

修士論文

グラフェンにおけるフォノンの非調和性と熱伝導

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

水野 将志

平成 26 年

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導いただきました齋藤理一郎教授（東北大学大学院 理学研究科）に心より感謝申し上げます。Vinod K. Tewary 博士 (National Institute of Standards and Technology) には、経験的ポテンシャルの詳細についてご教授いただきましたことを感謝いたします。研究室のスタッフ・学生の皆様には、物理に関して議論していただいただけでなく、学生生活の中で分からない点など、多くのことを教えていただきました。秘書の若生洋子様、佐藤真理様、隅野節子様には、事務手続きをはじめ、日常の様々な場面でお世話になりました。最後に、常に私を支えてくださっている家族、友人、サークルの皆様に感謝いたします。

水野 将志

目次

謝辞	2
第1章 研究背景	5
1.1 目的	6
1.2 電子と格子の熱伝導率	7
1.3 フォノン散乱と熱伝導率	8
1.4 第一原理計算によるフォノンの寿命	10
1.5 熱膨張率	11
1.6 本論文の構成	12
第2章 グラフェンの物性とフォノン	13
2.1 グラフェンの結晶構造	13
2.2 フォノンの分散関係	14
2.3 比熱	16
2.3.1 格子比熱	16
2.3.2 電子比熱	17
2.4 非調和項の性質	18
2.5 経験的な原子間ポテンシャル	19
2.6 Force constant model	20
第3章 非調和項によるフォノンの散乱	22
3.1 非調和結晶格子のハミルトニアン	22
3.2 Force constant model との対応	22
3.3 非調和パラメータの導入	24
3.4 ダイナミカルマトリクス	26
3.4.1 固有値の性質	27
3.4.2 固有ベクトルによる振動モードの判別	28
3.5 固有モードによるハミルトニアンの表現	30
3.6 非調和項によるフォノンの散乱	34
3.6.1 フォノンの散乱確率と緩和時間	36

3.6.2	緩和時間近似	37
3.6.3	単一モード緩和時間近似	38
3.7	数値計算における取り扱い	39
3.7.1	ブリルアンゾーンのメッシュ分割	39
3.7.2	線形近似による群速度の計算	41
3.7.3	線幅に見られる発散について	43
3.7.4	非調和項による散乱の選択則	43
3.8	線幅のフィッティングによる非調和パラメータの決定	44
3.8.1	最小二乗法	44
3.8.2	Gauss-Newton 法	45
第 4 章	格子の熱伝導率	47
4.1	フォノンのボルツマン方程式	47
4.2	拡散的な熱伝導率	48
4.3	同位体不純物による散乱	50
4.4	弾道的な熱伝導率	52
第 5 章	結果	54
5.1	非調和パラメータの決定と拡散的な熱伝導率	54
5.2	熱伝導率のモード依存性	63
5.3	低温での熱伝導率	66
第 6 章	まとめ	70
6.1	結論	70
6.2	今後の課題	71
付録		72
A	衝突演算子の計算の詳細	72
A.1	非調和散乱の衝突演算子 (3.81) の導出	72
A.2	同位体不純物散乱の衝突演算子 (4.25) の導出	74
B	個々の非調和パラメータによる線幅	75
C	古典的 1 次元鎖の非調和振動	79
C.1	エネルギーの分配に関する再帰現象	84
D	プログラム	85
発表実績		95

第 1 章 研究背景

低次元の炭素同素体であるナノカーボン（フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン、図 1.1）は、発見以来多くの研究者や企業の関心を集めている。特にグラフェンは、非常に高い電子移動度、熱伝導率、機械的強度など、広範な物性において優れた特徴を持つことから、様々な分野での応用が期待されている^[1]。本研究では、このうち熱伝導率に注目する。熱伝導率は物質がいかに熱をよく伝えるかを表す量である。（空中に吊り下げられた）グラフェンの熱伝導率は常温で最大 3,000 から 5,000 W/mK 程度であり、一般的な金属の中でも高い熱伝導率を持つ純銅の 400 W/mK と比較して、約 10 倍もの大きさを有している^[2]。通常、固体における熱伝導の担い手は電子およびフォノンであり、重い原子で構成される一般的な金属においては、電子が主な熱のキャリアである。一方、グラフェンにおいてはフォノンが熱伝導の大半を担う。その理由の一つには炭素原子で構成される格子が非常に軽いことが挙げられるが、他にも 1.2 節以下に示すように様々な理由がある。1.2 節で電子と格子の熱伝導率の比較を行う。また、基板上に固定されたグラフェンの場合、熱伝導率は 600 W/mK 程度に低下することも知られている^[2]。この理由についても 1.4 節で述べる。

このような特長を活かした、熱に関連するグラフェンの応用例を 2 つ挙げる。1 つはヒートシンクである。ヒートシンクは電子回路の電流が集中する箇所で発生するジュール熱を拡散して逃し、半導体を保護するものである。グラフェンはその高い電子移動度からエレクトロニクス分野への応用も期待されているが、グラフェンを用いて電子回路を作製すれば、回路自体にも熱を拡散させる働きを持たせることができると考えられる。2 つ目は、熱電変換素子である。熱電変換素子は、熱電効果を利用して温度勾配を電圧に変換するデバイスである。熱電効果は、温度勾配の存在下で電子が熱拡散によって移動することで、デバイス内に電位勾配が生じる現象である。熱電変換素子においてはフォノンではなく電子が熱を運ぶことで高い効果が得られるため、格子の熱伝導率を抑えるほど性能が向上する。高性能で低コストの素子が実現すれば、例えば自動車のエンジンなどで発生する排熱を電圧として再利用できる。

格子の熱伝導率がどのような因子によって決まっているか、あるいは熱伝導においてどのようなフォノンが重要であるかを知ることが、これらの応用に向けて不可欠である。

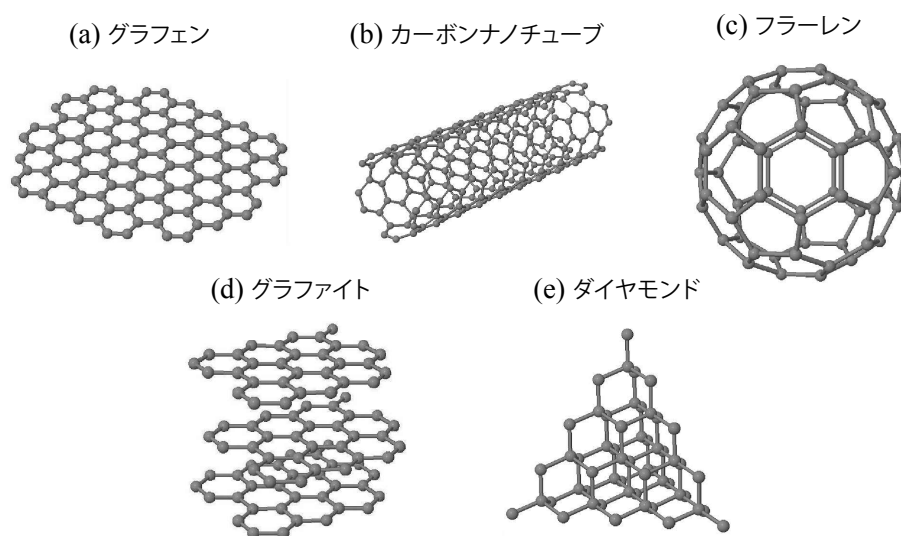


図 1.1: 炭素の同素体 (a) グラフェンは 2 次元の原子層物質で、炭素原子は sp^2 混成軌道により共有結合している (b) カーボンナノチューブおよび (c) フラーレンはグラフェンを幾何学的に丸めたもので、炭素原子はやはり sp^2 で共有結合している。(d) グラファイトはグラフェンを積層した構造で、層間は弱いファンデルワールス力により結合している。グラファイトをスコッチテープで挟んで広げると層が簡単に剥離し、これを繰り返すと最後に単層のグラフェンを得ることができる。(e) ダイヤモンドは炭素原子が sp^3 混成軌道で 3 次元的に結合していて、天然で最も硬い物質として知られる。

1.1 目的

本研究の目的は、グラフェンの格子ポテンシャルの非調和項と、熱伝導率の関係について調べることである。

格子の熱伝導率はフォノンの熱の運びやすさであるため、フォノンの平均自由行程 (MFP) に依存する。フォノンは調和的な (二次形式で表せる) 格子ポテンシャルの下で生じる格子振動の固有状態であるが、現実の結晶の格子ポテンシャルには、非調和項とよばれる 3 次位上の高次の項が必ず存在する。この非調和項によってフォノンが散乱されることにより、フォノンの寿命や平均自由行程は有限になる。非調和項の大きさが、格子の熱伝導率を決定づける最も基本的な要因の一つとなっている。

非調和項の大きさは、一般に第一原理計算^[3]や経験的ポテンシャル^[4, 5]に基づいて決定できるが、これまでのグラフェンの非調和項に関する研究では、その値が明確な形で示されたものはなかった。また、第一原理計算ではポテンシャルは非常に複雑になるため、非調和項のどのような因子が熱伝導率とどう関係しているかなど、基本的な背景を理解

することは容易ではなかった。また、これまでに提案されている経験的ポテンシャル^[4, 5]は、フォノンの分散関係を十分に再現できていないか、原子の僅かな変位で不安定になるため高次の項を取り出す目的には適さないなど、非調和項や熱伝導の計算に用いるには何らかの問題があった (2.5 節参照)。そこで本研究では、グラフェンの調和的な格子ポテンシャルである force constant model に 3 次の非調和項を加えたポテンシャルを導入し、非調和項と熱伝導率の関係を調べた。force constant model の調和パラメータはすでに実験に基づいてよく最適化されている^[20]。非調和項の大きさは第一原理計算の結果や、実験による熱伝導率を再現するように決定した。

また、低温などフォノンの MFP がグラフェンのサンプルサイズ L より十分大きいとき、フォノンが散乱されずに熱を運ぶ弾道的な熱伝導が起こる。拡散的な熱伝導では熱伝導率の大きさが MFP に比例する代わりに、弾道的な熱伝導率は L に比例する。K. Saito らは、格子と電子の弾道的な熱伝導率の温度依存性を計算した^[6]。ある温度領域では、一部のフォノンが散乱的に熱を運び、他のフォノンは弾道的に熱を運ぶと考えられる。グラフェンにおいて常温以下での熱伝導率の温度依存性に関しては、これまでのところ実験、理論ともにあまり明らかにされていない。本研究では、散乱のある拡散的な熱伝導と、弾道的な熱伝導が温度やサンプルサイズによってどのように交代するか調べた。

1.2 電子と格子の熱伝導率

熱伝導率 (W/mK) は電子またはフォノンの群速度 (m/s)、平均自由行程 (m)、体積あたりの比熱 ($\text{J/m}^3\text{K}$) の積を足し上げたものである (式 (4.14))。比熱はキャリアのエネルギーと占有数に関わる量である。この詳細は第 4 章で示す。グラフェンは軽量の炭素原子から出来ているため、音響フォノンは 10 km/s 程度の大きな群速度を持つ。また層状物質の特徴として、フォノンの占有数が発散する低い振動数に、音響面外振動モード (ZA) が存在するため、これらが多くの熱を運ぶことができる。一方、電子の場合は、熱を運ぶのはフェルミ面付近の電子である。グラフェンのフェルミ速度 (フェルミ面付近での群速度) は約 $1,000\text{ km/s}$ と、フォノンの群速度より 100 倍程度大きい一方、電子比熱は格子比熱の 3,000 分の 1 程度に留まる。これはフェルミ面付近の電子の状態数が少ないためである。よってグラフェンでは、電子とフォノンがともに弾道的に熱を運ぶ場合においては、全体の熱伝導率はフォノンの寄与が電子の 30 倍程度になる。

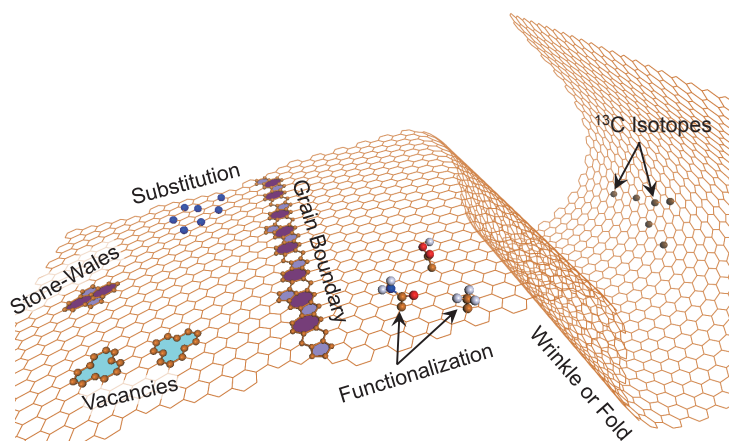


図 1.2: 非調和項以外のフォノンの散乱の要因 [7]

1.3 フォノン散乱と熱伝導率

格子ポテンシャルの非調和項は欠陥の全く無い結晶であっても必ず存在するが、現実の結晶にはその他にもフォノンを散乱する様々な要因が存在する。図 1.2 には、現実のグラフェンにおけるフォノンの散乱の要因が挙げられている。すなわち、同位体不純物 (天然比 : 98.9% ^{12}C 、1.1% ^{13}C) や窒素原子などによる置換、原子の欠如 (点欠陥)、Stone-Wales 欠陥、官能基の付加、結晶粒界、グラフェンシートのしわなどである。E. Pop らは、様々な散乱要因の熱伝導率に対する影響を表 1.1 のようにまとめた [7]。これらは、分子動力学法や第一原理計算を用いてこれまでに様々な研究者が行った研究の結果をまとめたものである。これらの情報より、グラフェンの格子の熱伝導率がいずれの要因に対しても敏感に変化することが分かる。

熱伝導率 K (W/m K) は物質に加えられる温度勾配 ∇T (K/m) と、温度勾配により発生する熱流束 Q (W/m²) から、 $Q = -K\nabla T$ のように定義される (フーリエの法則)。熱伝導率が大きければ、僅かな温度勾配によって短時間に大きな熱量が運ばれる、すなわち熱がよく伝わる。

S. Chen らは、2012 年、同位体不純物を含むグラフェンの熱伝導率の温度依存性を測定した [8]。グラフェンは化学蒸着法 (CVD) により銅ホイル上で単結晶化されたもので、粒界の間隔が 200 μm ほどの、大面積で高品質なサンプルとされる。結晶の成長に合わせて、蒸着させるメタンガス $^{12}\text{CH}_4$ および $^{13}\text{CH}_4$ の混合率を変えることで、完成したサンプルは数種類の同位体比の領域を含んでいる。サンプルはホイルから剥がされた後、直径 2.8 μm の穴が並んだ金メッキ窒化珪素の膜の上に移された。窒化珪素膜は強い張力が掛からないようシリコンの枠で固定されている。熱伝導率の測定は膜の穴の中心において、

表 1.1: 様々な散乱因子による熱伝導率の低下 [7]

散乱因子	因子がないときの熱伝導率 (W / m K)	因子を入れた場合の熱伝導率の低下
¹³ C 原子による置換 (25-75%)	~630 - 1000	~70% (50% ¹³ C において)
N 原子による置換 (3%)	3000	70%
湾曲 (0° - 350°)	3000	25% (350° の湾曲において)
原子の欠如 (8.25%)	2900	~99.9%
原子の欠如 (4%)	N/A	~95%
Stone-Wales 欠陥 (2.3%)	N/A	~85%
結晶粒界 (22% の傾き)	2650	~20% (5.5% の傾きにおいて)
結晶粒界 (28% の傾き)	~1500	~45%

光学的に行われた。サンプルにレーザー光を当てて加熱するとともに、レーザー光の吸収率およびサンプルの温度変化が同時に測定された。グラフェンに与えられた熱量はレーザー光の吸収率から求め、また温度変化はラマンスペクトルの G バンドの、熱膨張に伴う位置の変化から、予め測定された校正曲線を基に求められた。熱流束および温度勾配はそれぞれ、グラフェン面内および空気中への熱の拡散と、室温とサンプルの温度差から計算され、熱伝導率が決定された。

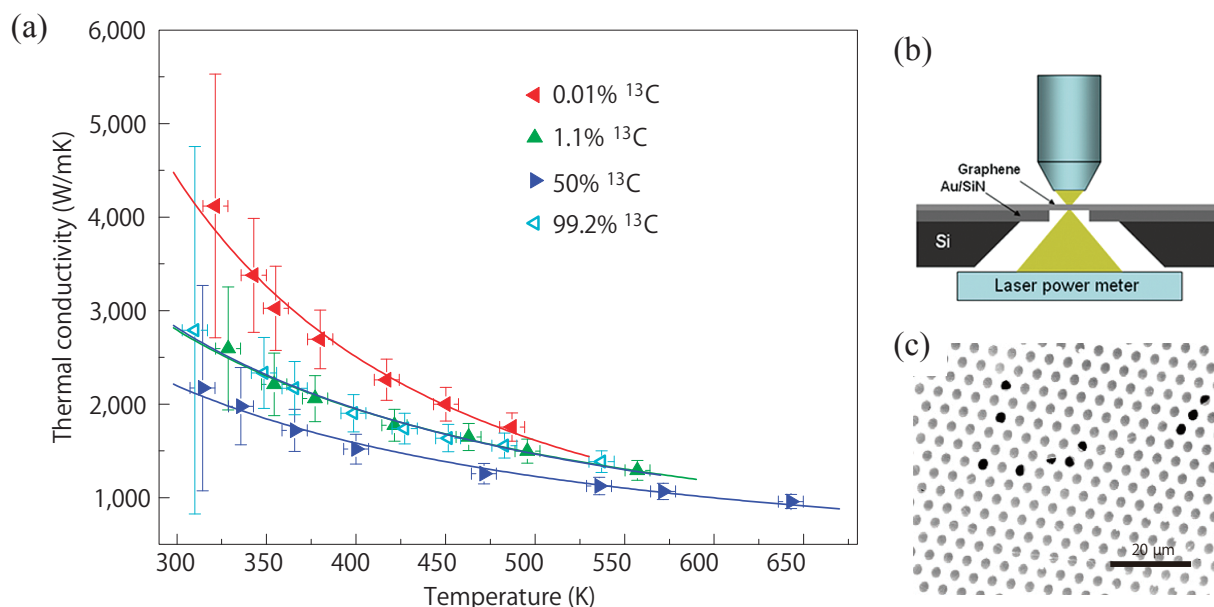


図 1.3: (a) S. Chen らによって測定されたグラフェンの熱伝導率 [8] (b) レーザー光による熱伝導率の測定 [9] (c) SiN 膜上のグラフェンの SEM 画像、丸い部分が SiN 膜に空けられた穴 (直径 2.8 μm)、グレーの部分が ¹²C、黒い部分が ¹³C [8]

図 1.3 は、 ^{13}C の存在比が 0.01%、1.1%、50%、99.2% のグラフェンサンプルでの熱伝導率の温度依存性である。室温以上の温度領域において、熱伝導率は温度とともに低下している。また、熱伝導率は同位体不純物 (^{13}C) の最も少ない 0.01% のサンプルで最も大きい。自然比 1.1% ^{13}C のサンプルと、双対的な 99.2% ^{13}C (0.8% ^{12}C) のサンプルではほぼ等しい値になり、最もランダムな 50% ^{13}C のサンプルで最小になる。

1.4 第一原理計算によるフォノンの寿命

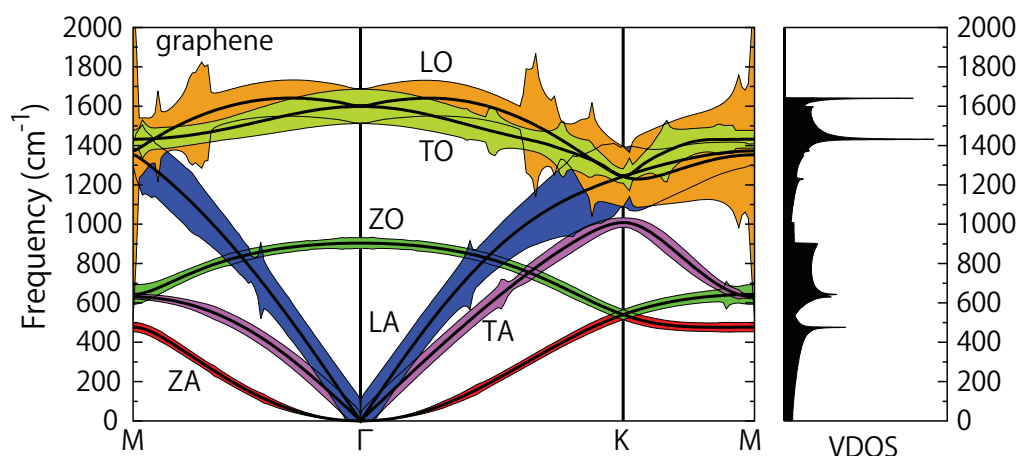


図 1.4: L. Paulatto らによるグラフェンの分散関係および線幅。線幅は 100 倍に拡大して表示されている [3]。右は振動モードの状態密度 (2.2 節参照)

2013 年、L. Paulatto らは第一原理計算によってグラフェンのフォノンの分散関係と線幅を計算した [3]。線幅は非調和散乱によるフォノンの寿命の逆数であり、分散関係の曲線上に色付きの広がりとして示されている (図 1.5)。また、計算されたフォノンの平均自由行程に基づいて熱伝導率の温度依存性も計算している (図 1.6)。熱伝導率の計算には第 4 章で我々が示すものと同じ表式が用いられている。特徴的な点は、ZA フォノンの寄与が常に最も大きい。つまり面外振動が熱の大半を運んでいる点である。本章冒頭で述べた、基板上に固定されたグラフェンで熱伝導率が低下するという現象は、面外振動が基板との相互作用で抑えられるためであることを示唆している。

図 1.3: fig/sChenThermCond.pdf

図 1.4: fig/lPaulDispersion.pdf

図 1.5: fig/lPaulThermalCond.pdf

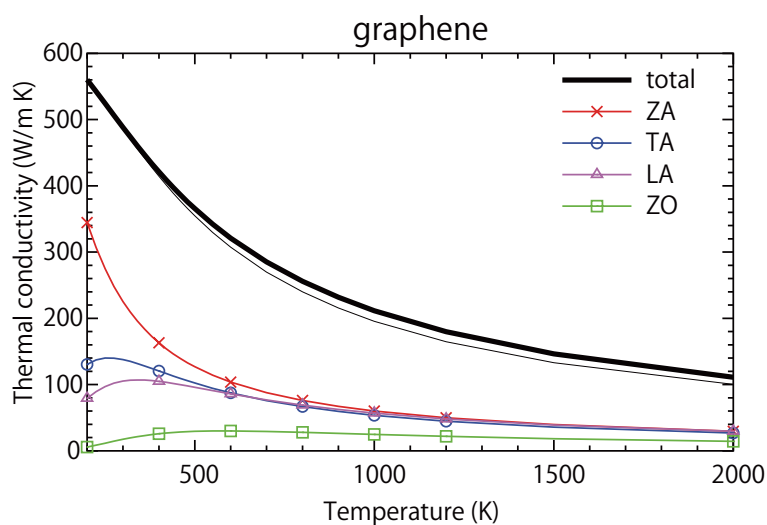


図 1.5: 熱伝導率の温度依存性と、主なフォノンモードの寄与 細い実線はプロットに示されている ZA、TA、LA、ZO 分岐の寄与の合計、太い実線は TA、TO 分岐の寄与も加えた合計 [3]

1.5 熱膨張率

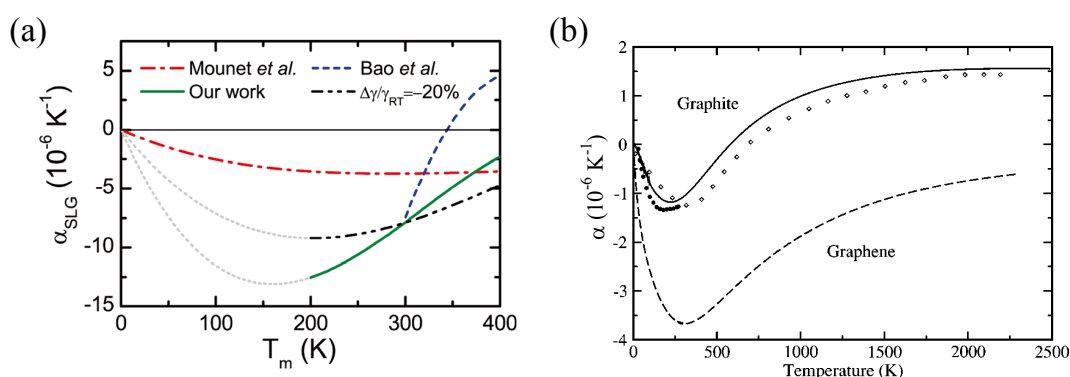


図 1.6: (a) 実線：D. Yoon らによって測定されたグラフェンの線熱膨張係数 [10]、一点鎖線：N. Mounet らによる第一原理計算の結果 (b) N. Mounet らが第一原理計算によって計算した線熱膨張係数 [11]、0 K から 2500 K までの広い温度領域での熱収縮を示唆している

本研究では深く立ち入っていないが、非調和項に起因する重要な物性の一つに、熱膨張がある [12]。グラフェンは負の熱膨張率（熱収縮）を持つことが知られている [11, 10]。熱膨張率は、圧力一定のもと温度 T が上昇したとき物質の体積の 1 成分 L がどれだけ増加するかを表す線熱膨張係数 α で表されることが多い。

