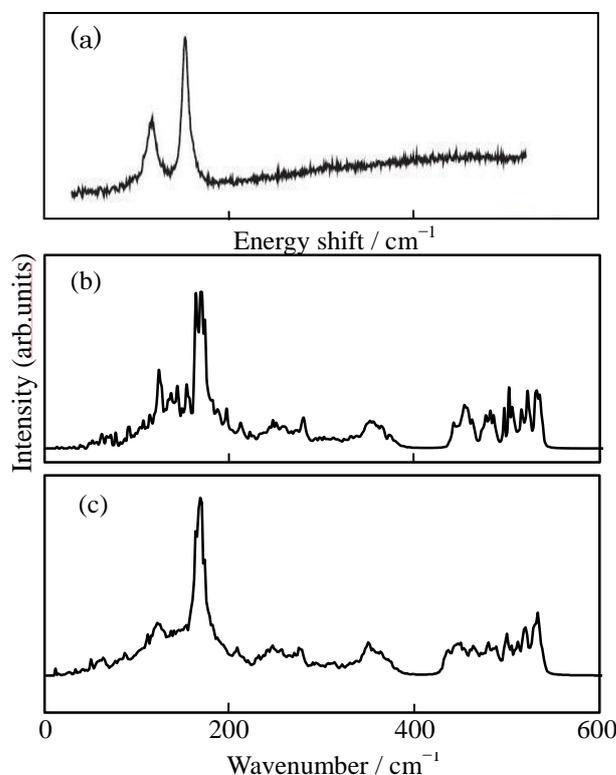


Fig.1. Measured Raman scattering spectrum<sup>6)</sup> (a) and power spectra of  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  of  $x = 1.0$  (b) and 0.4(c).