

## 審査の結果の要旨

氏名 畑 智 行

本論文は『Theoretical Control of Thermal Properties Based on Nanostructure Design (ナノ構造設計に基づく熱物性の理論的制御)』と題し、全7章からなる。材料の熱物性制御は電子デバイスの安定的かつ効率的な運用において不可欠である。特に微細構造を利用した熱伝導特性の制御が重要視されており、構造依存性に対する基礎研究が続けられている。中でも非平衡環境下での熱伝導計算は、任意の構造に対し熱物性を解析する手法であり、それを用いた材料探索が制御指針の提示につながると期待されている。本論文では、この非平衡熱物性解析を、低次元の単純な構造から複合構造へと段階的に適用していくことで、微細構造に基づく熱伝導制御機構について研究が行われている。その結果、熱物性に対して可制御性の高い材料の候補として、有機無機複合構造が有力であることを明らかにするとともに、その物性予測と制御を可能とする理論的な方法論を提示している。

第1章は序論であり、リーク電流や局所電圧に起因する電子デバイス内での発熱問題に触れ、その解決に向けた材料の熱物性制御に対する取り組みについて概説している。既存の制御指針が抱える問題を解決するためには、人工的な構造や特定の材料系に制限されない、汎用的な熱伝導制御機構の発見が重要であることを説明している。また、制御機構の発見には熱物性に影響を与える構造因子の特定が必要であり、理論計算に基づいた探索が有効であることにも言及している。

第2章では、固体中の熱物性を記述する上で基礎となる、基準振動やフォノン概念を導入している。また、本論文で用いている熱物性解析の理論的手法として、非平衡 Green 関数法 (NEGF)、及び非平衡分子動力学法 (NEMD) について説明している。この際、両者の精度や適用範囲についても議論している。

第3、4章では、カーボンナノチューブを対象に、熱物性の構造依存性をカイラリティと積層構造に注目して議論している。カイラリティの異なる単層カ

一ボンナノチューブ、及び二層カーボンナノチューブを用いた NEGF 計算の結果、熱伝導度の温度変化において、カイラリティ依存性と積層構造依存性を確認している。また振動状態密度や透過係数に基づく考察を行うことで、両依存性の原因となるフォノンのエネルギー領域を特定している。中でも積層構造依存性に関しては、振動の連成を考慮したモデル化により、定量的に評価、予想できることを明らかにしている。このモデルは、複合構造の熱物性に対して一般的な理解を与えるものであり、可制御性の高い材料候補として重量差のある複合系が適するという、重要な指針を示している。

第5、6章では、重量差のある複合系という要件を満たす材料として有機無機複合系に注目し、中でも有機無機ペロブスカイト構造を対象に研究を行っている。特に  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  は実験的に極めて低い熱伝導率を持つことが報告されており、効率的な熱伝導抑制機構を有することが期待できる。複合構造における有機分子の運動を再現するため、古典的な NEMD 計算による熱物性解析を行うとともに、その際に必要となる古典力場の開発手法についても併せて提案している。開発した力場を用いた計算結果は先行研究における実験値をよく再現したため、提案した力場開発手法が、続く有機無機複合構造の熱物性研究に有効であることが示されている。この系における熱伝導特性の抑制機構を考察する際、有機分子の振動自由度を調整したモデルを用意し、それらの熱伝導率と比較を行うことで、有機分子の回転運動により熱伝導が抑制される機構を明らかにしている。発見した機構は、有機分子の振動自由度や有機無機相互作用強度を調整することで、複合構造の熱物性を制御しうることを示している。これは、有機無機ペロブスカイトの高い設計自由度により達成が期待されるものであり、その検証を  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  について行っている。振動の状態密度や時間スケールを計算することで、アニオンの選択により熱物性が調整できることを明らかにしたほか、より幅広い制御へ向けた類似構造に対する力場拡張手法の提案も行っている。

第7章は総括であり、本論文の結果をまとめ、熱物性の制御域を拡大していくための更なる展望を述べている。

以上のように本論文は、非平衡熱物性解析と力場開発に基づく材料探索から、熱伝導に影響を与える構造因子を特定し、熱物性に対して可制御性の高い材料設計に向けた指針を提示した。本論文で得られた理論的知見は、材料設計の理論化学、及び化学システム工学に大きく貢献する。

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。