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)_P. \quad (1.1)$$

図 1.6 は D. Yoon らによって行われた実験と、N. Mounet らによって行われた第一原理計算によって得られた線熱膨張係数である。実験では、グラファイトから剥離されたグラフェンを SiO_2 乗せ、熱伝導率の測定の場合のようにラマン分光を用いて熱膨張が測定された。グラフェンでは $\alpha < 0$ であり、温度が増加すると面積が減少する熱収縮があることが分かる。Mounet らによると、熱収縮の原因は有限温度での面外振動によってグラフェンの平面が波打ち、見かけ上の面積が減少するためであるとされる。

1.6 本論文の構成

本論文では、非調和項によるどのような散乱過程が熱伝導率と関係が深いのか、および散乱的な熱伝導と弾道的な熱伝導の双方を考慮したとき、低温での熱伝導率が温度やサンプルサイズにどのように依存するかを新たに明らかにする。2 章においてグラフェンのフォノンに関わる基礎的な性質（分散関係、状態密度、比熱）を示し、それらを計算するための force constant model を説明する。3 章において force constant model に非調和項を取り入れるための cubic force constant パラメータを導入し、単一モード緩和時間近似とよばれる近似法を用いてフォノンの寿命を計算する方法を示す。また、フィッティングの手法や、数値計算の詳細についても説明する。4 章において格子の熱伝導率の計算方法と、同位体によるフォノンの散乱に関して説明する。5 章で得られた結果を示し、それに基づき非調和項と熱伝導率の関係などについて議論を行い、6 章でそれらをまとめる。

第2章 グラフェンの物性とフォノン

本章では、グラフェンのフォノンに関連する物性を理解するために必要な基礎的概念について説明する。

2.1 グラフェンの結晶構造

グラフェンは炭素原子のみからなる平面状の原子層物質で、正六角形のタイルの頂点に炭素原子を配した形の結晶構造を持つ。隣接するすべての炭素原子は sp^2 混成軌道による強い共有結合で結ばれている。グラフェンは単位格子あたり 2 つの炭素原子を含み、並進対称操作でお互いに結ばれた等価なそれぞれの副格子を A 原子、B 原子のように呼び区別する。結晶格子の基本格子ベクトルは次のように定義できる。

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right). \quad (2.1)$$

ここで、 $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2.461 \text{ \AA}$ はグラフェンの格子定数で、最近接の炭素原子間の距離は $a_{CC} = a/\sqrt{3} = 1.42 \text{ \AA}$ 、単位格子の面積は $\Omega = \sqrt{3}a^2/2 = 5.2 \text{ \AA}^2$ である。また、逆格子ベクトルは $b = 2\pi/a$ として次のように定義できる。

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{b}{\sqrt{3}}, b \right), \mathbf{b}_2 = \left(\frac{b}{\sqrt{3}}, -b \right). \quad (2.2)$$

(2.1) と (2.2) より、

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.3)$$

を示すことができる。 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ $\delta_{ij} = 1 (i = j)$, $0 (i \neq j)$ である。逆格子ベクトルの大きさは、 $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 2b/\sqrt{3}$ で与えられる。図 2.1 に第 1 ブリルアンゾーンを示す。波数空間における対称性の高い 3 種類の点、 Γ 点、M 点、および K 点の 1 つは次のように与えられる。

$$\Gamma = (0, 0), \mathbf{M} = \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2}, \mathbf{K} = \frac{2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{3}. \quad (2.4)$$

それぞれの間の距離は次の通り。

$$|\Gamma\mathbf{M}| = \frac{b}{\sqrt{3}}, |\Gamma\mathbf{K}| = \frac{2}{3}b, |\mathbf{K}\mathbf{M}| = \frac{b}{3}. \quad (2.5)$$

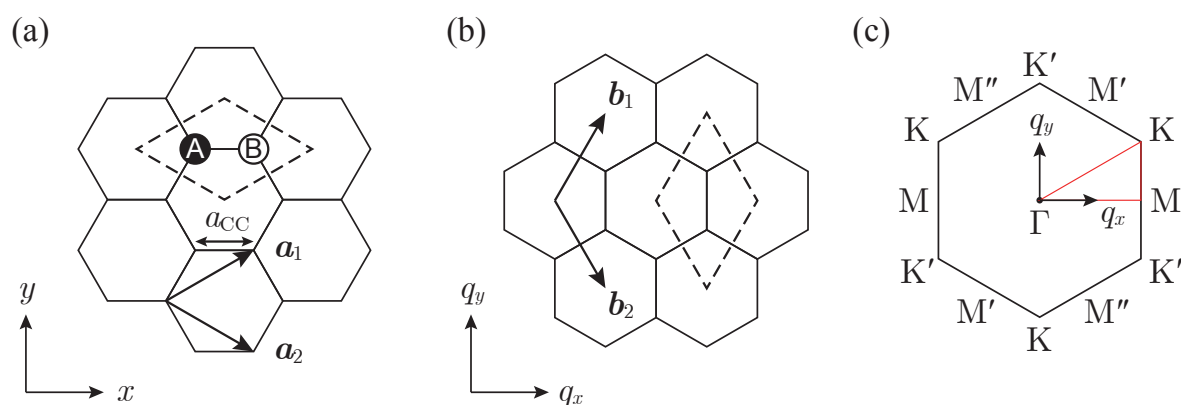


図 2.1: (a) グラフェンの結晶格子。破線は単位格子を表す。(b) グラフェンの逆格子。破線で囲まれた菱型の領域または六角形が第 1 ブリルアンゾーンを表す。六角形のブリルアンゾーンは Γ 点が中央に、K 点が頂点上に来るように菱型の領域を変形したものである。(c) グラフェンの第 1 ブリルアンゾーン。K 点および M 点はそれぞれ等価な波数を持つものをプライム (') の数によって区別して表現している。三角形はフォノンの分散関係を示す際に水平軸に取る波数である。

2.2 フォノンの分散関係

図 2.2 にグラフェンにおけるフォノンの分散関係と振動モードの状態密度を示す。

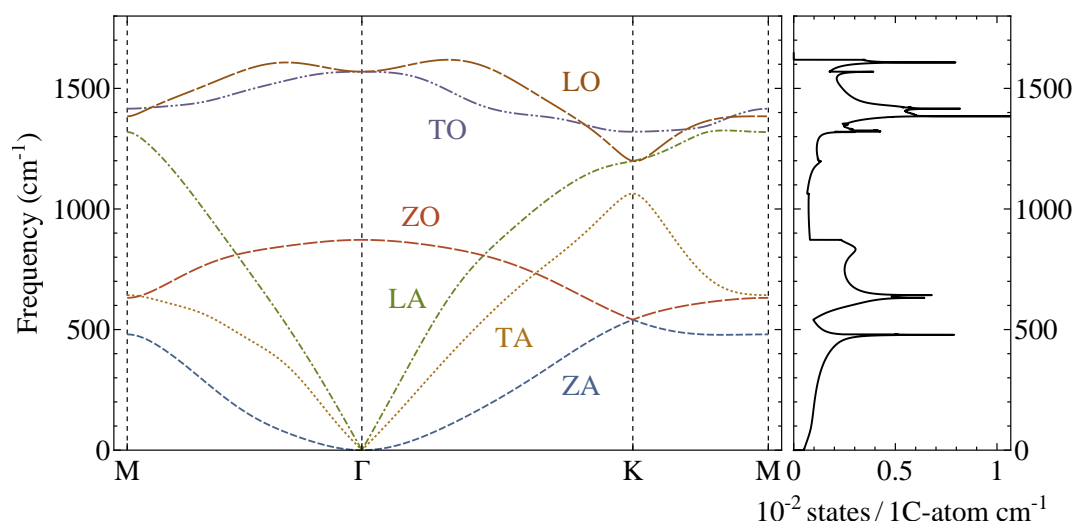


図 2.2: グラフェンのフォノンの分散関係 (左) および炭素原子 1 個あたりの VDOS (右)。

フォノンの振動数はしばしば波数 cm^{-1} (kayser) で表される。kayser は分光學で用いられる波数の単位であるが、波数 1 cm^{-1} の電磁波が持つエネルギーまたは振動数を表す単位としても用いられる。 1 cm^{-1} に対応する (角) 振動数は、光速度を $c_{\text{light}} = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$

として

$$\begin{aligned}
 2\pi \cdot c_{\text{light}} \cdot 1 \text{ cm}^{-1} &= 2\pi \cdot 2.998 \times 10^8 \text{ m/s} \cdot 100 \text{ m}^{-1} \\
 &= 1.884 \times 10^{11} \text{ Hz} \\
 &= 0.1884 \text{ THz}.
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

である。また、1 eV のエネルギーは 8065 cm^{-1} である。

分散関係は 6 種類の振動モードに対応する曲線（分岐）から成る。 Γ 点で振動数が 0 になる 3 つの分岐 LA, TA, ZA が音響モード（隣り合う原子が 90° 未満の位相差で振動するモード）に対応し、それ以外の分岐 LO, TO, ZO が光学モード（隣り合う原子が 90° 以上の位相差で振動するモード）に対応している。LA, LO (iLA, iLO とも書かれる) は縦波の面内 (in-plane) 振動モード、TA, TO (iTA, iTTO とも書かれる) は横波の面内振動モード、ZA, ZO (oTA, oTO とも書かれる) は横波の面外 (out-of-plane) 振動モードである。面外振動モードのフォノンは flexural phonons と呼ばれる場合もある。

グラフェンの振動モードの状態密度 (VDOS; Vibrational Density Of States) $g(\omega)$ は、振動数 ω に対応する振動モードの数を、単位振動数あたりの数で表したものである。2 次元結晶の VDOS は、フォノンの波数を \mathbf{q} 、分岐を $s \in \{\text{ZA, TA, ...}\}$ として次の式で定義される^[13]。

$$g(\omega) = \sum_s g_s(\omega); \quad g_s(\omega) = \frac{A}{(2\pi)^2} \int_C \frac{dq}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{qs}|}. \tag{2.7}$$

ただし、 C は第 1 ブリルアンゾーン (FBZ) 内で $\omega_{qs} = \omega$ となるような波数 \mathbf{q} の軌跡である。また、 A は結晶の面積である。状態密度 $g(\omega)$ の単位は states/cm^{-1} (ここでは cm^{-1} は振動数の単位) であるが、これを A で割った $\text{states}/(\text{cm}^{-1} \text{ m}^2)$ や、さらに炭素原子 1 個が占める面積 ($\sqrt{3}a^2/4 = 2.6 \text{ \AA}^2$) を掛けた $\text{states}/(\text{cm}^{-1} \text{ 1C-atom})$ も用いられる。

LA, TA モードの振動数は Γ 点付近で $|q|$ に比例するのに対し、平面状の物質の特徴として、ZA モードの振動数は、復元力がないために q^2 に比例する。グラフェンの VDOS は $\omega = 0$ で有限の値を持つが、これは振動数 $\omega - 1/2$ から $\omega + 1/2$ の間に含まれる ZA モードの数が

$$\frac{A}{(2\pi)^2} \int_{\omega=\omega-1/2}^{\omega+1/2} 2\pi q dq = \frac{A}{2\pi} \int_{\sqrt{\frac{\omega-1/2}{\alpha}}}^{\sqrt{\frac{\omega+1/2}{\alpha}}} q dq = \frac{A}{4\pi\alpha}. \tag{2.8}$$

のように $\omega = 0$ でも有限の値 (2 次元のファン・ホーブ特異性) を持つためである。ただし、ZA モードの振動数は Γ 点付近で等方的に $\omega = \alpha q^2$; $\alpha \simeq 7.8 \times 10^{-7} \text{ Hz m}^2$ と近似できるとした^[7]。

2.3 比熱

2.3.1 格子比熱

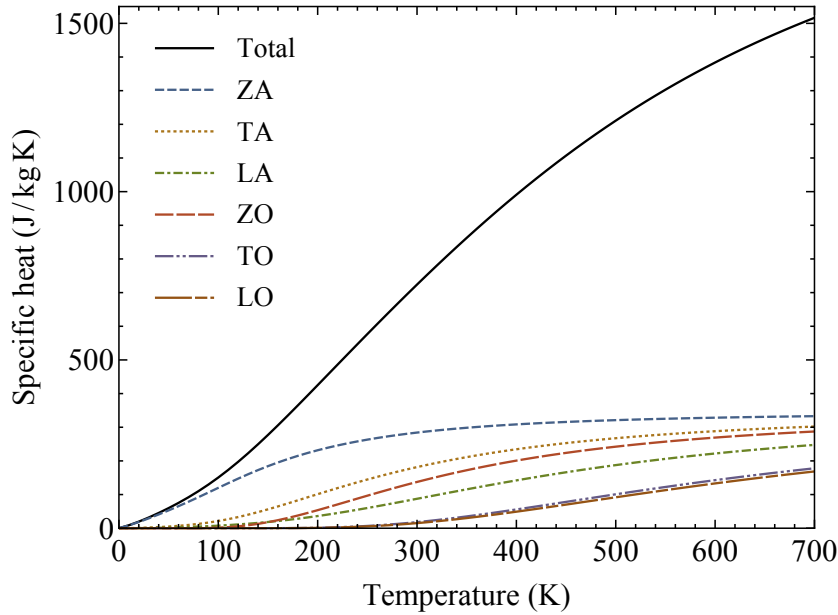


図 2.3: グラフェンの格子比熱

格子比熱は熱力学的性質の議論において非常に重要な量である。調和ポテンシャルの下では、結晶格子の全エネルギーは次のように書ける [13]。

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega_{\mathbf{q}s} \left(\bar{n}_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right) \\
 &= \sum_s \int_0^\infty d\omega g_s(\omega) \hbar\omega \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right).
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

$\bar{n}_{\mathbf{q}s} = 1/(\exp \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}s}}{k_B T} - 1)$ はボーズ分布関数である。調和ポテンシャルでは体積は温度によって変化しない [13] ので、単位質量あたりの定積比熱は次のように求まる。

$$\frac{d\bar{n}_{\mathbf{q}s}}{dT} = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}s}}{k_B T^2} \bar{n}_{\mathbf{q}s} (\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1), \tag{2.10}$$

$$\begin{aligned}
 C_v &= \frac{1}{2Nm} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \Big|_V \\
 &= \frac{1}{2Nm} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega_{\mathbf{q}s} \frac{d\bar{n}_{\mathbf{q}s}}{dT} \\
 &= \frac{\hbar^2}{k_B T^2 \rho} \sum_s \int_0^\infty d\omega g_s(\omega) \omega^2 \bar{n} (\bar{n} + 1).
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

$\rho = A/(2Nm)$ は結晶の密度である。ただし、 N は結晶中の単位格子の数、 m は炭素原子の質量で、単位格子あたりの質量は $2m$ である。

^{12}C 原子の質量は統一原子質量単位 $1\text{u} = 1.660539 \times 10^{-27}\text{kg}$ を用いて 12u 、 ^{13}C 原子の質量は 13u である。 ^{13}C 原子の自然比は 1.1% で、以後炭素原子の質量は $0.989 \times 12\text{u} + 0.011 \times 13\text{u} = 1.99447 \times 10^{-26}\text{kg}$ で計算した。状態密度 $g_s(\omega)$ は 3.7.2 節で説明する線形近似によって計算した。

図 2.3 にグラフェンの格子比熱を示す。一般に、振動数の低い分岐ほど比熱に大きく寄与している、特に ZA 分岐は特異的な状態密度のため早く立ち上がっているが、振動数の最大値も 541cm^{-1} (778K に対応) で最も低いため、他の分岐より低い温度で飽和している。

2.3.2 電子比熱

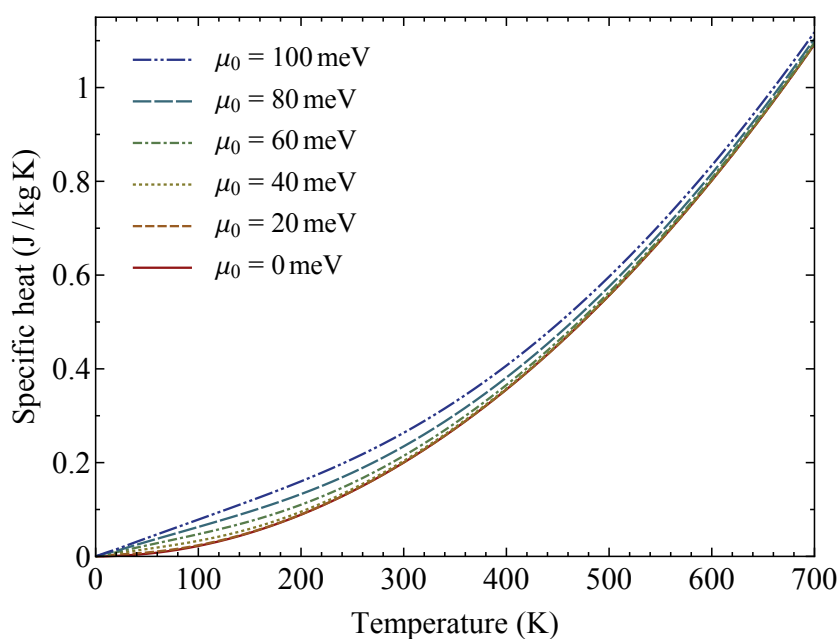


図 2.4: グラフェンの電子比熱

比較のため、グラフェンの電子比熱も計算した。グラフェンの電子のエネルギー分散関係はタイトバインディング法により次の式で与えられる。ただし、ディラック点でのエネルギーを 0 としている。

$$\varepsilon_{q,\pm}^{\text{el}} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}q_x a}{2} \cos \frac{q_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{q_y a}{2}}. \quad (2.12)$$

+ は π^* バンド、- は π バンドのエネルギーで、 $t = -3.033$ eV である。実際には π, π^* バンドは非対称であるが、比熱のようにフェルミ面付近の電子のみが寄与する物性を計算する場合は上式で近似できる。電子のエネルギーは、フェルミエネルギーを μ_0 とすると次のようになる。

$$E^{\text{el}} = \sum_{\mathbf{q}, s \in \{+, -\}} \varepsilon_{\mathbf{q}s}^{\text{el}} \left(\bar{n}_{\mathbf{q}s}^{\text{FD}} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.13)$$

$\bar{n}_{\mathbf{q}s}^{\text{FD}} = 1/(\exp \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}s} - \mu_0}{k_B T} + 1)$ はフェルミ分布関数である。以上を用いて、電子比熱 C_v^{el} は次のように計算できる。

$$\frac{d\bar{n}_{\mathbf{q}s}^{\text{FD}}}{dT} = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}s} - \mu_0}{k_B T^2} \bar{n}_{\mathbf{q}s}^{\text{FD}} (1 - \bar{n}_{\mathbf{q}s}^{\text{FD}}), \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} C_v^{\text{el}} &= \frac{1}{2Nm} \left(\frac{\partial E^{\text{el}}}{\partial T} \right) \Big|_V \\ &= \frac{2}{2Nm} \sum_{\mathbf{q}s} (\varepsilon_{\mathbf{q}s}^{\text{el}} - \mu_0) \frac{d\bar{n}_{\mathbf{q}s}^{\text{FD}}}{dT}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

分母の $2Nm$ は格子の質量、分子の 2 はスピン自由度の因子である。

格子比熱と電子比熱を比較すると、常温以下では格子比熱の方が 3,000 倍程度大きいことが分かる。

2.4 非調和項の性質

次に、結晶ポテンシャルの非調和項について説明する。結晶を構成する原子どうしは、原子間の結合（共有結合、イオン結合、水素結合、…）によって一定の距離を保ちながら結合している。2 原子間に働くポテンシャル $V(r)$ は、平衡点から測った 2 原子間の距離 r の関数として $V(r) = \frac{1}{2}\phi r^2 + \frac{1}{3!}\psi r^3 + \frac{1}{4!}\chi r^4 + \dots$ のように展開できる。このうち r の 2 次項（調和項）のみを残したポテンシャルを調和ポテンシャルと呼び、フォノンの分散関係など格子振動の基本的性質を説明する目的でよく用いられる。調和ポテンシャルの下ではフォノンは系の固有状態であり、無限大の寿命を持つ。一方、 r の 3 次位上の項は非調和項と呼ばれ、非調和項を含む非調和ポテンシャルの下では、フォノンは厳密には固有状態ではなく、有限の寿命を持つ（3.6 節参照）。3 次の非調和ポテンシャルは r の正負で非対称な関数である。有限温度においては平衡点が $r = 0$ からずれるため、熱膨張の原因になる。

しかしながら、1.3 節で示したように、現実の結晶はフォノンを散乱する様々な要因を含み、熱伝導を議論する際にはこれらの効果が重要になる。欠陥のない結晶の場合、フォノンの散乱に関係する最も基本的な要因の 1 つは、原子間ポテンシャルの 3 次以上の非調和項である。

2.5 経験的な原子間ポテンシャル

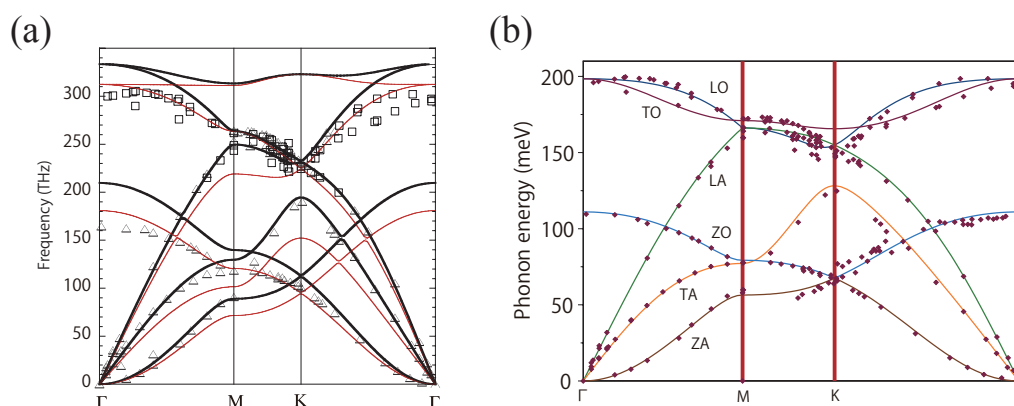


図 2.5: (a) REBO ポテンシャルの分散関係。白抜き点の実験データ [14, 15, 16, 17]、実線はそれぞれ、太い線が Brenner らによって一般の炭化水素に対して最適化されたオリジナルのパラメータ [18]、細い線が Lindsay らによってグラフェンに対して最適化されたパラメータ [4] による分散関係である。(b) Tewary らのポテンシャルの分散関係。点の実験データ [14, 15, 16]、実線がパラメータを最適化したポテンシャルの分散関係 [5] である。

非調和項を得るためには、3 次以上の項を含むポテンシャルが必要である。はじめに、既に提案されているグラフェンの経験的なポテンシャル（分散関係が実験データを再現するよう定義された解析的なポテンシャル）を、平衡点のまわりで展開することで非調和項を求められないか検討した。

代表的な経験的なポテンシャルの一つに REBO (Reactive Empirical Bond Order) ポテンシャルがある。REBO ポテンシャルは結晶中のボンドの結合長や結合角、二面角の変位の関数として与えられ、複数の調整可能なパラメータを含んでいる。特に炭化水素系に対しては、D. W. Brenner らが 2002 年に提案したポテンシャルがよく用いられる [18]。L. Lindsay らは、2010 年に Brenner らの REBO ポテンシャルがグラフェンの分散関係をよりよく再現するよう最適化されたパラメータを提案した [4]。Lindsay らのパラメータは Γ 点付近の LA および ZA 分岐の一部をよく再現するようになった一方、Brenner らのパラメータより実験結果の再現性が低下してしまっている領域も多い。これは、REBO ポテンシャルには第 3 近接までの原子の相互作用しか含まれていないため、ブリルアンゾーン全体に渡って分散関係を再現するのが難しいためだと考えられる。

V. K. Tewary らは 2009 年、Brenner らの REBO ポテンシャルに似た形のポテンシャル関数に加え、第 4 近接以内の原子間ボンドの結合長を関数に加えた独自のポテンシャルを定義し、分散関係が実験に一致するようパラメータを最適化した [5]。Tewary らのポ

テンシャルは第 4 近接までの相互作用を含み、分散関係は実験をよく再現している。しかしながら、このポテンシャルは原子が平衡位置から若干変位した場合に非常に不安定になる^[19] ため、高次の項を得るには不適切であると考えられる。

したがって、本研究ではこれらの解析的なポテンシャルを用いることを採用しなかった。

2.6 Force constant model

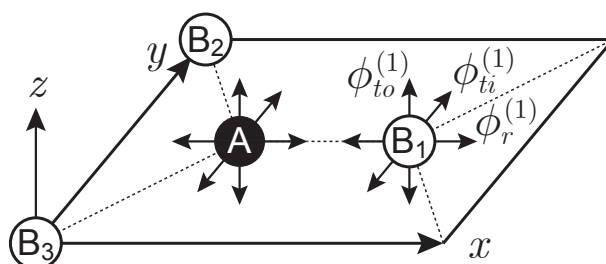


図 2.6: 第 1 近接の原子に関する Force constant model の概念図。平行四辺形はグラフェンの炭素原子が並ぶ面を表す。 ϕ_r はボンドを伸縮させる際の力の定数、 ϕ_{ti} は面内でボンドを垂直に曲げる際の力の定数、 ϕ_{to} は面外にボンドを垂直に曲げる際の力の定数である。

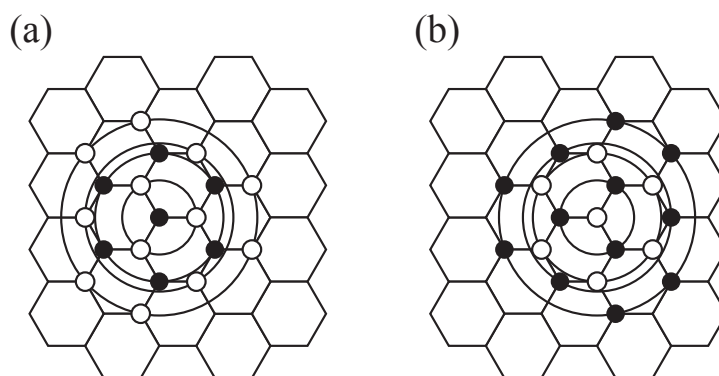


図 2.7: (a) A 原子に関する第 1 近接から第 4 近接までの原子 (b) B 原子に関する第 1 近接から第 4 近接までの原子 黒丸が A 原子を、白丸が B 原子を表す。

調和ポテンシャルを記述する方法として、第 k 近接 ($k = 1, 2, \dots$) の原子間にバネがあるとして、そのパラメータを実験を再現するように求める方法を force constant model という^[20]。Force constant model は、結晶内の任意の 2 原子間に働く力を、2 原子を繋

図 2.6: fig/fcModel.pdf

図 2.7: fig/nnAtoms.pdf

ぐばねの復元力（3つの方向のばね定数 $\phi_r, \phi_{ti}, \phi_{to}$ による）に見立てたモデルで、原子は繋がれたばねの伸びに比例する力を受けるものと仮定する。第 k 近接の 2 原子 i, j がともに x 軸上にあるとき、2 原子間のばねのポテンシャルを次のようにおく。

$$\frac{1}{2}\phi_r^{(k)}(u_{j,x} - u_{i,x})^2 + \frac{1}{2}\phi_{ti}^{(k)}(u_{j,y} - u_{i,y})^2 + \frac{1}{2}\phi_{to}^{(k)}(u_{j,z} - u_{i,z})^2. \quad (2.16)$$

$\phi_r^{(k)}, \phi_{ti}^{(k)}, \phi_{to}^{(k)}$ はそれぞれ x, y, z 方向のばねの伸びに対応する力の定数（ばね定数）で、force constant パラメータと呼ばれる。M. Furukawa は、X 線非弾性散乱によるフォノンの振動数の実験データを基に第 14 近接までの force constant パラメータの値を最適化した^[20]。その際、力の定数の総和則と呼ばれる理論的な制約条件^[21]を課すことにより、分散関係が虚数の振動数（便宜的に「負の振動数」と呼ばれる場合もある）を含まないようなパラメータの組を得た。表 2.1 にこれらのパラメータの値を示す。物理的な有効数字は 3、4 桁程度であるが、パラメータの組が一貫して総和則を満たすのに十分な桁数を含めて示す。

表 2.1: M. Furukawa が求めた force constant パラメータ^[20]

単位 : N/m			
近接数	ϕ_r	ϕ_{ti}	ϕ_{to}
1	398.301 90	171.350 39	93.902 897
2	79.823 68	-48.183 86	-6.379 380
3	-55.362 79	23.931 93	13.754 863
4	14.509 89	18.539 95	-12.878 175
5	7.715 96	-0.058 16	1.032 148
6	-5.196 42	-2.317 64	-0.503 386
7	-14.493 63	-5.049 80	7.017 203
8	9.244 63	32.370 41	-5.261 467
9	-1.978 21	14.689 96	-1.081 782
10	8.461 15	-4.318 63	-0.001 986
11	1.786 95	-29.935 45	1.457 309
12	-5.583 62	8.792 20	-0.450 902
13	-2.608 58	-8.082 91	-0.486 289
14	-0.310 90	-0.591 91	0.343 708

第 3 章 非調和項によるフォノンの散乱

本章では、本論文の中心となる非調和項の導出と、非調和ハミルトニアンを用いたフォノンの散乱確率を求めるための表式をまとめた。

3.1 非調和結晶格子のハミルトニアン

3 次の非調和項を含む結晶格子のハミルトニアンは次のように書ける [13]。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{K} + \mathcal{V}_2 + \mathcal{V}_3 \\ &= \sum_i \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij)} u_{i\alpha} u_{j\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}^{(ijk)} u_{i\alpha} u_{j\beta} u_{k\gamma}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

($\alpha, \beta, \gamma \in \{x, y, z\}$; 以降、 α, β, γ はすべて x, y, z のいずれかを表す)

\mathcal{K} は格子の運動エネルギー、 \mathcal{V}_2 は調和ポテンシャル、 \mathcal{V}_3 は 3 次の非調和ポテンシャルである。 $m_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{u}_i$ はそれぞれ i 番目の原子の質量、運動量、平衡位置からの変位である。 $\Phi^{(ij)}, \Psi^{(ijk)}$ はそれぞれ 2 階および 3 階のテンソルで、次のように全結晶ポテンシャル $U = \mathcal{V}_2 + \mathcal{V}_3$ の平衡点 ($\mathbf{u} = 0$) での微分係数として定義される [22]。

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(ij)} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \right|_0. \quad (3.2)$$

$$\Psi_{\alpha\beta\gamma}^{(ijk)} = \left. \frac{\partial^3 U}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta} \partial u_{k\gamma}} \right|_0. \quad (3.3)$$

以下では調和ポテンシャルのフォノン状態を用いて、非調和項のハミルトニアンの表式を求める。

3.2 Force constant model との対応

2.6 節で導入した force constant パラメータと 3.1 節で定義されたテンソル $\Phi^{(ij)}$ の関係を示す。2 つの原子 i, j の間のポテンシャルは (3.10) で示されように次のように書ける。

$$- \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij)} (u_{i\alpha} - u_{j\beta})^2. \quad (3.4)$$

ここで、 $\Phi_{\alpha\beta}^{(ij)}$ は原子 i, j がそれぞれ α, β 方向に変位した場合の力の定数に -1 を乗じた量である。図 2.6 の A 原子と、 x 軸上の第 1 近接にある B1 原子に対しては、テンソル $\Phi^{(AB_1)}$ の各成分は (2.16), (3.2) より次のように書ける。

$$\Phi^{(AB_1)} = \begin{pmatrix} -\phi_r^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & -\phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & -\phi_{to}^{(1)} \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

A 原子と第 1 近接の他の 2 つの原子 B2, B3 との間のテンソル $\Phi^{(AB_2)}, \Phi^{(AB_3)}$ は $\Phi^{(AB_1)}$ に直交変換を施すことで求められる。例えば、B2 原子は A 原子から見て x 軸となす角 $\theta = 120^\circ$ の方向にあるので、それぞれの変位ベクトル $\mathbf{u}_A, \mathbf{u}_{B_1}$ に z 軸まわりの回転行列

$$U(\theta) = R(-\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

が掛かるように (3.5) の $\Phi^{(AB_1)}$ を直交変換すればよい。具体的には、次のように計算できる。

$$\Phi^{(AB_2)} = U^{-1}(120^\circ)\Phi^{(AB_1)}U(120^\circ), \quad (3.7)$$

$$\Phi^{(AB_3)} = U^{-1}(-120^\circ)\Phi^{(AB_1)}U(-120^\circ). \quad (3.8)$$

直交変換は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij)} u_{i\alpha} u_{j\beta} &= \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij')} (U\mathbf{u}_i)_\alpha (U\mathbf{u}_j)_\beta \\ &= \sum_{\substack{\alpha\beta \\ lm}} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij')} U_{\alpha l} u_{il} U_{\beta m} u_{jm} \\ &= \sum_{lm} \left(\sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij')} U_{\alpha l} U_{\beta m} \right) u_{il} u_{jm} \\ &= \sum_{lm} \left(\sum_{\alpha\beta} U_{l\alpha}^{-1} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij')} U_{\beta m} \right) u_{il} u_{jm} \\ &= \sum_{lm} (U^{-1}\Phi^{(ij')}U)_{lm} u_{il} u_{jm}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

j' は j と同じ近接数で、A 原子から見て x 軸正の方向 ($\theta = 0^\circ$) にある原子 (第 1 近接であれば B1 原子) である。第 2 近接 ~ 第 4 近接などでは $\theta = 0^\circ$ 方向に原子が無いが、他の原子を仮想的に $\theta = 0^\circ$ 方向に回転させることで (3.5) のような表現を得られる。調和結晶格子の全結晶ポテンシャルは、結晶内のすべての原子の組についてばねのポテンシ

ルを足し上げたもので、次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_2 &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij)} (u_{i\alpha} - u_{j\beta})^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ \text{incl. } i=j}} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{(ij)} u_{i\alpha} u_{j\beta}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

(3.10) の 2 行目の和は $i = j$ の場合も含んでいる。これは 1 行目の $\Phi_{\alpha\beta}^{(ij)} u_{i\alpha}^2$ のような項に対応している。 $i = j$ の場合の係数は次の性質から得られる。原子 i を除く結晶の全原子を $-\mathbf{u}$ だけ変位させたときに i に働く力は、原子 i を \mathbf{u} だけ変位させたときに i 自身に働く力に等しい。したがって、テンソル Φ の対角成分は次の性質を満たさなければならない。

$$\Phi^{(ii)} = - \sum_{j \neq i} \Phi^{(ij)}. \quad (3.11)$$

3.3 非調和パラメータの導入

Force constant model に 3 次の非調和項を加える。例えば、第 1 近接の 2 原子 A, B1 の間のばねには、次の項を加える。

$$\begin{aligned} &- \psi_r^{(1)} (u_{B1x} - u_{Ax})^3 \\ &+ \psi_{ti}^{(1)} (u_{B1x} - u_{Ax})(u_{B1y} - u_{Ay})^2 \\ &+ \psi_{to}^{(1)} (u_{B1x} - u_{Ax})(u_{B1z} - u_{Az})^2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

第 1 項はボンドの伸縮に関する非調和性を表す。第 1 近接のボンドは平衡距離より伸びる場合 $((u_{B1y} - u_{Ay})^2 > 0)$ の方が縮む場合 $((u_{B1y} - u_{Ay})^2 < 0)$ よりもエネルギーの上昇幅は小さいので、 $\psi_r^{(1)} > 0$ となるよう負号を付けている。第 2 項はボンドが縮んだ場合 $(u_{B1x} - u_{Ax} < 0)$ に、面内でボンドを曲げて $((u_{B1y} - u_{Ay})^2 > 0)$ 原子間距離を広げようとする効果を表す。第 3 項はボンドが縮んだ場合に、面外にボンドを曲げて $((u_{B1z} - u_{Az})^2 > 0)$ 原子間距離を広げようとする効果を表す。対称性を考慮したとき、2 原子間の非調和項として残るのは上記の項のみである。たとえば、3 次の非調和項 $(u_{B1y} - u_{Ay})^3$ は原子 B1 を $+y$ 方向に変位した場合に正の値を、また A 原子を $+y$ 方向に変位した場合に負の値をとるが、両者で格子ポテンシャルの変化に差はないため、このような項の係数は常に零である。第 2 近接以降の原子に対しても同様である。

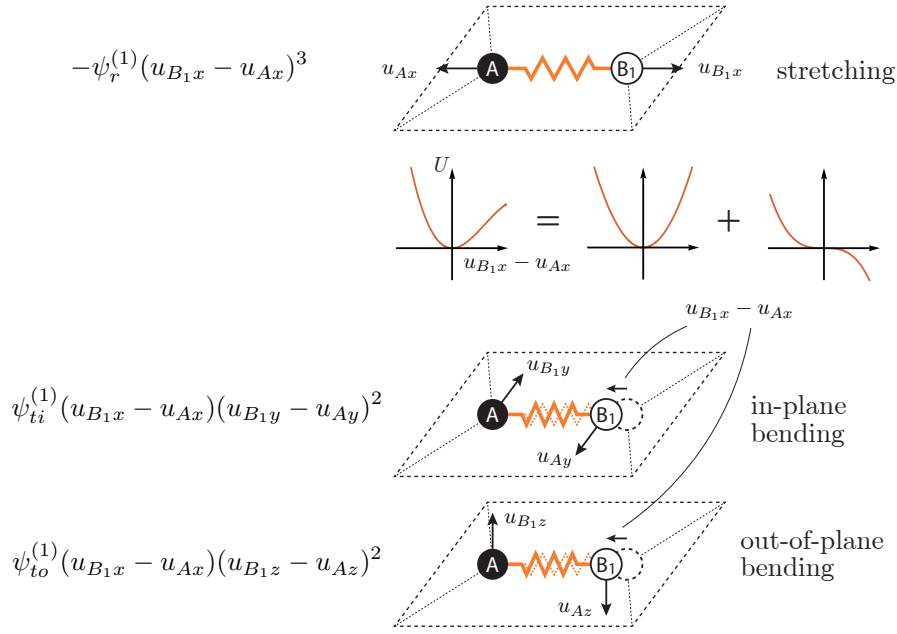


図 3.1: 2 原子間の非調和項

このポテンシャルから、テンソル $\Psi^{(AAB_1)}$, $\Psi^{(AB_1A)}$, $\Psi^{(AB_1B_1)}$, ..., $\Psi^{(B_1B_1A)}$ が定義される。例えば $\Psi^{(AAB_1)}$ の非零の成分は、(3.3) より次のように決まる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{xxx}^{(AAB_1)} = -6\psi_r^{(1)} \\ \Psi_{xyy}^{(AAB_1)} = \Psi_{yyx}^{(AAB_1)} = \Psi_{yxy}^{(AAB_1)} = 2\psi_{ti}^{(1)} \\ \Psi_{xzz}^{(AAB_1)} = \Psi_{zzx}^{(AAB_1)} = \Psi_{zxx}^{(AAB_1)} = 2\psi_{to}^{(1)}. \end{array} \right. \quad (3.13)$$

z 方向の変位に関するポテンシャルの対称性より、すべての非調和項は偶数個 (0 または 2 個) の u_z の因子を含む。よって、添字に奇数個 (1 または 3 個) の z を持つ成分はすべて 0 になる。また、A 原子と B1 原子は x 軸に平行な位置関係にあるため、 xy のような成分も 0 になっている。一般に、テンソル $\Psi^{(ijk)}$ の非零の成分は次の 14 個である。

$$\Psi^{(ijk)} = \left(\begin{array}{ccc} xxx & xxy & 0 \\ xyx & xyy & 0 \\ 0 & 0 & xzz \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} yxx & yxy & 0 \\ yyx & yyy & 0 \\ 0 & 0 & yzz \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & zxz \\ 0 & 0 & zyz \\ zzx & zzy & 0 \end{array} \right)^T. \quad (3.14)$$

$\Psi^{(AAB_1)}$ が求まれば、 $\Psi^{(AB_1A)}$, $\Psi^{(AB_1B_1)}$ などは、次の性質より計算できる。

$$\Psi^{(iij)} = \Psi^{(iji)} = \Psi^{(jii)} = -\Psi^{(ijj)} = -\Psi^{(jij)} = -\Psi^{(jji)}. \quad (3.15)$$

また、 x 軸に平行でない 2 原子に関するテンソルは、前節と同様、次のように x 軸上の

2 原子に関するテンソルに直交変換を施せば得られる。

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}^{(ijk)} u_{i\alpha} u_{j\beta} u_{k\gamma} &= \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}^{(ij'k')} (U\mathbf{u}_i)_\alpha (U\mathbf{u}_j)_\beta (U\mathbf{u}_k)_\gamma \\
&= \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma \\ lmn}} \Psi_{\alpha\beta\gamma}^{(ij'k')} U_{\alpha l} u_{il} U_{\beta m} u_{jm} U_{\gamma n} u_{kn} \\
&= \sum_{lmn} \left(\sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}^{(ij'k')} U_{\alpha l} U_{\beta m} U_{\gamma n} \right) u_{il} u_{jm} u_{kn}. \tag{3.16}
\end{aligned}$$

また、前節と同様に対角成分は次のように定義される。

$$\Psi^{(iii)} = - \sum_{jk \neq ii} \Psi^{(ijk)}. \tag{3.17}$$

3.4 ダイナミカルマトリクス

本節からは、個々の原子を、原子が属している単位格子を指定する格子ベクトル \mathbf{l} と、単位格子内で原子を区別するラベル κ を並べて、 $\mathbf{l}\kappa$ のように表す。グラフエンでは $\kappa \in \{A, B\}$ である。変位ベクトル \mathbf{u}_i やテンソル $\Psi^{(ij)}$ はそれぞれ $\mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa)$ や $\Phi(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa')$ のように表す。

調和ポテンシャルの下での原子 $\mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa)$ の運動方程式は次のように書ける。

$$m_\kappa \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{l}\kappa) = - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}'\kappa'} \Phi(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') \mathbf{u}(\mathbf{l}'\kappa'). \tag{3.18}$$

ここで、結晶格子の並進対称性より、 Φ に関して次の書き換えが成り立つ。

$$\Phi(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') = \Phi(\mathbf{0}\kappa, (\mathbf{l}' - \mathbf{l})\kappa'). \tag{3.19}$$

また、(3.11) よりあらためて次が成り立つ。

$$\Phi(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}\kappa) = - \sum_{\mathbf{l}'\kappa' \neq \mathbf{l}\kappa} \Phi(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa'). \tag{3.20}$$

運動方程式 (3.18) の解を次のようにおく。

$$\mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{U}(\mathbf{q}\kappa) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l} - \omega t)]. \tag{3.21}$$

これを (3.18) に代入すると、各 \mathbf{q} について成り立つ次の等式を得る。

$$\begin{aligned}
\omega^2 \mathbf{U}(\mathbf{q}\kappa) &= \sum_{\mathbf{l}'\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \Phi(\mathbf{0}\kappa, (\mathbf{l}' - \mathbf{l})\kappa') \mathbf{U}(\mathbf{q}\kappa) \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{l}' - \mathbf{l})] \\
&= \sum_{\kappa'} \left(\sum_{\mathbf{l}''\kappa''} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \Phi(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{l}''\kappa'') \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}'') \right) \mathbf{U}(\mathbf{q}\kappa') \\
&= \sum_{\kappa'} D(\kappa\kappa' | \mathbf{q}) \mathbf{U}(\mathbf{q}\kappa'). \tag{3.22}
\end{aligned}$$

$D(\kappa\kappa'|\mathbf{q})$ はダイナミカルマトリクスと呼ばれ、次のようにテンソル Φ を $\mathbf{l} \rightarrow \mathbf{q}$ にフーリエ変換したものである（両者の正確な関係については (3.47) も参照）。

$$D(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \Phi(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{l}\kappa') \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}). \quad (3.23)$$

グラフェンでは、ダイナミカルマトリクスは次のような 6×6 の行列になる。

$$D(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} D(AA|\mathbf{q}) & D(AB|\mathbf{q}) \\ D(BA|\mathbf{q}) & D(BB|\mathbf{q}) \end{pmatrix}, \quad (3.24)$$

$$D(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} D_{xx}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) & D_{xy}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) & D_{xz}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) \\ D_{yx}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) & D_{yy}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) & D_{yz}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) \\ D_{zx}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) & D_{zy}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) & D_{zz}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

(3.22) より、運動方程式 (3.18) は次のダイナミカルマトリクスの固有値問題に帰着できる。

$$\det[D(\mathbf{q}) - \omega^2 I] = 0. \quad (3.26)$$

これを解くと、フォノンの分散関係の 6 つの分岐 $s \in \{\text{ZA, TA, LA, ZO, TO, LO}\}$ に対応する 6 つの振動数 ω_{qs} が得られる。

3.4.1 固有値の性質

ダイナミカルマトリクス D の固有値 ω^2 が実数となるための必要十分条件は、 D がエルミート行列であることである。このとき、力の定数行列には次の条件が課される。

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') = \Phi_{\beta\alpha}(\mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}\kappa). \quad (3.27)$$

これにより、ダイナミカルマトリクスがエルミートになることが分かる。

$$\begin{aligned} D_{\beta\alpha}(\kappa'\kappa|\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{l}} \underbrace{\Phi_{\beta\alpha}(\mathbf{0}\kappa', \mathbf{l}\kappa)}_{=\Phi_{\beta\alpha}(-\mathbf{l}\kappa', \mathbf{0}\kappa)} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{l}' \equiv -\mathbf{l}} \Phi_{\beta\alpha}(\mathbf{l}'\kappa', \mathbf{0}\kappa) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}') \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{l}'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}') \\ &= D_{\alpha\beta}^*(\kappa\kappa'|\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (3.28)$$

前章の force constant parameter により構成された Φ は常に (3.27) を満たしている。また前章で述べたとおり、M. Furukawa らによって決定されたポテンシャルでは $D(\mathbf{q})$ は半正定値エルミート行列であり、 ω^2 は常に 0 または正の値を取る。

3.4.2 固有ベクトルによる振動モードの判別

固有方程式から得られた 6 つの振動数 $\omega_{\mathbf{q}s}$ がそれぞれどの分岐に対応するものであるかが分かると様々な面で都合が良い。そこで、 $\omega_{\mathbf{q}s}$ に対応する固有ベクトルを調べることによりこれを判別する方法を示す。ダイナミカルマトリクス of 固有方程式を固有ベクトル \mathbf{e} を含めて書くと次のようになる。

$$\begin{pmatrix} D(AA|\mathbf{q}) & D(AB|\mathbf{q}) \\ D(BA|\mathbf{q}) & D(BB|\mathbf{q}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}(A|\mathbf{q}s) \\ \mathbf{e}(B|\mathbf{q}s) \end{pmatrix} = \omega_{\mathbf{q}s}^2 \begin{pmatrix} \mathbf{e}(A|\mathbf{q}s) \\ \mathbf{e}(B|\mathbf{q}s) \end{pmatrix}, \quad (3.29)$$

$$\mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}s) = \begin{pmatrix} e_x(\kappa|\mathbf{q}s) \\ e_y(\kappa|\mathbf{q}s) \\ e_z(\kappa|\mathbf{q}s) \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

非零の固有ベクトルを与える条件が (3.26) である。規格化された固有ベクトル $\mathbf{e}(\mathbf{q}s)$ は次の正規直交性および完全性を満たす。

$$\sum_{\kappa\alpha} \mathbf{e}^*(\kappa|\mathbf{q}s) \cdot \mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}s') = \sum_{\kappa\alpha} e_{\alpha}^*(\kappa|\mathbf{q}s) e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{q}s') = \delta_{ss'}. \quad (3.31)$$

$$\sum_s e_{\alpha}^*(\kappa|\mathbf{q}s) e_{\beta}(\kappa'|\mathbf{q}s) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'}. \quad (3.32)$$

ここで、C-type と呼ばれる定義のダイナミカルマトリクス C を導入する。

$$\begin{aligned} C(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) &= \sum_l \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \Phi(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{l}\kappa') \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_{l\kappa'} - \mathbf{x}_{\mathbf{0}\kappa})] \\ &= \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_{\kappa}) D(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_{\kappa}). \end{aligned} \quad (3.33)$$

$\mathbf{x}_{l\kappa}$ は原子 $\mathbf{l}\kappa$ の平衡位置、 $\mathbf{x}_{\kappa} = \mathbf{x}_{l\kappa} - \mathbf{l}$ は単位格子の原点から測った原子 κ の平衡位置である。 D はテンソル Φ を $\mathbf{l} \rightarrow \mathbf{q}$ にフーリエ変換したものであったのに対して、 C は Φ を $\mathbf{x}(\mathbf{l}\kappa) \rightarrow \mathbf{l}$ にフーリエ変換したものである。 D の固有ベクトルから、次のような変換により C の固有ベクトルを得られる。

$$\mathbf{e}'(\kappa|\mathbf{q}s) = \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_{\kappa}) \mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}s). \quad (3.34)$$

$\mathbf{e}'(\mathbf{q}s)$ も $\mathbf{e}(\mathbf{q}s)$ と同様の正規直交性および完全性を満たす。固有ベクトル $\mathbf{e}'(\mathbf{q}s)$ の 6 つの成分は一般に複素数であり、単位格子内の原子 A, B に対して $|\mathbf{e}'(A|\mathbf{q}s)|/|\mathbf{e}'(B|\mathbf{q}s)|$ が両者の振動の振幅の比を、位相差 $|\angle e'_{\alpha}(B|\mathbf{q}s) - \angle e'_{\alpha}(A|\mathbf{q}s)|$ が振動の位相差を与える ($\angle z$ は複素数 z の偏角)。このことから、6 つの振動数 $\omega_{\mathbf{q}s}$ に対応する固有ベクトル $\mathbf{e}'(\mathbf{q}s)$ を調べることで、それぞれがどの振動モードに対応しているかを知ることができる。具体的には、次のようなふりを用いることで効率的に判別できる。

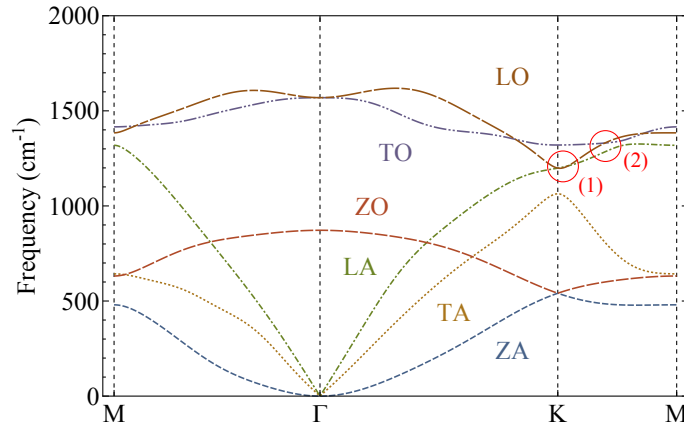


図 3.2: フォノンモードの判別の際に特別な配慮が必要な 2 つの波数領域

1. まず 2 つの面外振動モード (ZA,ZO) を特定する。固有ベクトルが有限の x, y 成分を持つものが面内振動モード、 z 成分を持つものが面外振動モードである。ZO モードは常に ZA モードより大きな振動数を持つことから、両者を判別できる。
2. 次に、残る面内振動モードのうち音響モード (TA,LA) を決定する。一般に、音響モードと光学モードは次の式で判別できる。

$$\begin{aligned}
 \Re[e^{*}(A|\mathbf{q}s) \cdot e'(B|\mathbf{q}s)] &= \sum_{\alpha} |e'_{\alpha}(A|\mathbf{q}s)| |e'_{\alpha}(B|\mathbf{q}s)| \\
 &\quad \times \cos |\angle e'_{\alpha}(B|\mathbf{q}s) - \angle e'_{\alpha}(A|\mathbf{q}s)| \\
 &= \begin{cases} > 0 & \text{音響モード} \\ < 0 & \text{光学モード.} \end{cases} \quad (3.35)
 \end{aligned}$$

2 つの音響モードが得られれば、そのうち振動数の大きな方が縦波である LA モードなので、両者を判別できる (3. のように \mathbf{q} と $e'(\kappa|\mathbf{q}s)$ の内積の大小でも判別可能)。ただし、ブリルアンゾーンの境界付近でこの判別法が有効でない領域が存在する。(1) 分散関係をよく見ると、 \mathbf{K} から $0.9\mathbf{K} + 0.1\mathbf{M}$ あたりまでの領域 (図 3.2 (1)) で、LA モードの振動数が LO モードを上回っている。このような領域では、LA, LO モードの両方が光学モードとして判別される場合がある。この状況に対する特別な処置として、 $|\mathbf{q}| > 0.95|\mathbf{K}|$ の領域で音響モードが 1 つしか得られなかった場合には、振動数が $\text{TA} < \text{LO} < \text{LA} < \text{TO}$ の順に並ぶように面内モードを決定した。(2) また、 \mathbf{K} - \mathbf{M} 線上で TO モードと LO モードの分散関係が交差する点が 2 ヶ所見られるが、このうち \mathbf{K} 点側に近い方の近傍 (中心 $0.6\mathbf{K} + 0.4\mathbf{M}$ 、半径 $0.04|\mathbf{K}|$ 程度の領域内、図 3.2 (2)) では、LO または TO モードの一方が音響モードとして判別されてしまう場合がある。これを含む、(1) 以外の領域で音響モードの割り当

てが失敗する場合には、振動数が $TA < LA < TO, LO$ の順に並ぶように音響モードを決定した。

- 最後に、LO モードと TO モードを決定する。両者は固有ベクトルと波数ベクトルの内積 $|\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}'(\kappa|\mathbf{q}s)|$ から判別できる。すなわち、内積の大きな方、つまり振動方向が波数ベクトル \mathbf{q} に平行に近い方が縦波の LO モードで、内積が小さな方（振動方向が \mathbf{q} に垂直に近い方）が横波の TO モードである。

3.5 固有モードによるハミルトニアン表現

前節で導入した表記法に従い、あらためて非調和結晶格子のハミルトニアンを示す。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{K} + \mathcal{V}_2 + \mathcal{V}_3 \\ &= \sum_{\mathbf{l}\kappa} \frac{|\mathbf{p}(\mathbf{l}\kappa)|^2}{2m_\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') u_\alpha(\mathbf{l}\kappa) u_\beta(\mathbf{l}'\kappa') \\ &\quad + \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}''\kappa''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}''\kappa'') u_\alpha(\mathbf{l}\kappa) u_\beta(\mathbf{l}'\kappa') u_\gamma(\mathbf{l}''\kappa''). \end{aligned} \quad (3.36)$$

ハミルトニアンの調和部分 $\mathcal{H}_0 = \mathcal{K} + \mathcal{V}_2$ を対角化すると、固有状態であるフォノンの姿があらわになる。次の 3 段階の線形変換を経て \mathcal{H}_0 対角化すると同時に、フォノンに作用する演算子として \mathcal{V}_3 がどのように表現されるかを示す。

1. 格子ベクトルのフーリエ変換 $\mathbf{l} \rightarrow \mathbf{q}$
2. 固有ベクトル \mathbf{e} による展開
3. フォノンの生成消滅演算子による表現

まず、変位 $\mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa)$ および運動量 $\mathbf{p}(\mathbf{l}\kappa)$ について、次のユニタリなフーリエ変換を施す。

$$\mathbf{X}(\mathbf{q}\kappa) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} \mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}), \quad \mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{X}(\mathbf{q}\kappa) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}), \quad (3.37)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} \mathbf{p}(\mathbf{l}\kappa) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}), \quad \mathbf{p}(\mathbf{l}\kappa) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}). \quad (3.38)$$

ここで、 N は結晶中の単位格子の数である。 $\mathbf{X}(\mathbf{q}\kappa), \mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa)$ は次の性質を満たす。

$$\mathbf{X}^\dagger(\mathbf{q}\kappa) = \mathbf{X}(-\mathbf{q}\kappa), \quad (3.39)$$

$$\mathbf{P}^\dagger(\mathbf{q}\kappa) = \mathbf{P}(-\mathbf{q}\kappa), \quad (3.40)$$

$$[\mathbf{X}(\mathbf{q}\kappa), \mathbf{X}(\mathbf{q}'\kappa')] = [\mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa), \mathbf{P}(\mathbf{q}'\kappa')] = 0, \quad (3.41)$$

$$[\mathbf{X}(\mathbf{q}\kappa), \mathbf{P}(\mathbf{q}'\kappa')] = i\hbar \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{\kappa, \kappa'}. \quad (3.42)$$

ハミルトニアン各項は次のように変換される。

$$\begin{aligned}
\mathcal{K} &= \sum_{\mathbf{l}\kappa} \frac{|\mathbf{p}(\mathbf{l}\kappa)|^2}{2m_\kappa} \\
&= \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \kappa} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{q}'\kappa)}{2m_\kappa} \frac{1}{N} \underbrace{\sum_{\mathbf{l}} \exp[-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{l}]}_{=N\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}', \mathbf{0}}} \\
&= \sum_{\mathbf{q}\kappa} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa) \cdot \mathbf{P}^\dagger(\mathbf{q}\kappa)}{2m_\kappa} \quad (\because \mathbf{P}(-\mathbf{q}\kappa) = \mathbf{P}^\dagger(\mathbf{q}\kappa)). \tag{3.43}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') u_\alpha(\mathbf{l}\kappa) u_\beta(\mathbf{l}'\kappa') \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \\ \mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa'}} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') X_\alpha(\mathbf{q}\kappa) X_\beta(\mathbf{q}'\kappa') \frac{1}{N} \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l} + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{l}')] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \\ \mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa'}} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{0}\kappa, (\mathbf{l}' - \mathbf{l})\kappa') X_\alpha(\mathbf{q}\kappa) X_\beta(\mathbf{q}'\kappa') \exp[i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{l}' - \mathbf{l})] \\
&\quad \times \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{l}] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \\ \mathbf{h}' \equiv \mathbf{l}' - \mathbf{l}, \kappa, \kappa'}} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{h}'\kappa') X_\alpha(\mathbf{q}\kappa) X_\beta(\mathbf{q}'\kappa') \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{h}') \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}', \mathbf{0}} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}, \kappa, \kappa' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) X_\alpha(\mathbf{q}\kappa) X_\beta^\dagger(\mathbf{q}\kappa') \quad (\because \mathbf{X}(-\mathbf{q}\kappa) = \mathbf{X}^\dagger(\mathbf{q}\kappa)). \tag{3.44}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}_3 &= \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}''\kappa''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}''\kappa'') u_\alpha(\mathbf{l}\kappa) u_\beta(\mathbf{l}'\kappa') u_\gamma(\mathbf{l}''\kappa'') \\
&= \frac{1}{3!} \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'' \\ \mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}''\kappa''}} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{l}\kappa, \mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}''\kappa'') \\
&\quad \times X_\alpha(\mathbf{q}\kappa) X_\beta(\mathbf{q}'\kappa') X_\gamma(\mathbf{q}''\kappa'') \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l} + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{l}' + \mathbf{q}'' \cdot \mathbf{l}'')] \\
&= \frac{1}{3!} \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{\mathbf{q}\kappa, \mathbf{q}'\kappa', \mathbf{q}''\kappa''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{\mathbf{l}} \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{q}\kappa, \mathbf{q}'\kappa', \mathbf{q}''\kappa'') \\
&\quad \times X_\alpha(\mathbf{q}\kappa) X_\beta(\mathbf{q}'\kappa') X_\gamma(\mathbf{q}''\kappa'') \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \cdot \mathbf{l}]. \tag{3.45}
\end{aligned}$$

ただし、フーリエ変換されたテンソル Φ および Ψ を次のようにおいた。

$$\Phi(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{l}} \Phi(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{l}\kappa') \exp(-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{l}) \tag{3.46}$$

$$(= \sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}} D(\kappa\kappa'|\mathbf{q})). \tag{3.47}$$

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{q}\kappa, \mathbf{q}'\kappa', \mathbf{q}''\kappa'') &\equiv \sum_{\mathbf{l}', \mathbf{l}''} \Psi(\mathbf{0}\kappa, (\mathbf{l}' - \mathbf{l})\kappa', (\mathbf{l}'' - \mathbf{l})\kappa'') \\
&\quad \times \exp[i(\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{l}' - \mathbf{l}) + \mathbf{q}'' \cdot (\mathbf{l}'' - \mathbf{l}))] \\
&= \sum_{\substack{\mathbf{h}' \equiv \mathbf{l}' - \mathbf{l} \\ \mathbf{h}'' \equiv \mathbf{l}'' - \mathbf{l}}} \Psi(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{h}'\kappa', \mathbf{h}''\kappa'') \exp[i(\mathbf{q}' \cdot \mathbf{h}' + \mathbf{q}'' \cdot \mathbf{h}'')]. \tag{3.48}
\end{aligned}$$

さらに、ダイナミカルマトリクスの固有ベクトルを用いた表現に変換する。

$$X_{\mathbf{q}s} = \sum_{\kappa\alpha} e_{\alpha}^*(\kappa|\mathbf{q}s) X_{\alpha}(\mathbf{q}\kappa), \quad \mathbf{X}(\mathbf{q}\kappa) = \sum_s X_{\mathbf{q}s} \mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}s), \tag{3.49}$$

$$P_{\mathbf{q}s} = \sum_{\kappa\alpha} e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{q}s) P_{\alpha}(\mathbf{q}\kappa), \quad \mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa) = \sum_s P_{\mathbf{q}s} \mathbf{e}^*(\kappa|\mathbf{q}s). \tag{3.50}$$

$X_{\mathbf{q}s}, P_{\mathbf{q}s}$ は次の性質を満たす。

$$X_{\mathbf{q}s}^{\dagger} = X_{-\mathbf{q}s}, \tag{3.51}$$

$$P_{\mathbf{q}s}^{\dagger} = P_{-\mathbf{q}s}, \tag{3.52}$$

$$[X_{\mathbf{q}s}, X_{\mathbf{q}'s'}] = [P_{\mathbf{q}s}, P_{\mathbf{q}'s'}] = 0, \tag{3.53}$$

$$[X_{\mathbf{q}s}, P_{\mathbf{q}'s'}] = i\hbar\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}\delta_{s,s'}. \tag{3.54}$$

これらの演算子を用いて、フォノンの生成消滅演算子を次のように定義する。

$$a_{\mathbf{q}s} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}s}}} P_{\mathbf{q}s} - i\sqrt{\frac{m_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}s}}{2\hbar}} X_{\mathbf{q}s}^{\dagger}, \quad X_{\mathbf{q}s} = -i\sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}s}}} (a_{\mathbf{q}s}^{\dagger} - a_{-\mathbf{q}s}), \tag{3.55}$$

$$a_{\mathbf{q}s}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}s}}} P_{\mathbf{q}s}^{\dagger} + i\sqrt{\frac{m_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}s}}{2\hbar}} X_{\mathbf{q}s}, \quad P_{\mathbf{q}s} = \sqrt{\frac{\hbar m_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}s}}{2}} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^{\dagger}). \tag{3.56}$$

$a_{\mathbf{q}s}, a_{\mathbf{q}s}^{\dagger}$ は次の性質を満たす。

$$(a_{\mathbf{q}s})^{\dagger} = a_{\mathbf{q}s}^{\dagger}, \tag{3.57}$$

$$(a_{\mathbf{q}s}^{\dagger})^{\dagger} = a_{\mathbf{q}s}, \tag{3.58}$$

$$[a_{\mathbf{q}s}, a_{\mathbf{q}'s'}] = [a_{\mathbf{q}s}^{\dagger}, a_{\mathbf{q}'s'}^{\dagger}] = 0, \tag{3.59}$$

$$[a_{\mathbf{q}s}, a_{\mathbf{q}'s'}^{\dagger}] = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}\delta_{s,s'}. \tag{3.60}$$

\mathbf{X} および \mathbf{P} は生成消滅演算子を用いて次のように書ける。

$$\mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa) = \sum_s \sqrt{\frac{\hbar m_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}s}}{2}} \mathbf{e}^*(\kappa|\mathbf{q}s) (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^{\dagger}), \tag{3.61}$$

$$\mathbf{X}(\mathbf{q}\kappa) = -i \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}s}}} \mathbf{e}(\kappa|\mathbf{q}s) A_{\mathbf{q}s} \quad A_{\mathbf{q}s} \equiv a_{\mathbf{q}s}^{\dagger} - a_{-\mathbf{q}s}. \tag{3.62}$$

$A_{\mathbf{q}s}$ はフォノンの振幅を表す演算子であり、 $X_{\mathbf{q}s}$ の係数部分を除いて無次元化したものである。運動エネルギーおよび調和ポテンシャルは次のように書ける。

$$\begin{aligned}
\mathcal{K} &= \sum_{\mathbf{q}\kappa} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{q}\kappa) \cdot \mathbf{P}^\dagger(\mathbf{q}\kappa)}{2m_\kappa} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q},s,s'} \hbar \sqrt{\omega_{\mathbf{q}s} \omega_{\mathbf{q}s'}} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger) (a_{-\mathbf{q}s'} + a_{\mathbf{q}s'}^\dagger) \sum_{\kappa\alpha} e_\alpha^*(\kappa|\mathbf{q}s) e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}s') \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega_{\mathbf{q}s} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger) (a_{-\mathbf{q}s} + a_{\mathbf{q}s}^\dagger). \tag{3.63}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},\kappa\alpha,\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) X_\alpha(\mathbf{q}\kappa) X_\beta^\dagger(\mathbf{q}\kappa') \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}s,\kappa\alpha,\kappa'\beta} \frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}s}} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}s) e_\beta^*(\kappa'|\mathbf{q}s) A_{\mathbf{q}s} A_{-\mathbf{q}s} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}s,\kappa\alpha} \frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}s}} e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}s) \sum_{\kappa'\beta} \left(D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|-\mathbf{q}) e_\beta(\kappa'|-\mathbf{q}s) \right) A_{\mathbf{q}s} A_{-\mathbf{q}s} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}s,\kappa\alpha} \frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}s}} e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}s) \underbrace{\omega_{-\mathbf{q}s}^2}_{=\omega_{\mathbf{q}s}^2} \underbrace{e_\alpha(\kappa'|-\mathbf{q}s)}_{=e_\alpha^*(\kappa'|\mathbf{q}s)} A_{\mathbf{q}s} A_{-\mathbf{q}s} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega_{\mathbf{q}s} A_{\mathbf{q}s} A_{-\mathbf{q}s}. \tag{3.64}
\end{aligned}$$

生成消滅演算子を用いると、調和ハミルトニアン $\mathcal{H}_0 = \mathcal{K} + \mathcal{V}_2$ は対角化され、独立な調和振動子のハミルトニアンの和として表現できる。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_0 &= \mathcal{K} + \mathcal{V}_2 \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega_{\mathbf{q}s} (a_{\mathbf{q}s} a_{\mathbf{q}s}^\dagger + a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s} a_{-\mathbf{q}s}^\dagger + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger a_{-\mathbf{q}s}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega_{\mathbf{q}s} (a_{\mathbf{q}s} a_{\mathbf{q}s}^\dagger + a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{\mathbf{q}s}) \\
&= \sum_{\mathbf{q}s} \hbar \omega_{\mathbf{q}s} \left(a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right). \tag{3.65}
\end{aligned}$$

$a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{\mathbf{q}s}$ はフォノンの占有数を表す演算子である。フォノン $\mathbf{q}s$ が $n_{\mathbf{q}s}$ 個存在する状態を $|n_{\mathbf{q}s}\rangle$ と表すと、生成消滅演算子は $|n_{\mathbf{q}s}\rangle$ に対し次のように作用する。

$$\begin{aligned}
a_{\mathbf{q}s}^\dagger |n_{\mathbf{q}s}\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q}s} + 1} |n_{\mathbf{q}s} + 1\rangle, \\
a_{\mathbf{q}s} |n_{\mathbf{q}s}\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q}s}} |n_{\mathbf{q}s} - 1\rangle, \\
a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{\mathbf{q}s} |n_{\mathbf{q}s}\rangle &= n_{\mathbf{q}s} |n_{\mathbf{q}s}\rangle. \tag{3.66}
\end{aligned}$$

3 次の非調和ポテンシャル \mathcal{V}_3 は調和ハミルトニアン \mathcal{H}_0 に対する摂動として扱い、生成消滅演算子を用いて次のように表現される。

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}_3 &= \frac{1}{3!} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{q}\kappa, \mathbf{q}'\kappa', \mathbf{q}''\kappa'' \\ \alpha\beta\gamma}} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{q}\kappa, \mathbf{q}'\kappa', \mathbf{q}''\kappa'') \\
&\quad \times X_\alpha(\mathbf{q}\kappa) X_\beta(\mathbf{q}'\kappa') X_\gamma(\mathbf{q}''\kappa'') \\
&= \frac{1}{3!} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s'' \\ \kappa\alpha, \kappa'\beta, \kappa''\gamma}} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8m_\kappa m_{\kappa'} m_{\kappa''} \omega_{\mathbf{q}s} \omega_{\mathbf{q}'s'} \omega_{\mathbf{q}''s''}}} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''} \\
&\quad \times \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{q}\kappa, \mathbf{q}'\kappa', \mathbf{q}''\kappa'') e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}s) e_\beta(\kappa'|\mathbf{q}'s') e_\gamma(\kappa''|\mathbf{q}''s'') A_{\mathbf{q}s} A_{\mathbf{q}'s'} A_{\mathbf{q}''s''} \\
&= \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', \mathbf{G}} \Psi(\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s'') A_{\mathbf{q}s} A_{\mathbf{q}'s'} A_{\mathbf{q}''s''}. \tag{3.67}
\end{aligned}$$

ここで、テンソル Ψ のフーリエ成分を次のように定義した。

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s'') &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\kappa\alpha, \kappa'\beta, \kappa''\gamma} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8m_\kappa m_{\kappa'} m_{\kappa''} \omega_{\mathbf{q}s} \omega_{\mathbf{q}'s'} \omega_{\mathbf{q}''s''}}} \\
&\quad \times \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{q}\kappa, \mathbf{q}'\kappa', \mathbf{q}''\kappa'') e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}s) e_\beta(\kappa'|\mathbf{q}'s') e_\gamma(\kappa''|\mathbf{q}''s'') \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\kappa, \kappa', \kappa''} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8m_\kappa m_{\kappa'} m_{\kappa''} \omega_{\mathbf{q}s} \omega_{\mathbf{q}'s'} \omega_{\mathbf{q}''s''}}} \sum_{\mathbf{l}', \mathbf{l}''} \exp[i(\mathbf{q}' \cdot \mathbf{l}' + \mathbf{q}'' \cdot \mathbf{l}'')] \\
&\quad \times \sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}''\kappa'') e_\alpha(\kappa|\mathbf{q}s) e_\beta(\kappa'|\mathbf{q}'s') e_\gamma(\kappa''|\mathbf{q}''s''). \tag{3.68}
\end{aligned}$$

3.6 非調和項によるフォノンの散乱

(3.67) を見ると、 \mathcal{V}_3 は 3 つの振幅演算子の積 $A_{\mathbf{q}s} A_{\mathbf{q}'s'} A_{\mathbf{q}''s''}$ を含んでいる。これを展開すると、次の 8 項が得られる。

$$\begin{aligned}
&A_{\mathbf{q}s} A_{\mathbf{q}'s'} A_{\mathbf{q}''s''} \\
&= (a_{\mathbf{q}s}^\dagger - a_{-\mathbf{q}s}) (a_{\mathbf{q}'s'}^\dagger - a_{-\mathbf{q}'s'}) (a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger - a_{-\mathbf{q}''s''}) \\
&= a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{\mathbf{q}'s'}^\dagger a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger \\
&\quad - a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{\mathbf{q}'s'}^\dagger a_{-\mathbf{q}''s''} - a_{-\mathbf{q}s} a_{\mathbf{q}'s'}^\dagger a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger - a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{-\mathbf{q}'s'} a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger \\
&\quad + a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{-\mathbf{q}'s'} a_{-\mathbf{q}''s''} + a_{-\mathbf{q}s} a_{\mathbf{q}'s'}^\dagger a_{-\mathbf{q}''s''} + a_{-\mathbf{q}s} a_{-\mathbf{q}'s'} a_{\mathbf{q}''s''}^\dagger \\
&\quad - a_{-\mathbf{q}s} a_{-\mathbf{q}'s'} a_{-\mathbf{q}''s''}. \tag{3.69}
\end{aligned}$$

最右辺の 1 行目から順に (i) 3 つのフォノンを生成する過程、(ii) 1 つのフォノンを消滅し 2 つのフォノンを生成する過程 (分離過程)、(iii) 2 つのフォノンを消滅し 1 つのフォ

ノンを生成する過程（結合過程）、(iv) 3 つのフォノンを消滅する過程を表す演算子である。ただし、エネルギー保存則から物理的に実現しうるのは (ii) および (iii) の散乱過程のみである。

また、 ν_3 は運動量保存則を表す因子 $\delta_{q+q'+q'',G}$ を含んでいる。(3.69) の生成消滅演算子の波数に付いている符号を考慮すると、3 次の非調和による散乱過程におけるエネルギーおよび運動量保存則は次のようにまとめられる。

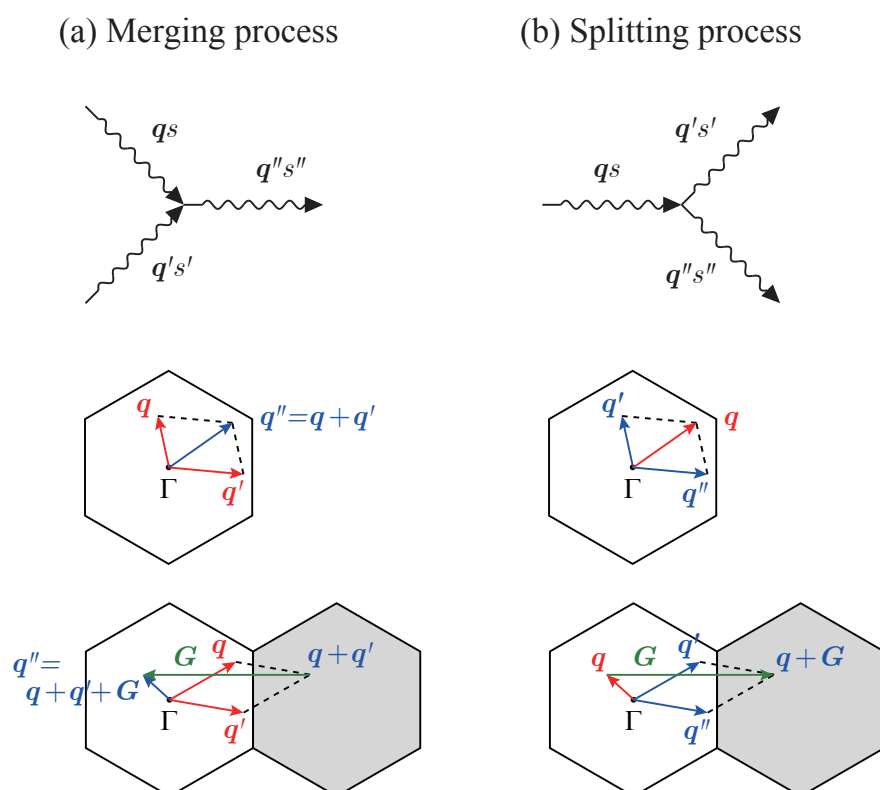


図 3.3: (a) 結合過程および (b) 分離過程のエネルギー保存則および運動量保存則の概念図。運動量保存則は $\mathbf{G} = 0$ (Normal process) の場合（上）と $\mathbf{G} \neq 0$ (Umklapp process) の場合（下）を示した。明るい六角形が第一ブリルアンゾーンを表す。

結合過程が満たす保存則

$$\omega_{q_s} + \omega_{q'_s'} = \omega_{q''_s''}, \quad (3.70)$$

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{G} = \mathbf{q}''. \quad (3.71)$$

分離過程が満たす保存則

$$\omega_{qs} = \omega_{q's'} + \omega_{q''s''}, \quad (3.72)$$

$$\mathbf{q} + \mathbf{G} = \mathbf{q}' + \mathbf{q}''. \quad (3.73)$$

離散的な系における特徴として、運動量保存則は任意の逆格子ベクトル \mathbf{G} を含んでいる。例えば結合過程において、 $\mathbf{q} + \mathbf{q}'$ が第 1 ブリルアンゾーン (FBZ) の外にある場合には、適当な逆格子ベクトルを加えることで \mathbf{q}'' を FBZ 内に制限することができる。

3.6.1 フォノンの散乱確率と緩和時間

前述の 2 種類の散乱過程が起こる確率をフェルミの黄金律によって計算する。フェルミの黄金律では 1 次摂動により、摂動ハミルトニアン H' によって系の状態が $i \rightarrow f$ に遷移する単位時間あたりの確率が次のように与えられる。

$$P_i^f = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i|H'|f\rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (3.74)$$

非調和ポテンシャル \mathcal{V}_3 を摂動とすると、結合過程および分離過程の遷移確率はそれぞれ次のように書ける。

$$P_{qs,q's'}^{q''s''} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n_{qs} - 1, n_{q's'} - 1, n_{q''s''} + 1 | \mathcal{V}_3 | n_{qs}, n_{q's'}, n_{q''s''} \rangle|^2 \times \delta(\omega_{q''s''} - \omega_{qs} - \omega_{q's'}), \quad (3.75)$$

$$P_{qs}^{q's',q''s''} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n_{qs} - 1, n_{q's'} + 1, n_{q''s''} + 1 | \mathcal{V}_3 | n_{qs}, n_{q's'}, n_{q''s''} \rangle|^2 \times \delta(\omega_{qs} - \omega_{q's'} - \omega_{q''s''}). \quad (3.76)$$

非調和散乱によるフォノン qs の単位時間あたりの減少数は、 qs に関わるすべての散乱過程の確率を合計して次のように表される。

$$-\left. \frac{\partial n_{qs}}{\partial t} \right|_{3\text{ph}} = \sum_{q's',q''s''} \left[P_{qs,q's'}^{q''s''} - P_{q''s''}^{qs,q's'} + \frac{1}{2} (P_{qs}^{q's',q''s''} - P_{q's',q''s''}^{qs}) \right]. \quad (3.77)$$

ここで、負号のついた散乱確率はフォノン qs の数を増加させる散乱過程を表している。また、1/2 の因子は $q's', q''s''$ について和をとる際に同じ過程が 2 回含まれるものについている。“3ph” は \mathcal{V}_3 による散乱の意である。

3.6.2 緩和時間近似

続いて、フォノンの寿命を緩和時間近似により定義する。フォノン n_{qs} の占有数が平衡分布 $\bar{n}_{qs} = 1/(e^{\hbar\omega_{qs}/k_B T} - 1)$ から増加（または減少）したとき、平衡分布からの差が $n_{qs} - \bar{n}_{qs} \propto e^{-t/\tau_{qs}}$ に従って減衰すると仮定する。このとき、単位時間あたりのフォノンの減少数は次のように表せる。

$$\begin{aligned} -\frac{\partial n_{qs}}{\partial t} &= -\frac{\partial(n_{qs} - \bar{n}_{qs})}{\partial t} \\ &= \frac{n_{qs} - \bar{n}_{qs}}{\tau_{qs}}. \end{aligned} \quad (3.78)$$

このモデルを緩和時間近似という。ここで τ_{qs} は緩和時間とよばれ、 n_{qs} の平均減衰時間を与える。これと前節の散乱確率 (3.77) より、 τ_{qs} を求める。ここで、 n_{qs} を次のようなパラメータ ψ_{qs} で1次まで展開する。

$$\begin{aligned} n_{qs} &= \frac{1}{e^{\hbar\omega_{qs}/k_B T - \psi_{qs}} - 1} \\ &\simeq n_{qs} \Big|_{\psi_{qs}=0} + \frac{\partial n_{qs}}{\partial \psi_{qs}} \Big|_{\psi_{qs}=0} \psi_{qs} \\ &= \bar{n}_{qs} + \bar{n}_{qs}(\bar{n}_{qs} + 1)\psi_{qs}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

ψ_{qs} はフォノン qs の占有数が平衡状態に十分近い時、 $n_{qs} - \bar{n}_{qs}$ に比例するような無次元量である。緩和時間近似 (3.78) を \bar{n}_{qs} と ψ_{qs} を用いて書き直す。(3.79) を用いると

$$-\frac{\partial n_{qs}}{\partial t} = \frac{\bar{n}_{qs}(\bar{n}_{qs} + 1)}{\tau_{qs}} \psi_{qs}. \quad (3.80)$$

を得る^[13]。また、散乱による減衰率 (3.77) は次のように書き直せる。計算の詳細は付録 A に示す。

$$\begin{aligned} -\frac{\partial n_{qs}}{\partial t} \Big|_{3\text{ph}} &= \sum_{q's', q''s''} \left[P_{qs, q's'}^{q''s''} - P_{q''s'', q's'}^{qs} + \frac{1}{2}(P_{qs}^{q's', q''s''} - P_{q's', q''s''}^{qs}) \right] \\ &= \sum_{q's', q''s''} \left[\bar{P}_{qs, q's'}^{q''s''} (\psi_{qs} + \psi_{q's'} - \psi_{q''s''}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \bar{P}_{qs}^{q's', q''s''} (\psi_{qs} - \psi_{q's'} - \psi_{q''s''}) \right]. \end{aligned} \quad (3.81)$$

\bar{P}_i^f は P_i^f の始状態 $|i\rangle$ および終状態 $|f\rangle$ の占有数 n_{qs} を平衡分布 \bar{n}_{qs} で書き換えた散乱確率である。さらに (3.81) は次のようにまとめることができる。

$$-\frac{\partial n_{qs}}{\partial t} \Big|_{3\text{ph}} = \Gamma_{qs} \psi_{qs} + \sum_{q's'} \Lambda_{qs}^{q's'} \psi_{q's'}. \quad (3.82)$$

Γ および Λ はそれぞれ、 ψ に作用する フォノンの衝突演算子 (collision operator) の対角および非対角部分である

$$\Gamma_{qs} \equiv \sum_{q's', q''s''} \left(\bar{P}_{qs, q's'}^{q''s''} + \frac{1}{2} \bar{P}_{qs}^{q's', q''s''} \right), \quad (3.83)$$

$$\Lambda_{qs}^{q's'} \equiv \sum_{q''s''} \left(P_{qs, q's'}^{q''s''} - P_{qs, q''s''}^{q's'} - P_{qs}^{q's', q''s''} \right). \quad (3.84)$$

平衡分布での散乱確率 $\bar{P}_{qs, q's'}^{q''s''}$ および $\bar{P}_{qs}^{q's', q''s''}$ はそれぞれ次のように計算される。

$$\begin{aligned} \bar{P}_{qs, q's'}^{q''s''} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \bar{n}_{qs} - 1, \bar{n}_{q's'} - 1, \bar{n}_{q''s''} + 1 | \mathcal{V}_3 | \bar{n}_{qs}, \bar{n}_{q's'}, \bar{n}_{q''s''} \rangle|^2 \\ &\quad \times \delta(\omega_{q''s''} - \omega_{qs} - \omega_{q's'}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \bar{n}_{qs} - 1, \bar{n}_{q's'} - 1, \bar{n}_{q''s''} + 1 | a_{qs} a_{q's'} a_{q''s''}^\dagger | \bar{n}_{qs}, \bar{n}_{q's'}, \bar{n}_{q''s''} \rangle|^2 \\ &\quad \times \delta_{-q-q'+q'', G} |\Psi(-qs, -q's', q''s'')|^2 \delta(\omega_{q''s''} - \omega_{qs} - \omega_{q's'}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \bar{n}_{qs} \bar{n}_{q's'} (\bar{n}_{q''s''} + 1) \\ &\quad \times \delta_{-q-q'+q'', G} |\Psi(-qs, -q's', q''s'')|^2 \delta(\omega_{q''s''} - \omega_{qs} - \omega_{q's'}). \end{aligned} \quad (3.85)$$

\mathcal{V}_3 に付いている $1/3!$ の因子は、総和の展開において同一の項が 6 つ現れるため相殺される。

$$\begin{aligned} \bar{P}_{qs}^{q's', q''s''} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \bar{n}_{qs} - 1, \bar{n}_{q's'} + 1, \bar{n}_{q''s''} + 1 | \mathcal{V}_3 | \bar{n}_{qs}, \bar{n}_{q's'}, \bar{n}_{q''s''} \rangle|^2 \\ &\quad \times \delta(\omega_{qs} - \omega_{q's'} - \omega_{q''s''}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \bar{n}_{qs} - 1, \bar{n}_{q's'} + 1, \bar{n}_{q''s''} + 1 | (-a_{qs} a_{q's'}^\dagger a_{q''s''}^\dagger) | \bar{n}_{qs}, \bar{n}_{q's'}, \bar{n}_{q''s''} \rangle|^2 \\ &\quad \times \delta_{-q+q'+q'', G} |\Psi(-qs, q's', q''s'')|^2 \delta(\omega_{qs} - \omega_{q's'} - \omega_{q''s''}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \bar{n}_{qs} (\bar{n}_{q's'} + 1) (\bar{n}_{q''s''} + 1) \\ &\quad \times \delta_{-q+q'+q'', G} |\Psi(-qs, q's', q''s'')|^2 \delta(\omega_{qs} - \omega_{q's'} - \omega_{q''s''}). \end{aligned} \quad (3.86)$$

3.6.3 単一モード緩和時間近似

一般にパラメータ ψ_{qs} の値は未知であるため、緩和時間を計算するにはこれを方程式から除去する必要がある。このために用いられる有効的モデルが、単一モード緩和時間近似である。内容は次の通りである。

単一モード緩和時間近似

あるフォノン qs の占有数が平衡分布から外れているとき ($\psi_{qs} \neq 0$)、他のフォノンの占有数は平衡分布にある ($\psi_{q's'} = 0, q's' \neq qs$)。

この仮定は、(3.82) の非対角部分を無視して次のように近似することを意味する。

$$-\left. \frac{\partial n_{\mathbf{q}s}}{\partial t} \right|_{3\text{ph}} = \Gamma_{\mathbf{q}s} \psi_{\mathbf{q}s}. \quad (3.87)$$

これと (3.80) より、緩和時間は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \tau_{\mathbf{q}s(3\text{ph})}^{-1} &= \frac{\Gamma_{\mathbf{q}s}}{\bar{n}_{\mathbf{q}s}(\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1)} \\ &= \frac{1}{\bar{n}_{\mathbf{q}s}(\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1)} \sum_{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} \left(\bar{P}_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s'}^{\mathbf{q}''s''} + \frac{1}{2} \bar{P}_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} \right) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} \\ &\quad \left[\frac{(\bar{n}_{\mathbf{q}'s'} + 1)\bar{n}_{\mathbf{q}''s''}}{\bar{n}_{\mathbf{q}s}} |\Psi(-\mathbf{q}s, -\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s'')|^2 \delta_{\mathbf{q}'' - \mathbf{q} - \mathbf{q}', \mathbf{G}} \delta(\omega_{\mathbf{q}''s''} - \omega_{\mathbf{q}s} - \omega_{\mathbf{q}'s'}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\bar{n}_{\mathbf{q}'s'}\bar{n}_{\mathbf{q}''s''}}{\bar{n}_{\mathbf{q}s}} |\Psi(-\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s'')|^2 \delta_{-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'', \mathbf{G}} \delta(\omega_{\mathbf{q}s} - \omega_{\mathbf{q}'s'} - \omega_{\mathbf{q}''s''}) \right]. \quad (3.88) \end{aligned}$$

ここで、 $\bar{n}_{\mathbf{q}s} = \bar{n}_{-\mathbf{q}s}$, $\omega_{\mathbf{q}s} = \omega_{-\mathbf{q}s}$ などの関係を用いて、第 1 項で総和の変数を $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$, $\mathbf{q}' \rightarrow -\mathbf{q}'$ と置き換える。また第 2 項では $\sum_{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} \bar{P}_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} = \sum_{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} \bar{P}_{-\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''}$ より $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$ と置き換えると (3.88) は次のようにまとめられる。

$$\begin{aligned} \tau_{\mathbf{q}s(3\text{ph})}^{-1} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} |\Psi(\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s'')|^2 \delta_{\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'', \mathbf{G}} \\ &\quad \times \left[\frac{(\bar{n}_{\mathbf{q}'s'} + 1)\bar{n}_{\mathbf{q}''s''}}{\bar{n}_{\mathbf{q}s}} \delta(\omega_{\mathbf{q}''s''} - \omega_{\mathbf{q}s} - \omega_{\mathbf{q}'s'}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\bar{n}_{\mathbf{q}'s'}\bar{n}_{\mathbf{q}''s''}}{\bar{n}_{\mathbf{q}s}} \delta(\omega_{\mathbf{q}s} - \omega_{\mathbf{q}'s'} - \omega_{\mathbf{q}''s''}) \right]. \quad (3.89) \end{aligned}$$

(3.89) はエネルギー保存則を用いて次のように表現される場合もある。

$$\begin{aligned} \tau_{\mathbf{q}s(3\text{ph})}^{-1} &= \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s''} |\Psi(\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s'')|^2 \delta_{\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'', \mathbf{G}} \\ &\quad \times \left[2(\bar{n}_{\mathbf{q}'s'} - \bar{n}_{\mathbf{q}''s''}) \delta(\omega_{\mathbf{q}''s''} - \omega_{\mathbf{q}s} - \omega_{\mathbf{q}'s'}) \right. \\ &\quad \left. + (1 + \bar{n}_{\mathbf{q}'s'} + \bar{n}_{\mathbf{q}''s''}) \delta(\omega_{\mathbf{q}s} - \omega_{\mathbf{q}'s'} - \omega_{\mathbf{q}''s''}) \right]. \quad (3.90) \end{aligned}$$

3.7 数値計算における取り扱い

3.7.1 ブリルアンゾーンのメッシュ分割

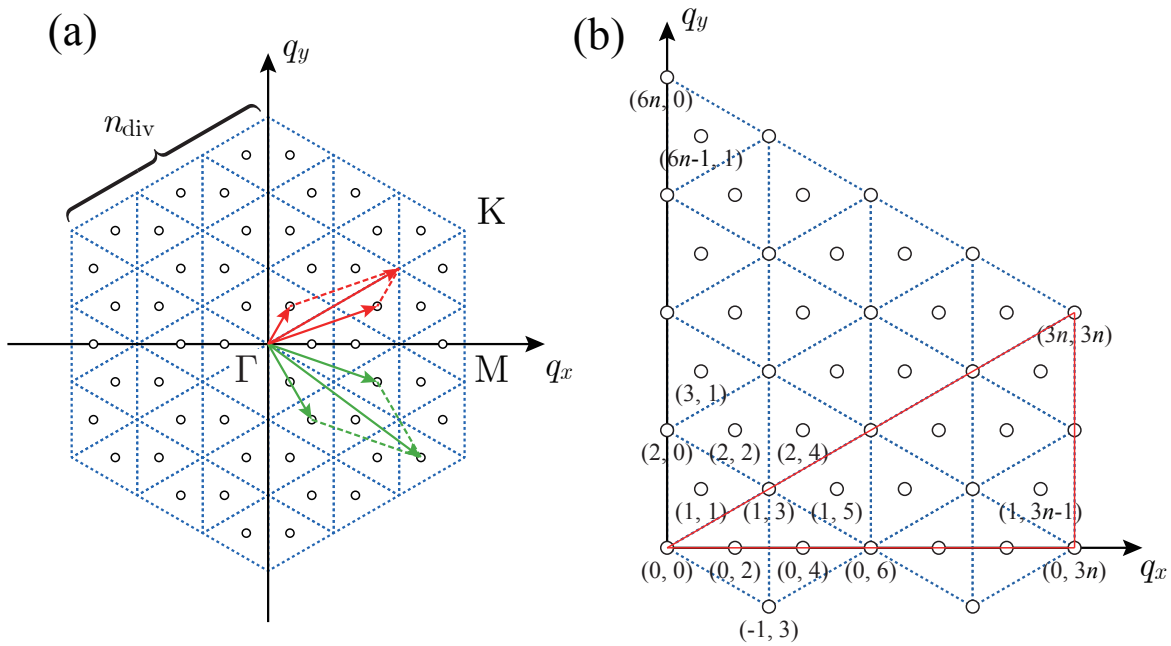


図 3.4: 波数空間の分割方法 (a) 白丸は q の和を取る際のサンプル点。2 つの波数の和は第 4 象限の例のように再びサンプル点になる場合と、第 1 象限のように三角形の頂点に来る場合がある。(b) 白丸は予め固有状態を計算しておく点 (計算点) と、点に割り振った有理化された座標。 n は n_{div} を指す。

波数に関する総和 $\sum_{\mathbf{q}}$ を計算するにあたり、第 1 ブリルアンゾーン (FBZ) を図 3.4 (a) のような正三角形のメッシュに分割し、各セルの重心 (図 3.4 (a) の白丸) を波数のサンプル点とした。この方法は Monkhorst-Pack 法と呼ばれる波数空間のサンプリング方法 [23] の一種であり、FBZ を平行四辺形から六角形に変形したものである。VDOS および後に必要になる群速度の計算は各セルごとに行った。

六角形の 1 辺が n_{div} 個の線分に分割されるとき、FBZ 全体でのセルおよびサンプル点の数は $N = 6n_{div}^2$ になる。(3.68) などの式に現れる $1/\sqrt{N}$ や $1/N$ のような因子は、 $\mathbf{l} \leftrightarrow \mathbf{q}$ のフーリエ変換 (3.37), (3.38) をユニタリにするため導入した係数 $1/\sqrt{N}$ に由来する。 N は元々結晶内の単位格子の数として定義されたが、数値計算の際はこれを波数空間のサンプル点の数 $6n_{div}^2$ と考えればよい。 n_{div} が大きければ大きいほど、より広い面積での周期的境界条件を考えていることに相当する。

波数のサンプル点は図 3.4 (a) の白丸のように三角形セルの重心に取るが、非調和散乱の運動量保存則 (3.71), (3.73) に現れる 2 つの波数の和や差は、三角形セルの頂点上に来る場合がある (図 3.4 (a))。サンプル点と三角形のセルの頂点を合わせた点の集合 (図 3.4 (b) の白丸) を計算点と呼ぶことにする。非調和項による緩和時間の計算では、一つの計算点の固有状態が N^2 回参照されるため、これらを最初に計算して記憶しておくこ

とで緩和時間の計算を高速化した。プログラム上は計算点以外の点での緩和時間の計算も可能だが、分散関係の計算結果を記憶しないため非常に時間がかかる。

また、 Γ 点と K 点、また n_{div} が偶数の場合 (図 3.4 (b)) は M 点も計算点になる。本論文の線幅のプロットでは $n_{\text{div}} = 256$ ($N = 6 \cdot 256^2 = 393,216$) に取り、M- Γ -K-M 線上にある計算点での線幅をつないでプロットした。M- Γ 線上にあるサンプル点の数は $2n_{\text{div}} + 1$ 個で、 Γ -K 線上には $n + 1$ 個、K-M 線上には $n_{\text{div}}/2 + 1$ 個ある。M- Γ 線上でのみ計算点を 1 つおきにとって線幅を計算すると、M- Γ -K-M 線上全体をほぼ等間隔にサンプリングできる。一方、熱伝導率の計算では FBZ 全体での線幅を求める必要が有るため、 $n_{\text{div}} = 64$ ($N = 24,576$) とした。

次に、 δ 関数の取り扱いについて説明する。緩和時間を与える (3.88) はフェルミの黄金律におけるエネルギー保存に由来する δ 関数を含んでいる。数値計算では波数の積分は離散的に行うので、振動数もある程度の大きさに離散化されている。それに合わせて、 δ 関数にもある程度幅を持たせる必要がある。本研究では、 δ 関数を次のような正規分布で近似した。

$$\delta(\omega) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.91)$$

$\sigma \rightarrow 0$ の極限で (3.91) は δ 関数になる。 σ は分散関係の傾きが最大となる、つまり離散化された振動数が最も疎になる点での振動数の間隔に合わせて決定した。すなわち、LA モードの Γ 点付近での振動数の間隔が (3.91) の幅 2σ になるようにした。

$$2\sigma = \sqrt{\frac{\phi_r^{(1)}}{m} \frac{\pi}{n_{\text{div}}}} = \frac{2356.6 \text{ cm}^{-1}}{n_{\text{div}}} \quad (3.92)$$

$$= \begin{cases} 36.8 \text{ cm}^{-1} & n_{\text{div}} = 64 \\ 9.2 \text{ cm}^{-1} & n_{\text{div}} = 256. \end{cases} \quad (3.93)$$

また、LA モードを含まない散乱過程では、TA モードの Γ 点付近での振動数の間隔を用いた。

$$2\sigma_{\text{noLA}} = \sqrt{\frac{\phi_{ti}^{(1)}}{m} \frac{\pi}{n_{\text{div}}}} = \frac{1545.7 \text{ cm}^{-1}}{n_{\text{div}}} \quad (3.94)$$

$$= \begin{cases} 24.1 \text{ cm}^{-1} & n_{\text{div}} = 64 \\ 6.0 \text{ cm}^{-1} & n_{\text{div}} = 256. \end{cases} \quad (3.95)$$

3.7.2 線形近似による群速度の計算

フォノンの群速度、すなわち分散関係の傾き $v_{qs} = \nabla_{\mathbf{q}} \omega_{qs}$ は、セルごとに次に示す線形近似によって計算した。

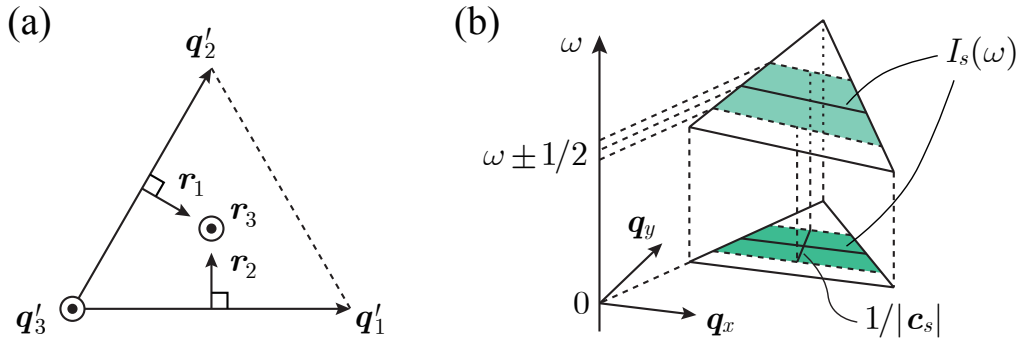


図 3.5: (a) \mathbf{q}'_i と \mathbf{r}_i の定義 (b) 状態密度の線形近似 上の三角形がセルにおける分岐 s の分散関係、それを $\mathbf{q}_x, \mathbf{q}_y$ 平面上に投影したものが下の三角形である。下の三角形の塗り潰された台形の面積が、セルにおける状態密度である。

ブリルアンゾーンを四面体（2次元の場合は三角形）のメッシュに分割したとき、各四面体における \mathbf{v}_{q_s} は線形近似により次のように与えられる。

$$\mathbf{v}_{q_s} \simeq \sum_{i=1}^3 (\omega_{\mathbf{q}_{i,s}} - \omega_{\mathbf{q}_0,s}) \mathbf{r}_i. \quad (3.96)$$

ただし、 $\mathbf{q}_0, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ は四面体の頂点である。また、 \mathbf{r}_i は次のように与えられる。

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q}'_j = \delta_{ij}, \quad (3.97)$$

$$\mathbf{q}'_j \equiv \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_0 \quad (j = 1, 2, 3), \quad (3.98)$$

$$\mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{q}'_2 \times \mathbf{q}'_3}{\mathbf{q}'_1 \cdot (\mathbf{q}'_2 \times \mathbf{q}'_3)}, \quad (3.99)$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{q}'_3 \times \mathbf{q}'_1}{\mathbf{q}'_1 \cdot (\mathbf{q}'_2 \times \mathbf{q}'_3)}, \quad (3.100)$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{\mathbf{q}'_1 \times \mathbf{q}'_2}{\mathbf{q}'_1 \cdot (\mathbf{q}'_2 \times \mathbf{q}'_3)}. \quad (3.101)$$

ブリルアンゾーンが 2 次元の場合は、 $\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_0 + \hat{z}, \omega_{\mathbf{q}_3,s} = \omega_{\mathbf{q}_0,s}$ とすればよい。セルの集合を Cells、 i 番目のセルにおける \mathbf{v}_{q_s} の近似を $\mathbf{v}_{i,s}$ とすると、VDOS は次のように計算できる。

$$g(\omega) = \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_s \sum_{i \in \text{Cells}} \frac{I_{i,s}(\omega)}{|\mathbf{v}_{i,s}|}. \quad (3.102)$$

ただし、 $I_{i,s}(\omega)$ は i 番目のセル内での分散関係の断面積で、やはり線形近似から計算できる。

3.7.3 線幅に見られる発散について

線幅には 2 種類の特異点がある。1 つは TA または LA 分岐と ZO 分岐が交差する点で、これはそれぞれ次の散乱過程に起因する。

$$\text{TA}_{\mathbf{q}} \leftrightarrow \text{ZO}_{\mathbf{q}} + \text{ZA}_{\Gamma}, \quad \text{LA}_{\mathbf{q}} \leftrightarrow \text{ZO}_{\mathbf{q}} + \text{ZA}_{\Gamma}.$$

もう 1 つは、TA および LA 分岐の Γ 点における発散であるが、これは次の散乱過程に起因する。

$$\begin{aligned} \text{ZA}_{\Gamma} &\leftrightarrow \text{ZA}_{\Gamma} + \text{TA}_{\Gamma}, & \text{ZA}_{\Gamma} &\leftrightarrow \text{ZA}_{\Gamma} + \text{LA}_{\Gamma}, \\ \text{TA}_{\Gamma} &\leftrightarrow \text{ZA}_{\Gamma} + \text{ZA}_{\Gamma}, & \text{LA}_{\Gamma} &\leftrightarrow \text{ZA}_{\Gamma} + \text{ZA}_{\Gamma}. \end{aligned}$$

以上の散乱過程はいずれも ZA_{Γ} を含んでいる。L. Paulatto らの線幅^[3]にはこれらの特異点が見られないが、これは第一原理計算での行列要素の計算においては Γ 点近傍の、非常に長波長のフォノンが関わる相互作用が取り入れられていないためと思われる。フィッティングの際には、線幅の計算において ZA 分岐の $|\mathbf{q}| < 0.06|\mathbf{K}|$ を含む散乱過程を除外することでこれを再現した。

3.7.4 非調和項による散乱の選択則

(3.68) を見ると、テンソル Ψ のフーリエ成分 $\Psi(\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s', \mathbf{q}''s'')$ は次の因子を含んでいる。

$$\sum_{\alpha\beta\gamma} \Psi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{l}'\kappa', \mathbf{l}''\kappa'') e_{\alpha}(\kappa|\mathbf{q}s) e_{\beta}(\kappa'|\mathbf{q}'s') e_{\gamma}(\kappa''|\mathbf{q}''s''). \quad (3.103)$$

全結晶ポテンシャル U は $u_z = 0$ に関する偶関数であるため、 u_z の偶数階 (0 階または 2 階) の微係数のみが有限の値を持ちうる。よって、 $\Psi_{\alpha\beta\gamma}$ は 3 つの添字 α, β, γ のうち偶数個の添字が z のときのみ有限の値を持ちうる。また、固有ベクトルの z 成分 $e_z(\kappa|\mathbf{q}s)$ が値を持つのは面外モード ($s = \text{ZA}$ or ZO) においてのみである。したがって、起こりうる散乱過程は必ず偶数個の面外モードを含んでいる。例えば、次のような散乱過程は禁止される: $\text{ZA} \leftrightarrow \text{ZA} + \text{ZA}$, $\text{TA} \leftrightarrow \text{ZA} + \text{TA}$, $\text{LA} \leftrightarrow \text{ZA} + \text{TA}$, $\text{LA} \leftrightarrow \text{ZA} + \text{LA}$, $\text{ZO} \leftrightarrow \text{ZA} + \text{ZA}$, $\text{ZO} \leftrightarrow \text{ZA} + \text{ZO}$ ^[24]。

さらに、エネルギー保存則により次の散乱過程が禁止される。

$$\begin{aligned} * &\leftrightarrow i\text{O} + i\text{O}, & \text{TA} &\leftrightarrow \text{ZO} + \text{ZO}, \\ \text{ZA} &\leftrightarrow \text{ZO} + i\text{O}, & \text{ZO} &\leftrightarrow \text{ZO} + i\text{O}, \\ i\text{O} &\leftrightarrow \text{ZA} + \text{ZA}, & \text{TA} &\leftrightarrow i\text{O} + i\text{A}, \\ \text{TA} &\leftrightarrow \text{LA} + \text{LA}. \end{aligned}$$

* はすべての分岐、iA は LA または TA、iO は LO または TO を表している。

緩和時間の計算においては、面外モードの選択則により禁止される過程と、エネルギー保存の δ 関数 $\delta(\omega)$ が $|\omega| > 3\sigma$ となる過程においては Ψ のフーリエ成分の計算をスキップして線幅への寄与を 0 とした。

3.8 線幅のフィッティングによる非調和パラメータの決定

非調和パラメータ $\psi_r, \psi_{ti}, \psi_{to}$ を実験データ等から決定的に求める方法が確立されていないため、本研究では L. Paulatto らの第一原理計算の結果をフィッティングしてパラメータを決定した。フィッティングには最小二乗法を用いた。

3.8.1 最小二乗法

最小二乗法は、 m 個の参照データ $\{(x_i, y_i)\}_{i=1}^m$ を用いて、モデル関数 $f(x)$ に含まれる n 個 ($n \leq m$) のパラメータ $\{\psi_i\}_{i=1}^n$ を決定する手法である。この場合、参照データは第一原理計算による線幅のデータ、モデル関数は本章で定義したポテンシャルに基づく線幅、モデル関数のパラメータは非調和パラメータのことである。パラメータを並べたパラメータベクトルを $\psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)^T$ 、モデル関数と参照データの値の差、残差を $r_i = y_i - f(x_i|\psi)$ とする。最小二乗法の目的は、残差の二乗和 $S = \sum_{i=1}^m r_i^2$ を最小にするような ψ を見つけることである。

パラメータベクトルを $\Delta\psi$ だけ変化させたとき、 S の変化は 1 次の精度で次のように近似できる。

$$S(\psi + \Delta\psi) \simeq S(\psi) + \nabla S(\psi)^T \Delta\psi. \quad (3.104)$$

∇ は ψ による微分を表す。(3.104) の両辺を微分すると

$$\nabla S(\psi + \Delta\psi) \simeq \nabla S(\psi) + H \Delta\psi \quad (3.105)$$

を得る。ここで、 $H = \nabla(\nabla S(\psi)^T)$ である。 S が $\psi + \Delta\psi$ で最小値を取るとき、 $\nabla(\psi_k + \Delta\psi) = 0$ となるので、 $\Delta\psi$ は次のように近似できる。

$$\Delta\psi = -H^{-1} \nabla S(\psi_k). \quad (3.106)$$

モデル関数が非線形である場合、 $\Delta\psi$ は過大に見積もられている場合が多くあるので、十分小さな縮小因子 α ($0 < \alpha \leq 1$) を含めて、更新方程式を次のようにおく。

$$\psi^{(k+1)} = \psi^{(k)} + \alpha \Delta\psi^{(k)}. \quad (3.107)$$

3.8.2 Gauss-Newton 法

$\Delta\psi$ はモデル関数の 2 階微分を含んでいるため、容易に計算できないことがある。そこで、次に示す Gauss-Newton 法を用いる。Gauss-Newton 法ではヘッセ行列 H の計算において r_i の 2 階微分を無視し、1 階微分のみを用いてこれを近似する。この近似は残差が十分小さいか、モデル関数の非線形性が小さい場合である。

$$\begin{aligned}
 H_{jk} &= \frac{\partial}{\partial\psi_j} (\nabla S)_k \\
 &= 2 \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial r_i}{\partial\psi_j} \frac{\partial r_i}{\partial\psi_k} + r_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial\psi_j \partial\psi_k} \right) \quad 0 \text{ (neglect)} \\
 &\simeq 2 \sum_{i=1}^m (J_r)_{ij} (J_r)_{ik} \\
 &= 2 \sum_{i=1}^m (J_r^T)_{ji} (J_r)_{ik}, \\
 H &= 2J_r^T J_r. \tag{3.108}
 \end{aligned}$$

J_r は残差ベクトル $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_m)^T$ のヤコビアンである。勾配 ∇S はヤコビアンを用いて次のように書き直せる。

$$\begin{aligned}
 (\nabla S)_j &= 2 \sum_{i=1}^m r_i \frac{\partial r_i}{\partial\psi_j} \\
 &= 2 \sum_{i=1}^m (J_r^T)_{ji} r_i \quad (J_r)_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial\psi_j}, \\
 \nabla S &= 2J_r^T \mathbf{r}. \tag{3.109}
 \end{aligned}$$

これらを踏まえて、更新方程式は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 \psi_{k+1} &= \psi_k - \alpha H^{-1} \nabla S(\psi_k) \\
 &\simeq \psi_k - 2\alpha (J_r^T J_r)^{-1} J_r^T \mathbf{r} \\
 &= \psi_k + 2\alpha (J_f^T J_f)^{-1} J_f^T \mathbf{r}. \tag{3.110}
 \end{aligned}$$

J_f は $(f(x_1), f(x_2), \dots, f(x_m))^T$ のヤコビアンである。残差 r_i に重み w_i を掛けたい場合は、更新方程式 (3.110) において $f(x_i)$ および r_i にそれぞれ w_i を乗じればよい。

最適化においては、L. Paulatto らの線幅を M- Γ -K-M 線上でほぼ等間隔に 100 点 (すべての分岐を合わせて 600 点) でサンプリングし、また分岐ごとに線幅の平均値を取りその逆数を重みとしてフィッティングした。 $\partial f(x_i)/\partial\psi_j$ の計算には、次の 4 次精度中心差分公式を用いた。

$$\frac{\partial f(x_i)}{\partial\psi_j} = \frac{f(x_i|\psi_j - 2\Delta) - 8f(x_i|\psi_j - \Delta) + 8f(x_i|\psi_j + \Delta) - f(x_i|\psi_j + 2\Delta)}{12\Delta}. \tag{3.111}$$

最適化の途中経過を見ながら、 $\Delta = 0.05, 2\alpha = 0.015$ とした。また、パラメータの初期値を何度か適当に買えて、毎回同じ値に収束することを確認した。

第 4 章 格子の熱伝導率

熱伝導には、散乱的 (diffusive) な熱伝導と弾道的 (ballistic) な熱伝導の 2 種類がある。前者は、フォノンが何度も散乱されながら熱を運ぶ状況、後者は、フォノンが高温領域から低温領域まで散乱されること無く熱を運ぶ状況での熱伝導である。グラフェンのサンプルサイズ、あるいは熱浴間の距離を L とすると、 L がフォノンの平均自由行程 (MFP) より十分大きい場合、熱伝導は散乱的になり、 L が MFP より十分小さい場合には弾道的になる、 L が MFP と同程度のときには、拡散的な熱伝導と弾道的な熱伝導が共存すると考えられる。まず、散乱的な熱伝導率の計算方法から示す。

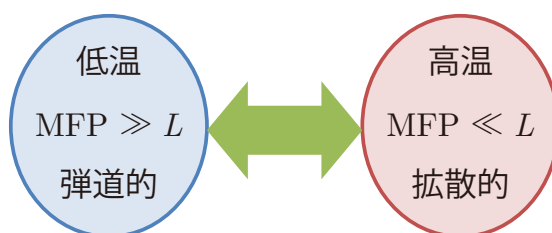


図 4.1: 弾道的な熱伝導と拡散的な熱伝導の間には過渡的な領域が存在する

4.1 フォノンのボルツマン方程式

系が熱的に定常状態にあるとき、フォノンの分布は時間変化しない。フォノンの占有数を変化させる要因には、熱勾配に従い温度の低い方へフォノンが移動する拡散 (diffusion) と、非調和項などによる散乱 (scattering) があるが、定常状態では両者の効果が釣り合っていると考えられる。この関係はフォノンのボルツマン方程式と呼ばれる次の式で表される。

$$\frac{\partial n_{qs}}{\partial t} = \frac{\partial n_{qs}}{\partial t} \Big|_{\text{diff}} + \frac{\partial n_{qs}}{\partial t} \Big|_{\text{scatt}} = 0. \quad (4.1)$$

diff が拡散項、scatt が散乱項を表す。拡散項は次のように書ける。

$$\frac{\partial n_{qs}}{\partial t} \Big|_{\text{diff}} = -\mathbf{v}_{qs} \cdot \nabla T \frac{\partial n_{qs}}{\partial T}. \quad (4.2)$$

ここで $\mathbf{v}_{\mathbf{q}s} = \nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\mathbf{q}s}$ はフォノン $\mathbf{q}s$ の群速度、つまりフォノンが熱を運ぶ速度で、 ∇T は温度勾配である。 $\partial n_{\mathbf{q}s}/\partial T \nabla T$ は温度勾配によるフォノンの占有数の空間変化率である。系が熱平衡状態に近いとして $n_{\mathbf{q}s} \simeq \bar{n}_{\mathbf{q}s}$ と仮定すると、 $\partial n_{\mathbf{q}s}/\partial T \simeq \partial \bar{n}_{\mathbf{q}s}/\partial T$ となるので (4.2) は次のように書ける。

$$\left. \frac{\partial n_{\mathbf{q}s}}{\partial t} \right|_{\text{diff}} = -\mathbf{v}_{\mathbf{q}s} \cdot \nabla T \frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{q}s}}{\partial T} \equiv X_{\mathbf{q}s}. \quad (4.3)$$

また、緩和時間近似 (3.80) より散乱項は次のように書ける。

$$\left. \frac{\partial n_{\mathbf{q}s}}{\partial t} \right|_{\text{scatt}} = -\frac{\bar{n}_{\mathbf{q}s}(\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1)}{\tau_{\mathbf{q}s}} \psi_{\mathbf{q}s} \equiv -\Gamma_{\mathbf{q}s} \psi_{\mathbf{q}s}. \quad (4.4)$$

(4.3) および (4.4) より、ボルツマン方程式 (4.1) は次のように書き直せる。

$$X_{\mathbf{q}s} = \Gamma_{\mathbf{q}s} \psi_{\mathbf{q}s}. \quad (4.5)$$

これを解くと、緩和時間近似のよるボルツマン方程式の解が得られる。

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{q}s} &= \Gamma_{\mathbf{q}s}^{-1} X_{\mathbf{q}s} \\ &= \frac{\tau_{\mathbf{q}s}}{\bar{n}_{\mathbf{q}s}(\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1)} X_{\mathbf{q}s} \\ &= -\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}s}}{k_B T^2} \tau_{\mathbf{q}s} \mathbf{v}_{\mathbf{q}s} \cdot \nabla T. \end{aligned} \quad (4.6)$$

$\psi_{\mathbf{q}s}$ の定義 (3.79) より

$$\psi_{\mathbf{q}s} = \frac{n_{\mathbf{q}s} - \bar{n}_{\mathbf{q}s}}{\bar{n}_{\mathbf{q}s}(\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1)} \quad (4.7)$$

なので、解は次のようにも書ける。

$$n_{\mathbf{q}s} - \bar{n}_{\mathbf{q}s} = -\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}s}}{k_B T^2} \bar{n}_{\mathbf{q}s}(\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1) \tau_{\mathbf{q}s} \mathbf{v}_{\mathbf{q}s} \cdot \nabla T. \quad (4.8)$$

(4.8) を用いて、次節で拡散的な熱伝導率の表式を求める。

4.2 拡散的な熱伝導率

熱伝導率の定義は次のフーリエの法則により定義される。

$$\mathbf{Q} = -\mathcal{K} \nabla T. \quad (4.9)$$

フーリエの法則は熱流束（単位時間あたりに単位面積を通過する熱量） \mathbf{Q} と温度勾配 ∇T の間に線形な関係を仮定する。 ∇T は温度の高い方向を示すベクトルであり、熱流は温度

の高い方から低い方へ発生するので、係数を正にとるために負号が付いている。熱伝導率 \mathcal{K} はスカラーではなくテンソルで、成分表示では次のように書ける。

$$Q_\alpha = - \sum_{\beta} \mathcal{K}_{\alpha\beta} \nabla T_\beta. \quad (4.10)$$

熱流束 \mathbf{Q} の微視的なモデルは次のように与えられる。

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{V} \sum_{qs} \hbar\omega_{qs} (n_{qs} - \bar{n}_{qs}) \mathbf{v}_{qs}. \quad (4.11)$$

$\hbar\omega_{qs}$ はフォノン 1 個あたりが運ぶ熱量、 $n_{qs} - \bar{n}_{qs}$ は熱伝導に寄与する有効なフォノンの数、 V は系の体積である。(4.9) と (4.11) より、熱伝導率テンソルは次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{\alpha\beta} &= - \frac{Q_\alpha \nabla T_\beta}{|\nabla T|^2} \\ &= - \frac{1}{V |\nabla T|^2} \sum_{qs} \hbar\omega_{qs} (n_{qs} - \bar{n}_{qs}) v_{qs\alpha} \nabla T_\beta. \end{aligned}$$

通常物質と同様に、グラフェンにおいても熱流束は温度勾配に沿って発生する ($\mathbf{Q} \parallel \nabla T$) こと、さらに熱伝導は等方的であることを仮定すると、 $\mathcal{K}_{\alpha\beta} = \kappa^{\text{diff}} \delta_{\alpha\beta}$ 、 $Q_\alpha \nabla T_\alpha = \frac{1}{2} \mathbf{Q} \cdot \nabla T$ とおける。3次元物質の場合は係数は $1/3$ である。 κ^{diff} は単位格子内の原子を区別するラベル $\kappa \in \{A, B\}$ とは無関係なので注意されたい。前節で求めたボルツマン方程式の解 (4.8) を用いると、計算可能な熱伝導率の式が得られる。

$$\begin{aligned} \kappa^{\text{diff}} &= - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{Q} \cdot \nabla T}{|\nabla T|^2} \\ &= - \frac{1}{2V |\nabla T|^2} \sum_{qs} \hbar\omega_{qs} (n_{qs} - \bar{n}_{qs}) \mathbf{v}_{qs} \cdot \nabla T \\ &= \frac{\hbar^2}{2Vk_B T^2} \sum_{qs} \omega_{qs}^2 \tau_{qs} \bar{n}_{qs} (\bar{n}_{qs} + 1) |v_{qs}|^2. \end{aligned} \quad (4.12)$$

(4.12) の最後の行で (4.8) を用いた。グラフェンは 2次元物質であるが、熱伝導率の計算においては体積を $V = N \Omega d_{\text{graphite}}$ と定義するのが通例であるため、これに従った。 N は FBZ のサンプル点の数、 Ω はグラフェンの単位格子の面積、 $d_{\text{graphite}} = 3.35 \text{ \AA}$ はグラファイトの層間距離である。

また、フォノン qs の単位体積あたりの格子比熱 C_{vqs} を次のように定義する。

$$C_{vqs} = \frac{\hbar^2}{Vk_B T^2} \omega_{qs}^2 \bar{n}_{qs} (\bar{n}_{qs} + 1), \quad C_v = \frac{V}{2Nm_C} \sum_{qs} C_{vqs}. \quad (4.13)$$

C_v は (2.11) で定義した質量あたりの格子比熱である。熱伝導率は比熱 C_{vqs} 、フォノンの平均自由行程 $\Lambda_{qs} = \tau_{qs} v_{qs}$ ($\parallel \mathbf{v}_{qs}$)、および群速度 \mathbf{v}_{qs} の積として表現できる^[25]。

$$\kappa^{\text{diff}} = \frac{1}{2} \sum_{qs} C_{vqs} \Lambda_{qs} \cdot \mathbf{v}_{qs}. \quad (4.14)$$

(4.12) で熱伝導率の等方性を仮定したが、これを確認するため、次のように全体の熱伝導率に対する面内の 2 成分の寄与を計算した。

$$\kappa_{xx}^{\text{diff}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}s} C_{v\mathbf{q}s} |\Lambda_{\mathbf{q}sx}| |v_{\mathbf{q}sx}|, \quad (4.15)$$

$$\kappa_{yy}^{\text{diff}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}s} C_{v\mathbf{q}s} |\Lambda_{\mathbf{q}sy}| |v_{\mathbf{q}sy}|. \quad (4.16)$$

本研究で用いた非調和パラメータでは、いずれの場合も常に $\kappa_{xx}^{\text{diff}} = \kappa_{yy}^{\text{diff}} = \kappa^{\text{diff}}/2$ であり、熱伝導率は等方的であった。

4.3 同位体不純物による散乱

同位体不純物や他の原子による置換の効果は、1955 年に P. G. Klemens らによって定式化された^[26]。質量の異なる原子が含まれていると、運動エネルギーの大きさが質量により変化する。原子 $l\kappa$ の運動量は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(l\kappa) &= \sqrt{\frac{\hbar m_{l\kappa}}{2N}} \sum_{\mathbf{q}s} \sqrt{\omega_{\mathbf{q}s}} \mathbf{e}'^*(\kappa|\mathbf{q}s) (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar m_{l\kappa}}{2N}} \sum_{\mathbf{q}s} \sqrt{\omega_{\mathbf{q}s}} \mathbf{e}'^*(\kappa|\mathbf{q}s) (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_{l\kappa}). \end{aligned} \quad (4.17)$$

$\mathbf{x}_{l\kappa}$ は原子 $l\kappa$ の平衡位置、 \mathbf{e}' は (3.34) で導入した、C-type のダイナミカルマトリクスの固有ベクトルである。 \mathbf{e}' は (3.31) のように単位格子内で規格化されているとする。 $m_{l\kappa}$ を平均質量 $\bar{m} = \sum_i f_i m_i$ で置き換えると、摂動ハミルトニアンは次のように書ける。

$$H_{\text{md}} = \sum_{l\kappa} \frac{1}{2} \Delta m_{l\kappa} \frac{1}{\bar{m}^2} |\mathbf{p}(l\kappa)|^2 \quad (\Delta m_{l\kappa} = m_{l\kappa} - \bar{m}). \quad (4.18)$$

md は ^{12}C と ^{13}C の混合に伴う質量差 “mass difference” の意である。

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}(l\kappa)|^2 &= \mathbf{p}(l\kappa) \cdot \mathbf{p}^\dagger(l\kappa) \\ &= \frac{\hbar \bar{m}}{2N} \sum_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s'} \sqrt{\omega_{\mathbf{q}s} \omega_{\mathbf{q}'s'}} \mathbf{e}'^*(\kappa|\mathbf{q}s) \cdot \mathbf{e}'(\kappa|\mathbf{q}'s') \\ &\quad \times (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger) (a_{\mathbf{q}'s'}^\dagger + a_{-\mathbf{q}'s'}) \exp[-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{x}_{l\kappa}]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

これを (4.18) に代入すると、摂動ハミルトニアンは次のように書ける。

$$\begin{aligned} H_{\text{md}} &= \sum_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s'} \frac{\hbar}{4N\bar{m}} \sqrt{\omega_{\mathbf{q}s} \omega_{\mathbf{q}'s'}} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger) (a_{\mathbf{q}'s'}^\dagger + a_{-\mathbf{q}'s'}) \mathcal{M}_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'} \\ &= \sum_{\mathbf{q}s, \mathbf{q}'s'} \frac{\hbar}{4N\bar{m}} \sqrt{\omega_{\mathbf{q}s} \omega_{\mathbf{q}'s'}} (a_{\mathbf{q}s} a_{\mathbf{q}'s'}^\dagger + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger a_{-\mathbf{q}'s'}) \mathcal{M}_{\mathbf{q}s}^{\mathbf{q}'s'}, \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\mathcal{M}_{q_s}^{q's'} = \sum_{l\kappa} \Delta m_{l\kappa} \mathbf{e}^{l*}(\kappa|\mathbf{q}_s) \cdot \mathbf{e}^l(\kappa|\mathbf{q}'s') \exp[-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{x}_{l\kappa}]. \quad (4.21)$$

摂動ハミルトニアン H_{md} は 2 つの生成消滅演算子の積からなるため、1 つのフォノンが別の 1 つのフォノンに散乱される過程を考えればよい。非調和項による散乱の計算と同様に、フェルミの黄金律を用いて散乱確率を求め、単一モード緩和時間近似 (3.6.3 節) を用いて緩和時間を求める。まず、散乱確率は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} P_{q_s}^{q's'} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n_{q_s} - 1, n_{q's'} + 1 | H_{\text{md}} | n_{q_s}, n_{q's'} \rangle|^2 \delta(\omega_{q's'} - \omega_{q_s}) \\ &= \frac{\pi}{2(N\bar{m})^2} n_{q_s} (n_{q's'} + 1) \omega_{q_s} \omega_{q's'} |\mathcal{M}_{q_s}^{q's'}|^2 \delta(\omega_{q's'} - \omega_{q_s}). \end{aligned} \quad (4.22)$$

ハミルトニアンの係数 $1/4$ は総和において同一の項が 2 つ現れるために 1 行目では $1/2$ として含まれている。ここで、同位体不純物は結晶中に一様かつランダムに分布しているとして、 $|\mathcal{M}_{q_s}^{q's'}|^2$ を次のように近似する。

$$\begin{aligned} |\mathcal{M}_{q_s}^{q's'}|^2 &= \mathcal{M}_{q_s}^{q's'} (\mathcal{M}_{q_s}^{q's'})^* \\ &= \sum_{l\kappa, l'\kappa'} \Delta m_{l\kappa} \Delta m_{l'\kappa'} \left(\mathbf{e}^{l*}(\kappa|\mathbf{q}_s) \cdot \mathbf{e}^l(\kappa|\mathbf{q}'s') \right) \left(\mathbf{e}^{l'*}(\kappa'|\mathbf{q}_s) \cdot \mathbf{e}^{l'}(\kappa'|\mathbf{q}'s') \right)^* \\ &\quad \times \exp[-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot (\mathbf{x}_{l\kappa} - \mathbf{x}_{l'\kappa'})] \\ &= \sum_{l\kappa} (\Delta m_{l\kappa})^2 |\mathbf{e}^{l*}(\kappa|\mathbf{q}_s) \cdot \mathbf{e}^l(\kappa|\mathbf{q}'s')|^2 + \sum_{l'\kappa' \neq l\kappa} (\text{same as above}) \\ &\simeq N \sum_i f_i (\Delta m_i)^2 \sum_{\kappa} |\mathbf{e}^{l*}(\kappa|\mathbf{q}_s) \cdot \mathbf{e}^l(\kappa|\mathbf{q}'s')|^2 \\ &= Ng\bar{m}^2 \mathcal{E}_{q_s}^{q's'}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

ただし、 $f_i, \Delta m_i$ はそれぞれ同位体 $i \in \{^{12}\text{C}, ^{13}\text{C}\}$ の原子の含有率および平均質量との差である。 $g = \sum_i f_i (1 - m_i/\bar{m})^2$, $\mathcal{E}_{q_s}^{q's'} = \sum_{\kappa} |\mathbf{e}^{l*}(\kappa|\mathbf{q}_s) \cdot \mathbf{e}^l(\kappa|\mathbf{q}'s')|^2$ とおいた。

$$P_{q_s}^{q's'} = \frac{\pi g}{2N} n_{q_s} (n_{q's'} + 1) \omega_{q_s} \omega_{q's'} \mathcal{E}_{q_s}^{q's'} \delta(\omega_{q's'} - \omega_{q_s}). \quad (4.24)$$

単位時間あたりのフォノンの減少率は

$$\begin{aligned} -\left. \frac{\partial n_{q_s}}{\partial t} \right|_{\text{md}} &= \sum_{q's'} (P_{q_s}^{q's'} - P_{q's'}^{q_s}) \\ &= \sum_{q's'} \bar{P}_{q_s}^{q's'} (\psi_{q_s} - \psi_{q's'}) \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{q's'} \frac{\pi g}{2N} \bar{n}_{q_s} (\bar{n}_{q's'} + 1) (\psi_{q_s} - \psi_{q's'}) \omega_{q_s} \omega_{q's'} \mathcal{E}_{q_s}^{q's'} \delta(\omega_{q's'} - \omega_{q_s}) \\ &= \sum_{q's' \neq q_s} \frac{\pi g}{2N} \bar{n}_{q_s} (\bar{n}_{q's'} + 1) \psi_{q_s} \omega_{q_s} \omega_{q's'} \mathcal{E}_{q_s}^{q's'} \delta(\omega_{q's'} - \omega_{q_s}). \end{aligned} \quad (4.26)$$

最後の行で単一モード緩和時間近似 (3.6.3 節) を用いた。以上より、同位体不純物による散乱の線幅は次のように近似できる。

$$\tau_{qs(\text{md})}^{-1} = \frac{\pi g}{2N} \sum_{q's' \neq qs} \frac{\bar{n}_{q's'} + 1}{\bar{n}_{qs} + 1} \omega_{qs} \omega_{q's'} \mathcal{E}_{qs}^{q's'} \delta(\omega_{q's'} - \omega_{qs}). \quad (4.27)$$

線幅は散乱前後のフォノンの固有ベクトルの内積 $\mathcal{E}_{qs}^{q's'}$ を因子に含むため、同位体不純物散乱では、面内モードは面内モードに、面外モードは面外モードに散乱される。

また、平均質量の変化に伴ってフォノンの振動数も変化する。すなわち、自然比の平均質量を \bar{m}_{nat} 、振動数を ω_{nat} とすると、平均質量 \bar{m} に対しては振動数が次のようにスケールする。

$$\omega = \sqrt{\frac{\bar{m}_{\text{nat}}}{\bar{m}}} \omega_{\text{nat}}. \quad (4.28)$$

あるいは、振動数をスケールする代わりに、次のように温度をスケールすることで同じ補正を得られる。

$$T = \sqrt{\frac{\bar{m}_{\text{nat}}}{\bar{m}}} T_{\text{nat}}. \quad (4.29)$$

4.4 弾道的な熱伝導率

系のサイズがフォノンの平均自由行程よりも十分小さい場合には、熱伝導は以上で定式化したフーリエの法則に従う拡散的 (diffusive) な熱伝導ではなく、フォノンが高温領域から低温領域まで散乱されずに移動する弾道的 (ballistic) な熱伝導になる。弾道的な熱伝導では、 x 方向に温度勾配があるとき、熱流束の大きさは次の式で定義される^[6]。

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{V} \sum_{qs} \hbar \omega_{qs} (n_{qs, T_{\text{hot}}} - n_{qs, T_{\text{cold}}}) v_{qsx} \theta(v_{qsx}) \\ &\simeq \frac{1}{V} \sum_{qs} \hbar \omega_{qs} \frac{\partial \bar{n}_{qs}}{\partial T} \Delta T v_{qsx} \theta(v_{qsx}). \end{aligned} \quad (4.30)$$

$\Delta T = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$ は高温領域と低温領域の温度差である。また、 $\theta(v_{qsx})$ は v_{qsx} が正の場合 1 を、負の場合 0 をとる。熱を運ぶフォノンは高温領域から低温領域に向かうものであるため、この因子によって熱流束に寄与する波数を制限している。熱伝導率は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \kappa^{\text{ball}} &= \frac{Q}{\Delta T / L} \\ &= \frac{L}{V} \sum_{qs} \hbar \omega_{qs} \frac{\partial \bar{n}_{qs}}{\partial T} v_{qsx} \theta(v_{qsx}) \\ &= \frac{L \hbar^2}{V k_B T^2} \sum_{qs} \omega_{qs}^2 \bar{n}_{qs} (\bar{n}_{qs} + 1) v_{qsx} \theta(v_{qsx}). \end{aligned} \quad (4.31)$$

L は低温領域と高温領域の間の距離である。弾道的な熱伝導の熱伝導率は熱浴間の距離に L 比例する。平均自由行程が L と同程度の場合には、拡散的な熱伝導と弾道的な熱伝導が同時に起こると考えられる。(4.31) を拡散的な熱伝導率の表式 (4.14) と同様に比熱を用いて書き直すと、次のようになる。

$$\kappa^{\text{ball}} = L \sum_{\mathbf{q}s} C_{v\mathbf{q}s} v_{\mathbf{q}s} \theta(v_{\mathbf{q}s}). \quad (4.32)$$

比較のため、改めて拡散的な熱伝導率 (4.14) も示す。

$$\kappa^{\text{diff}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}s} C_{v\mathbf{q}s} \Lambda_{\mathbf{q}s} |v_{\mathbf{q}s}|. \quad (4.33)$$

両者で異なる因子は、 κ^{ball} の $L v_{\mathbf{q}s} \theta(v_{\mathbf{q}s})$ と κ^{diff} の $\Lambda_{\mathbf{q}s} |v_{\mathbf{q}s}|/3$ である。より単純な比較のため、次のような対応関係を考える。

$$\langle v_{\mathbf{q}s} \theta(v_{\mathbf{q}s}) \rangle = |v_{\mathbf{q}s}| \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \cos\theta = \frac{|v_{\mathbf{q}s}|}{\pi}. \quad (4.34)$$

これより、 $3L/\pi$ が拡散的な熱伝導の表式における平均自由行程に相当する量であることが分かる。言い換えると、フォノン $\mathbf{q}s$ の熱伝導率に関して次のような関係が成り立つ。

$$\frac{\kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{diff}}}{\kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{ball}}} = \frac{\pi |\Lambda_{\mathbf{q}s}|}{2L}. \quad (4.35)$$

拡散的な熱伝導と弾道的な熱伝導が交代する温度を調べるには、MFP の温度依存性を知る必要がある。分岐 s のフォノンの“MFP の平均値”を次のように定義する。

$$\langle \Lambda_s \rangle = \frac{\sum_{\mathbf{q}} \kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{diff}}}{\sum_{\mathbf{q}} \kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{diff}} / |\Lambda_{\mathbf{q}s}|} = \frac{\sum_{\mathbf{q}} C_{v\mathbf{q}s} \Lambda_{\mathbf{q}s} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{q}s}}{\sum_{\mathbf{q}} C_{v\mathbf{q}s} |v_{\mathbf{q}s}|}, \quad (4.36)$$

$$\langle \Lambda_{\text{All}} \rangle = \frac{\sum_{\mathbf{q}s} \kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{diff}}}{\sum_{\mathbf{q}s} \kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{diff}} / |\Lambda_{\mathbf{q}s}|} = \frac{\sum_{\mathbf{q}s} C_{v\mathbf{q}s} \Lambda_{\mathbf{q}s} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{q}s}}{\sum_{\mathbf{q}s} C_{v\mathbf{q}s} |v_{\mathbf{q}s}|}. \quad (4.37)$$

$\langle \Lambda_s \rangle$ は分岐 s 内で熱伝導率に寄与しているモードに重みを付けて計算した MFP の平均値で、 $\langle \Lambda_{\text{All}} \rangle$ はすべての分岐に渡って計算した平均値である。

また、(4.35) より、拡散的な熱伝導と弾道的な熱伝導を合わせた熱伝導率 κ を次のように定義する。

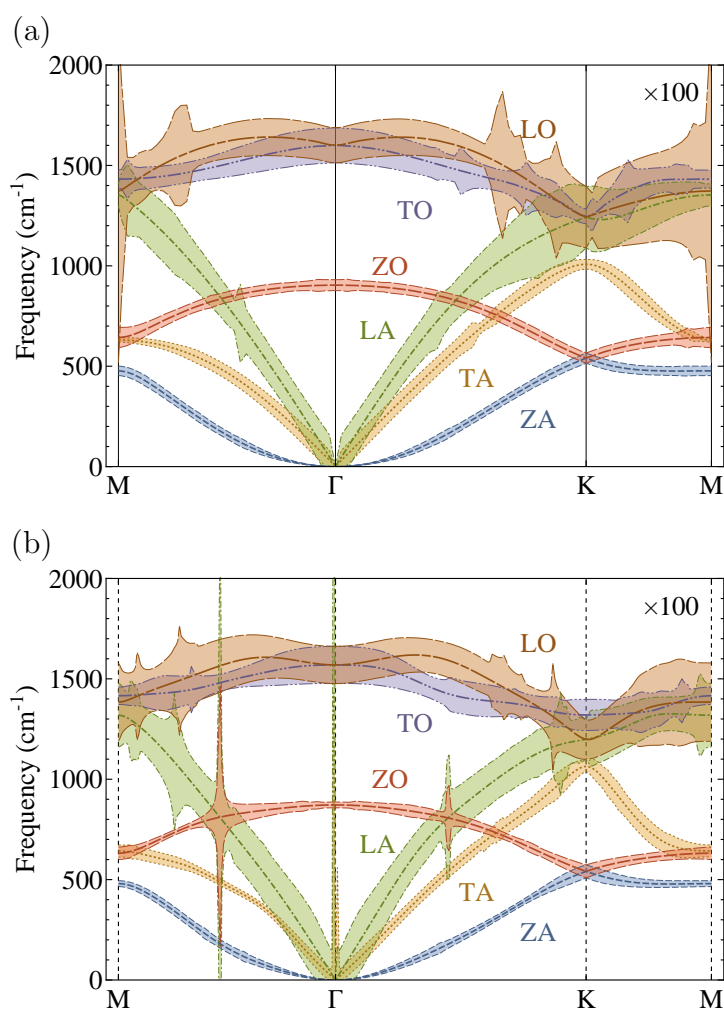
$$\begin{aligned} \kappa &= \sum_{\mathbf{q}s} \min \left\{ \frac{\pi |\Lambda_{\mathbf{q}s}|}{2L}, 1 \right\} \cdot \kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{ball}} \\ &= \sum_{\mathbf{q}s} \begin{cases} \kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{ball}} & \Lambda_{\mathbf{q}s} > 2L/\pi \\ \kappa_{\mathbf{q}s}^{\text{diff}} & \Lambda_{\mathbf{q}s} < 2L/\pi \end{cases}. \end{aligned} \quad (4.38)$$

この定義では、各フォノン $\mathbf{q}s$ に関して、その MFP が L より小さいときは拡散的、大きいときは弾道的になる。低温極限ではすべてのフォノンが弾道的であり、温度を上げていくと、徐々に拡散的なフォノンの割合が増えて拡散的な熱伝導に近づいていく。

第 5 章 結果

5.1 非調和パラメータの決定と拡散的な熱伝導率

L. Paulatto らの第一原理計算による線幅のデータ^[3]を基に、フィッティングによって決定した非調和パラメータを表 5.1 に示す。これをパラメータ I とする。パラメータ I に基づいて計算した線幅を図 5.1 (a) に示す。比較のため、フィッティングのために抽出したデータを基に L. Paulatto らの線幅をプロットしたものも図 5.1 (b) に示す。



単位 : eV/Å³

	ψ_r	ψ_{ti}	ψ_{to}
1NN	37.275	5.270	4.379
2NN	-1.995	8.197	0.518
3NN	0.331	-0.248	0.000
4NN	-0.244	-1.197	0.484

表 5.1: パラメータ I

図 5.1: (a) L. Paulatto らの分散関係と線幅^[3]をフィッティングのため再サンプリングしたもの (b) パラメータ I による線幅 線幅はすべて 100 倍に拡大して表している

表 5.2: 各非調和項が引き起こす散乱の種類 () 内の数字は 1 つの散乱過程に関わるフォノンの数

パラメータ	非調和項の例	面内振動の散乱	面外振動の散乱
ψ_r	$-\psi_r^{(1)}(u_{B_1x} - \psi_{Ax})^3$	○ (3)	×
ψ_{ti}	$\psi_{ti}^{(1)}(u_{B_1x} - \psi_{Ax})(u_{B_1y} - \psi_{Ay})^2$	○ (3)	×
ψ_{to}	$\psi_{to}^{(1)}(u_{B_1x} - \psi_{Ax})(u_{B_1z} - \psi_{Az})^2$	○ (1)	○ (2)

Paulatto らの線幅においては LO フォノンが M 点において非常に大きな幅を持っている。これは $LO_M \leftrightarrow ZO_\Gamma + ZA_M$ という散乱過程に起因するものとされる。Paulatto らの分散関係においては $\omega_{\Gamma,ZO} + \omega_{M,ZA} = 1381 \text{ cm}^{-1}$ であり、 $\omega_{M,LO} = 1373 \text{ cm}^{-1}$ と非常に近い振動数になるため、この散乱過程はエネルギー保存則をよく満たし多くの散乱が起こるものと考えられる。一方、我々の分散関係においては、 $\omega_{\Gamma,ZO} + \omega_{M,ZA} = 1384 \text{ cm}^{-1}$ で、 $\omega_{LO_M} = 1351 \text{ cm}^{-1}$ とは若干離れているため、Paulatto らの線幅のような特徴は見られない。最小二乗法によるフィッティングに際しては、この相違が過大な影響を与えないよう LA_M の線幅の重みを 1/2 にした。

その他の大きな相違点として、3.7.3 節で述べたように、我々の線幅には Paulatto らの線幅に見られない、いくつかの発散が存在する。発散の要因を確認するため、また、パラメータと線幅の関係について調べるため、パラメータ I のうち、非調和パラメータ ψ_r, ψ_{ti} のみを与えた場合の線幅 (図 5.2 (a)) と、 ψ_{to} のみを与えた場合の線幅 (図 5.2 (b)) をプロットした。表 5.2 に示すように、 ψ_r, ψ_{ti} は 3 つの面内モードが関わる散乱過程を引き起こすパラメータであり、 ψ_{to} は 1 つの面内モードと 2 つの面外モードが関わる散乱を引き起こすパラメータである。

ψ_r, ψ_{ti} のみの場合、ZA、ZO 分岐は線幅を持たないのに対し、 ψ_{to} はすべての分岐に線幅を与えていることが分かる。また、 ψ_r, ψ_{to} は主に 900 cm^{-1} 以上の振動数を持つフォノンモードに振幅を与え、 ψ_{to} は 900 cm^{-1} 以下の振動数を持つフォノンモードに振幅を与えていることが分かる。これは、 ψ_{to} の散乱に関わる ZA、ZO 分岐の振動数が最大 $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ であるため、関与できる面内モードも比較的低い振動数のものに限られるためである。

ZA、ZO 分岐の線幅は他の面内モードの線幅より比較的小さいのは、面外方向の変位に対して格子ポテンシャルは対称的であり、表 5.2 のよに散乱を引き起こす非調和項が少ないためである。

図 5.1: (a) fig/linewidthLPaul.pdf (b) fig/linewidth1.pdf

図 5.2: fig/linewidth1Montage.pdf

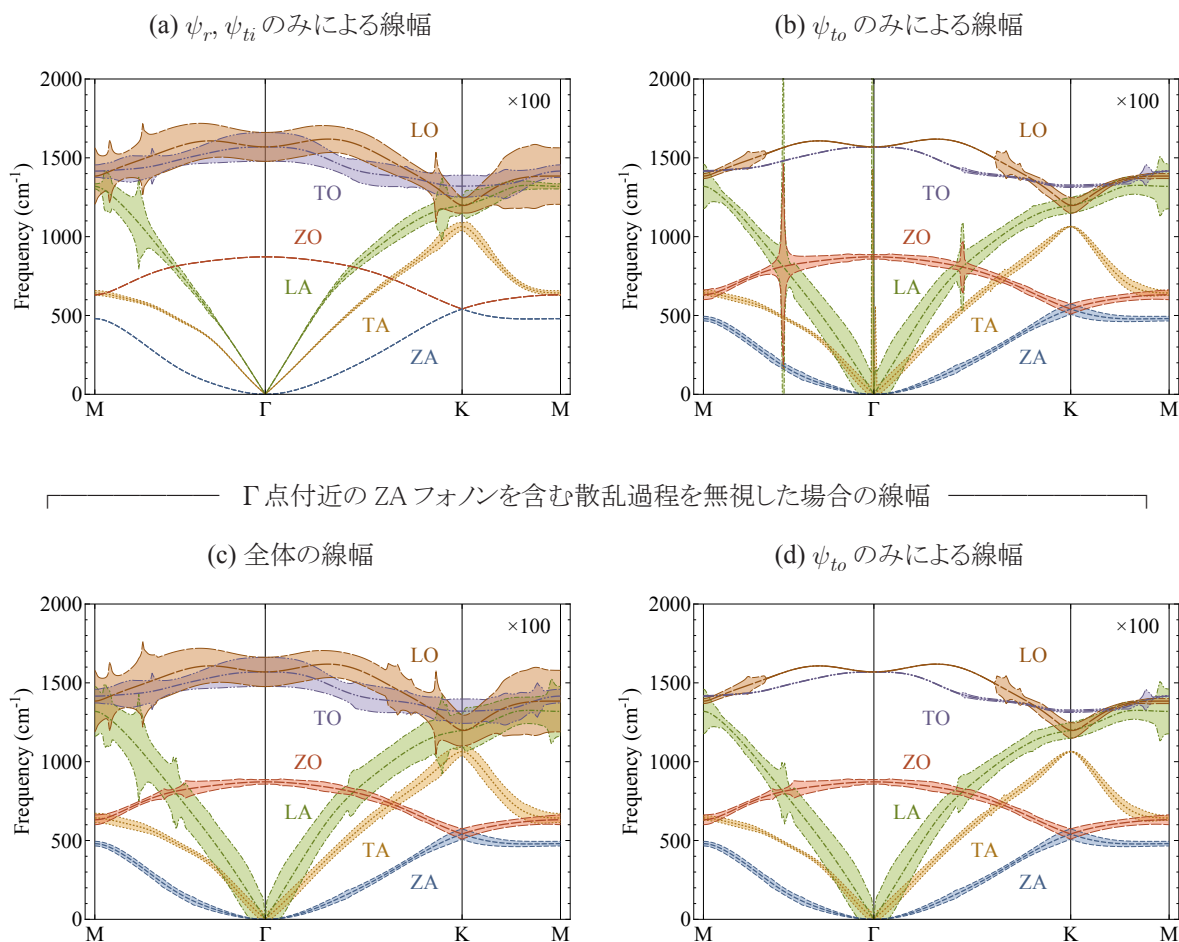


図 5.2: 上: パラメータ I の線幅を (a) ψ_r, ψ_{ti} の寄与と (b) ψ_{to} の寄与に分解したものである。両者の線幅は独立な散乱過程に由来するものであり、パラメータ I の線幅はこれらを足しあわせたものになっている。下: 線幅の発散を避けてフィッティングのため、発散の要因である散乱過程を除外して計算した線幅 (c) パラメータ I による線幅 (d) ψ_{to} の寄与のみ

我々の線幅に見られる発散はすべて ψ_{to} パラメータに由来している。さらに、これらの発散は ZA モードの Γ 点付近のフォノンが関わる散乱過程によるものであることが分かった。フィッティングでは、これらの発散を避けるため波数が $0.06|\mathbf{K}|$ 未満の ZA モードを含む散乱過程を除外した。除外した場合の線幅を図 5.2 (c), (d) に示す。発散はすべて無くなっていることが分かる。フィッティング以外の計算においては、この除外は行わずにすべての散乱過程を含めて計算を行った。

次に、パラメータ I に基づいて計算した熱伝導率の温度依存性と、各モードからの寄与を図 5.3 に示す。熱伝導率に最も大きく寄与しているのは ZA フォノンである。これは、常温の領域で ZA フォノンの状態密度、あるいは比熱が最も大きいため、また、ZA 分岐

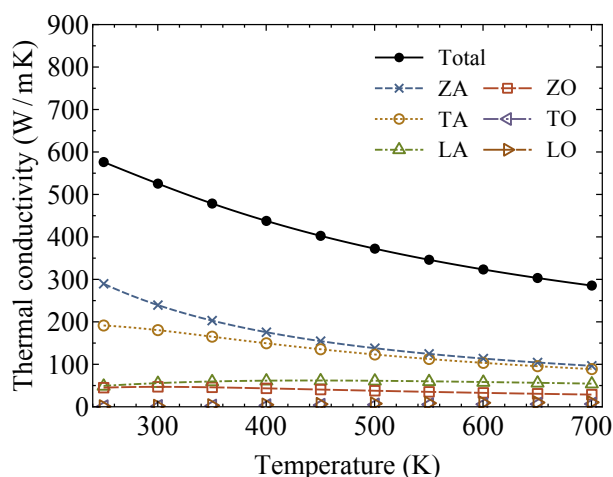


図 5.3: パラメータ I による熱伝導率の温度依存性

の線幅が比較的小さいためである。1.4 節で述べたように、実験では基板上に置かれたグラフェンの熱伝導率は空中のグラフェンに比べ低い熱伝導率を示す傾向にあるが、これは基板上に固定されることで面外の ZA フォノンが励起しにくくなるためと考えられる。

熱伝導に寄与するのは主に ZA 分岐と、TA、LA 分岐の振動数の小さなフォノンであり、また、これらのフォノンの線幅を決定しているのは ψ_{to} パラメータである。フォノンの熱伝導率は線幅に比例しているため、 ψ_{to} パラメータが熱伝導率の決定において特に重要な役割を果たしていると言える。

パラメータ I での 300 K および 500 K での熱伝導率の比は約 1.4 であるが、実験による熱伝導率は、0.01% ^{13}C のサンプルにおいて 2.2 から 2.5 程度であり、熱伝導率が温度とともに急激に低下している。このような実験による熱伝導率の傾向を、パラメータを調整することで再現可能であるか試みた。

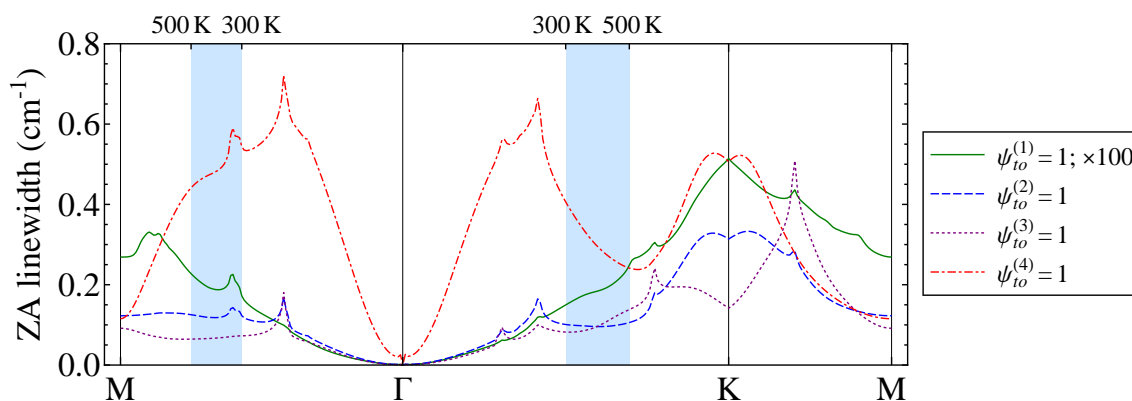


図 5.4: 第 4 近接までの ψ_{to} パラメータによる ZA 分岐の線幅の特徴

第 1 から第 4 近接までの ψ_{to} パラメータをそれぞれ単独に入れたときの、ZA 分岐の線幅を図 5.4 に示す。例えば $\psi_{to}^{(1)} = 1$ と書かれているのは、第 4 近接までの 12 個のパラメータのうち $\psi_{to}^{(1)}$ のみを $1\text{eV}/\text{\AA}^3$ として、残りのすべてのパラメータを 0 とした場合の線幅である。また、300K から 500K に対応する振動数を持つ ZA モードの波数の範囲を、薄い四角形示した。この範囲で $\psi_{to}^{(1)}$ から $\psi_{to}^{(3)}$ の線幅は温度とともに上昇しているか、ほぼ一定であるのに対し、 $\psi_{to}^{(4)}$ の線幅は温度とともに低下している。熱伝導率は線幅が小さいほど大きくなるため、 $\psi_{to}^{(4)}$ パラメータの存在により、熱伝導率の温度依存性が緩やかになっていると考えられる。

以上の事実を考慮して、実験の傾向を再現するため $\psi_{to}^{(4)}$ を除いた 11 個のパラメータのみを最適化した結果を次に示す。これをパラメータ II (表 5.3) とする。

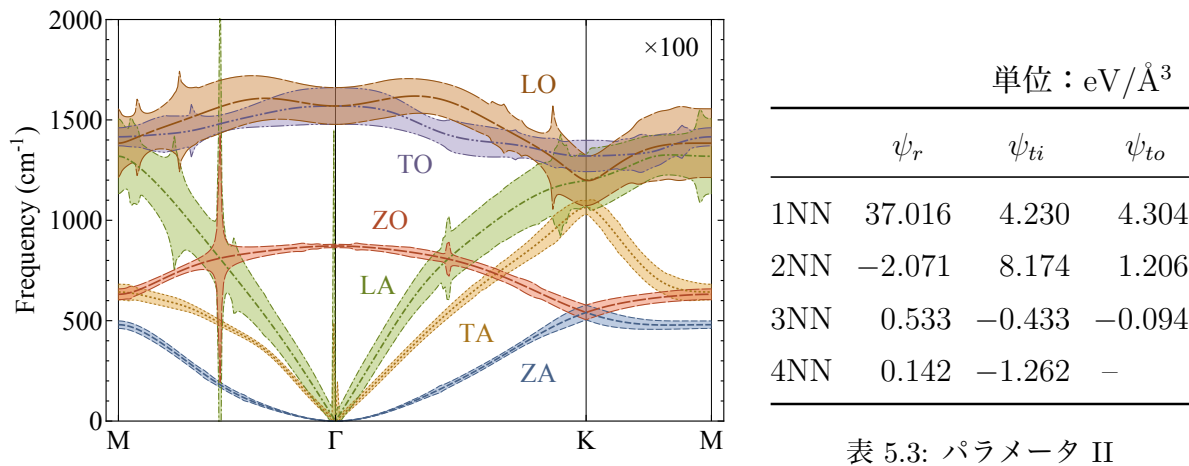


図 5.5: パラメータ II による線幅

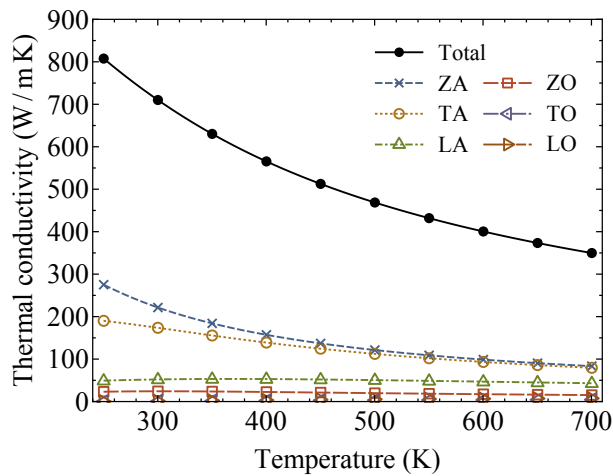


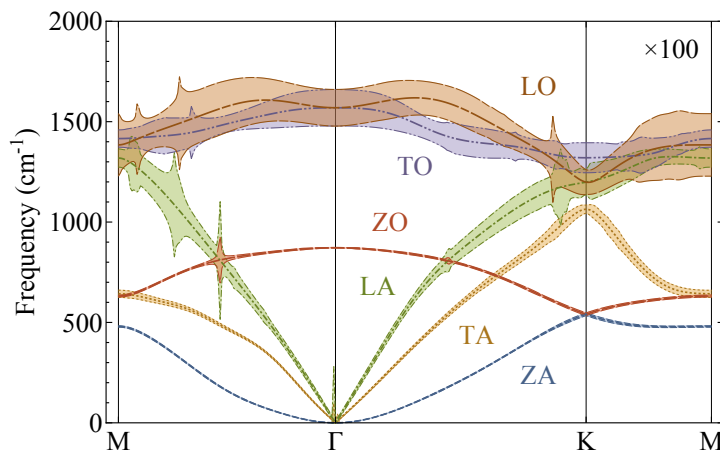
図 5.6: パラメータ II による熱伝導率の温度依存性

図 5.5 にパラメータ II によるフォノンの線幅を、図 5.6 に熱伝導率を示す。第 4 近接の原子間の ψ_{to} パラメータ $\psi_{to}^{(4)}$ が無いことにより、 Γ 点付近の長波長、低い振動数のフォノンの線幅が減少している。また熱伝導率に関しては、パラメータ II では $\kappa_{500K}/\kappa_{300K}$ が約 1.5 となり、パラメータ I の 1.4 に比べて若干急峻になった。

最後に、第 3 近接までの ψ_{to} パラメータを一斉にスケールし、熱伝導の温度依存性になるべく実験結果に近くなるよう調整したパラメータ III (表 5.4) についての結果を示す。図 5.7 がフォノンの線幅、図 5.9 が熱伝導率である。 ψ_{to} パラメータを縮小したことで、低振動数のフォノンの線幅が減少、熱伝導率は増大している。

図 5.9 には天然比の ^{13}C を入れた場合の熱伝導率も示している。同位体不純物による散乱がある場合、面外振動モード (ZA, ZO) の熱伝導率が低下していることが分かる。4.3 節で述べたように、同位体不純物散乱は面内モードどうし、または面外モードどうしの散乱であるが、面外モードは分散関係にフラットな領域が多いため、エネルギー保存則を満たす散乱過程が多く存在するものと考えられる。

以上の操作は非常に人為的ではあるが、これにより実験の熱伝導率を与えるようなフォノンの平均自由行程の大きさを知ることができる。



単位 : eV/Å³			
	ψ_r	ψ_{ti}	ψ_{to}
1NN	37.016	4.230	1.852
2NN	-2.071	8.174	0.519
3NN	0.533	-0.433	-0.041
4NN	0.142	-1.262	-

表 5.4: パラメータ III

図 5.7: パラメータ III による線幅

熱伝導率の計算では、実験との比較のため同位体不純物による散乱も取り入れている。図 5.8 に同位体不純物による散乱の線幅を示す。一般に、分散関係が緩やかな領域ほど線幅が大きい。また、同位体散乱の線幅は始状態および終状態のフォノンの振動数に比例す

図 5.6: fig/thermalCond2.pdf
 図 5.7: fig/linewidth3.pdf
 図 5.8: fig/linewidthIso11.pdf

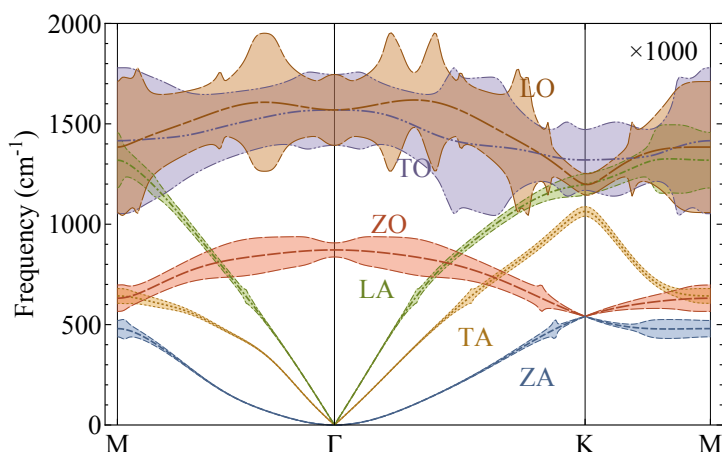


図 5.8: 1.1% の ^{13}C 同位体による散乱の線幅 (1,000 倍に拡大、非調和散乱は無し)

るため、ZA フォノンの線幅は比較的小さい。また、ZO フォノンの線幅が Γ 点を中心にくびれているのは、 Γ 点周辺のフォノンには散乱相手になるフォノンモードの数が少ないためである。

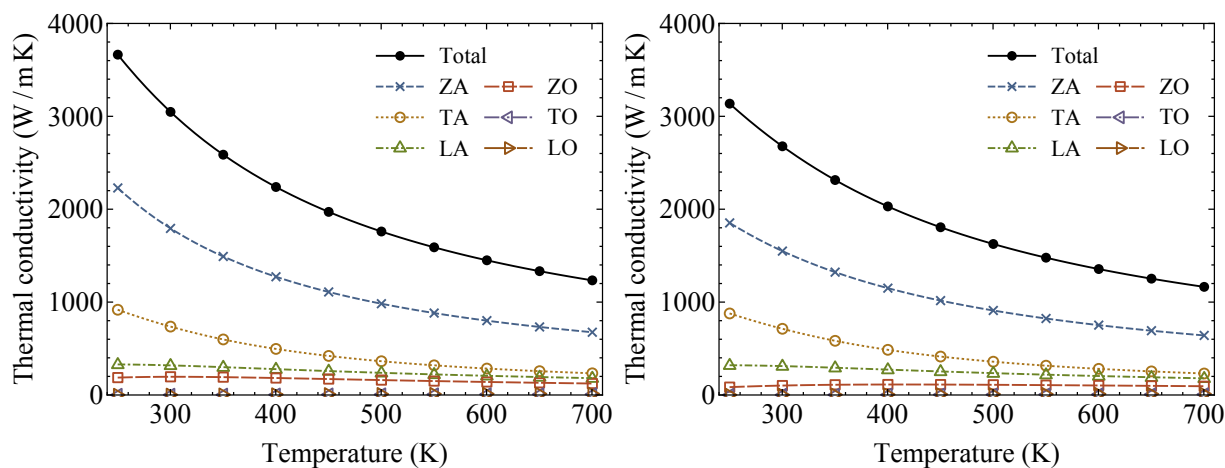


図 5.9: パラメータ III による熱伝導率の温度依存性 左: 0% ^{13}C (以上と同じ) 右: 1.1% ^{13}C

図 5.10 は、パラメータ III に基づいて計算された熱伝導率の同位体比と温度依存性である。実験に見られるように、1.1% ^{13}C と 99.2% ^{13}C はほぼ同じ値を取っている。不純物濃度の低い 0%, 1.1%, 99.2% の結果は実験の傾向と大まかに一致している。一方、50% の結果は実験を大幅に下回っている。これは不純物濃度が高いとき、4.3 節のように不純物による散乱を摂動や単一モード緩和時間近似を用いて取り扱うことができなくなるためと考えられる。

図 5.9: fig/thermalCond3.pdf

図 5.10: fig/isoThermalCond.pdf

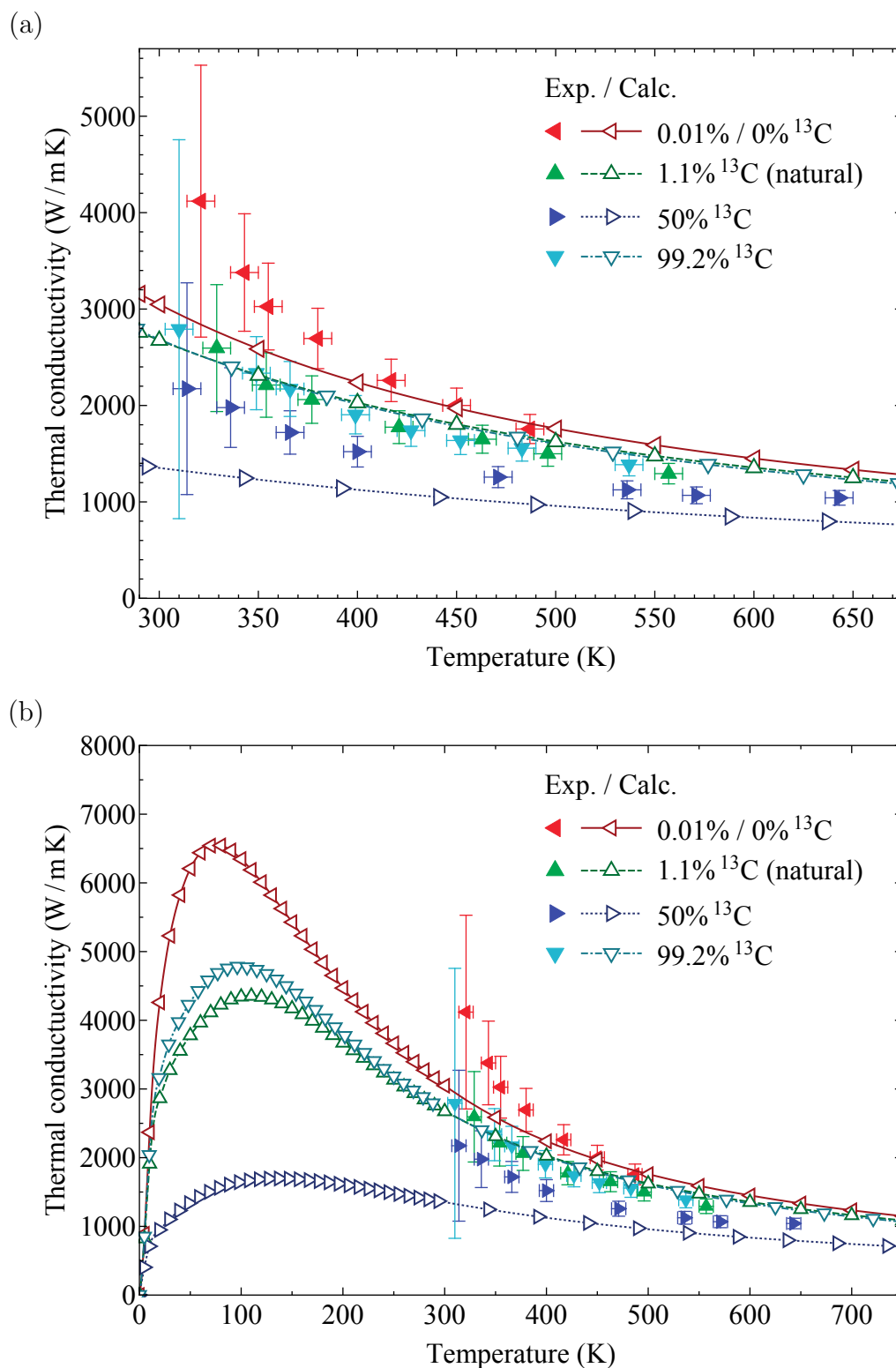


図 5.10: パラメータ III による拡散的な熱伝導率の同位体比および温度依存性 (a) 実験データのある温度範囲 (b) 低温を含めた温度範囲 塗りつぶされた三角形は S. Chen らによる実験の値、白抜きの三角形は計算された値である。低温になるほどフォノンの散乱が少なくなる一方、熱伝導率に寄与できるフォノンの数も減少するため約 100K 以下では熱伝導率は減少している

表 5.5、5.6 には、Paulatto らの第一原理計算と、本研究でのフォノンの振動数および線幅のブリルアンゾーンの対称点での値を示す。

		単位 : cm^{-1}					
		ZA	TA	LA	ZO	TO	LO
L. Paulatto <i>ab initio</i>	Γ	0	0	0	904	1601	1601
	M	477	631	1353	643	1432	1373
	K	540	1008	1243	540	1246	1243
M. Furukawa Force constant model up to 14NN	Γ	0	0	0	872	1569	1569
	M	480	643	1319	632	1416	1384
	K	541	1064	1199	541	1320	1199

表 5.5: ブリルアンゾーンの対称点での振動数 上 : L. Paulatto らの第一原理計算による 下 : 我々が用いた M. Furukawa らの force constant model による

		単位 : cm^{-1}					
		ZA	TA	LA	ZO	TO	LO
L. Paulatto <i>ab initio</i>	Γ	–	–	–	0.543	1.744	1.748
	M	0.472	0.206	1.116	1.000	0.897	8.554
	K	0.508	0.480	3.054	0.508	0.735	3.066
パラメータ I	Γ	–	–	–	0.287	1.858	1.858
	M	0.294	0.609	3.158	0.620	0.867	3.901
	K	0.648	0.518	2.016	0.648	1.547	1.972
パラメータ II	Γ	–	–	–	0.164	1.833	1.833
	M	0.371	0.775	3.723	0.535	0.897	3.419
	K	0.730	0.671	2.546	0.730	1.558	2.514
パラメータ III	Γ	–	–	–	0.018	1.822	1.822
	M	0.041	0.319	0.649	0.059	0.856	3.083
	K	0.081	0.381	1.153	0.081	1.486	1.121

表 5.6: パラメータ I ~III による線幅の対称点における値

5.2 熱伝導率のモード依存性

第 4 章で述べたように、フォノンモードごとの熱伝導率は、フォノンの比熱、平均自由行程、群速度の積で表される。主な寄与である ZA, TA, LA, ZO 分岐に関して、各因子の波数依存性を図 5.11、図 5.12 に示す。六角形の領域は第一ブリルアンゾーンに対応している。熱伝導率および平均自由行程 (MFP) はパラメータ III によって計算した 300 K での値で、比熱および群速度の値は非調和パラメータに無関係である。

熱伝導率は比熱の因子に \bar{n}^2 を含んでいるが、これは $\omega = 0$ 、つまり音響分岐の Γ 点において発散する。そのため熱伝導率も Γ 点において発散する可能性が考えられるが、波数依存性を見ると Γ 点での値はむしろ周囲に比べて小さくなっている。このような熱伝導率の Γ 点付近の振る舞いに関して、各因子の波数依存性に分解して考える。(4.12) より、分岐 s の熱伝導率はだまかに $\omega_s^2 \bar{n}_s^2 \tau_s c_s^2$ と書けるとする。

まず ZA モードでは、分散関係は $\omega_{ZA} \propto q^2$ と書けるので、 $\omega_{ZA}^2 \propto q^4$, $c_{ZA}^2 \propto q^2$ となる。また線幅は、図 5.4 より Γ 点付近で q^2 のような依存性を持つことも分かる。よって、 $\tau_{ZA} \propto 1/q^2$ となる。 \bar{n}_{ZA} は最低次の項が $1/\omega_{ZA}$ に比例するので、 $\bar{n}_{ZA}^2 \propto 1/q^4$ である。以上の因子の積を取ると、熱伝導率は Γ 点付近で定数依存性になり、発散しないことが分かる。TA および LA 分岐についても、 Γ 点において線幅が発散すると考えると熱伝導率は 0 になり、定数になると仮定した場合も、 $\omega_{iA} \propto q$ より ZA フォノンと同様に定数依存性になり、 Γ 点での発散は起きない。

次にフォノンの MFP を見ると、ZA モードの Γ 点付近で $5 \mu\text{m}$ 近い値を取っており、実験での典型的なサンプルサイズ、あるいは熱浴間の距離と考えられる $L = \text{数 } \mu\text{m}$ と同程度か、それ以上の大きさになっている。このような状況では、MFP の大きな一部のフォノンの熱伝導は弾道的になっていると考えられる。そこで次節では、弾道的な熱伝導と拡散的な熱伝導が共存する場合の熱伝導率を、仮定したモデルに従って計算した結果を示す。

図 5.11: fig/thermalCondAndMFP.pdf

図 5.12: fig/groupVelocityAndSpecificHeat.pdf

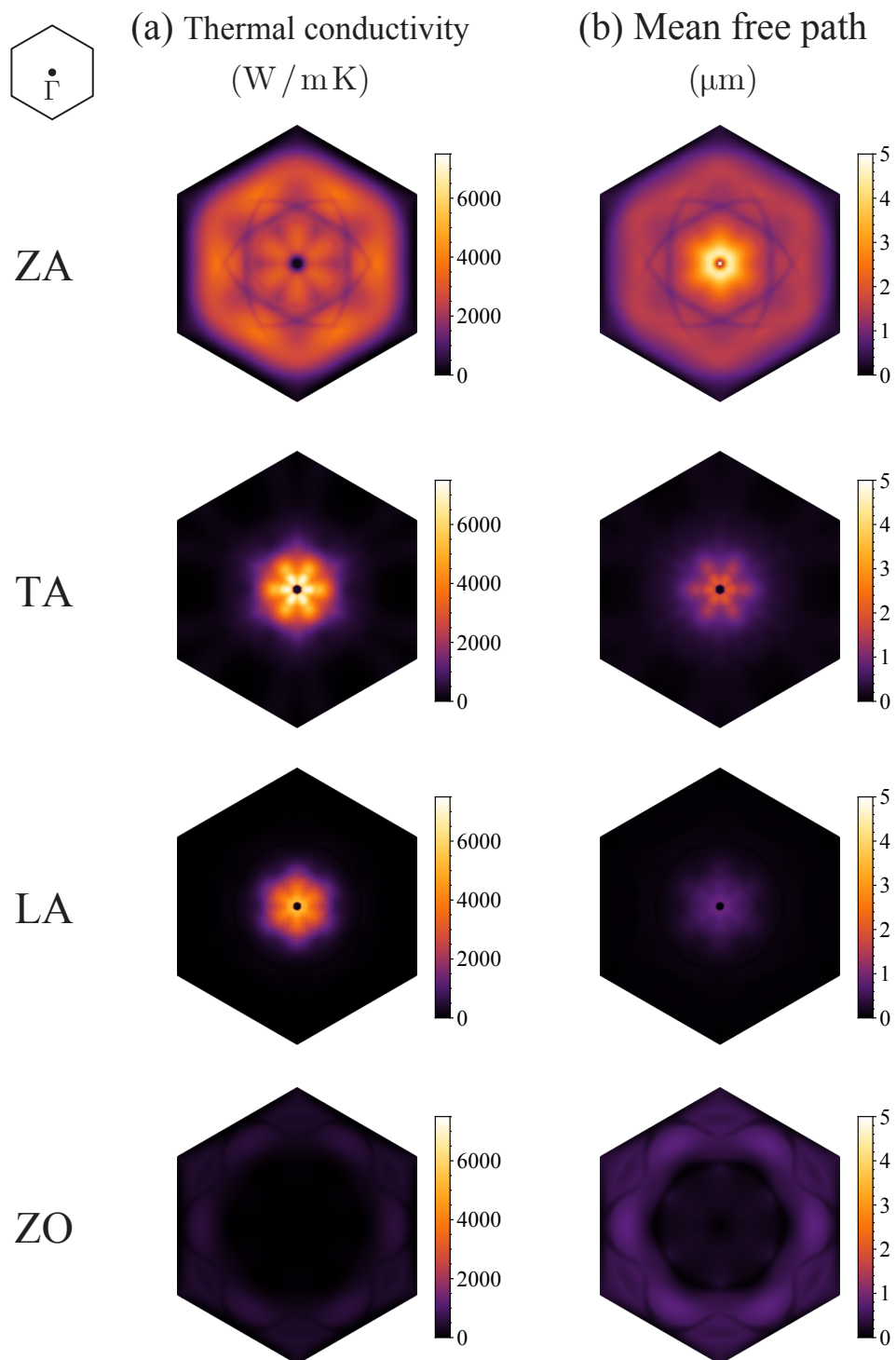


図 5.11: (a) モードごとの熱伝導率 (b) フォノンの平均自由行程

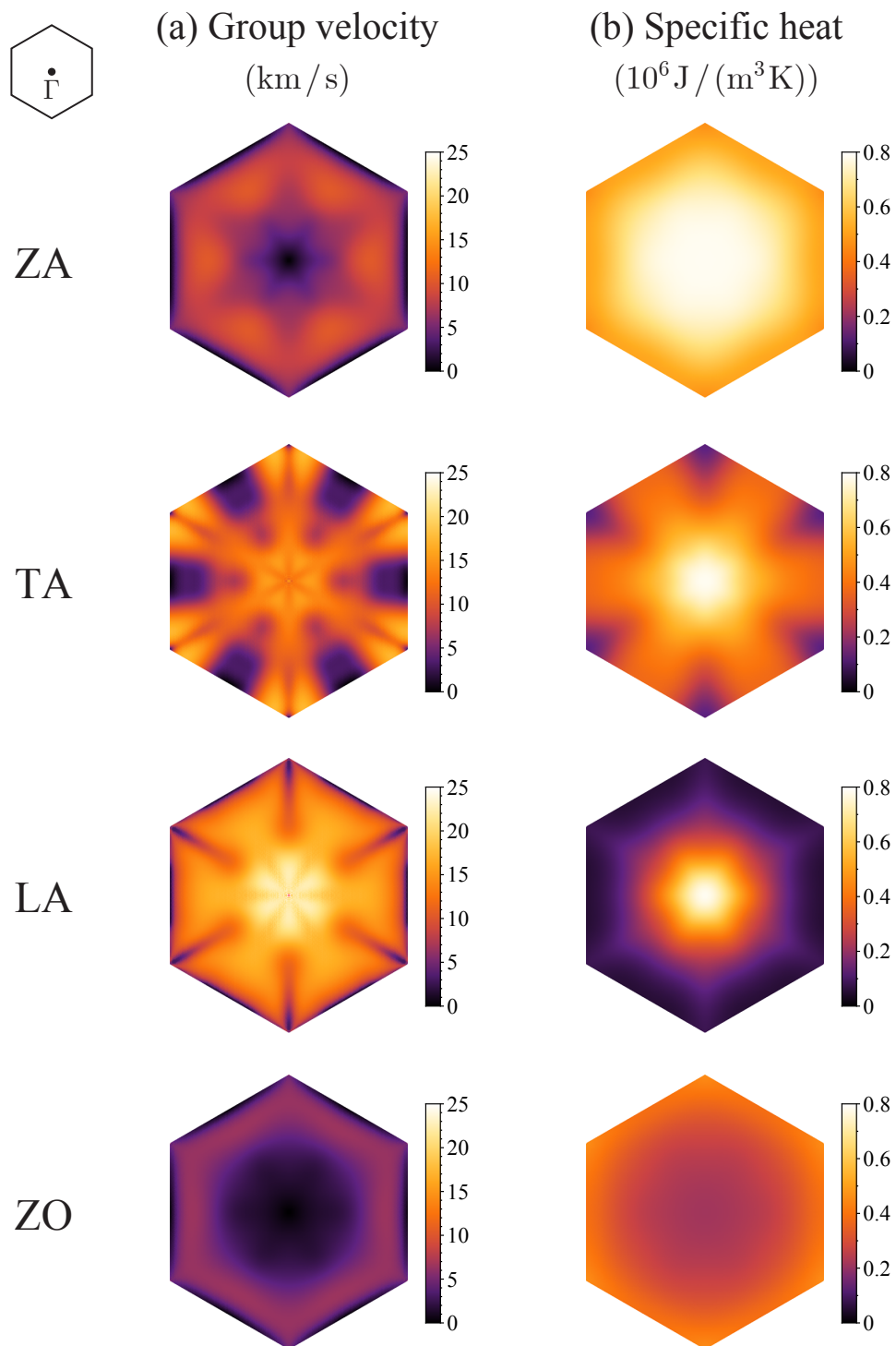


図 5.12: (a) フォノンの群速度の大きさ (b) モードごとの定積容積比熱

5.3 低温での熱伝導率

第 4 章で述べたように、MFP が長くなる低温では弾道的な熱伝導が支配的になると考えられる。

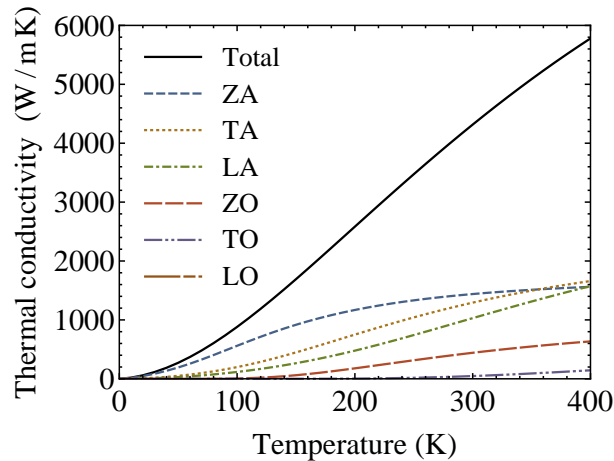


図 5.13: 弾道的な熱伝導率 ($L = 1 \mu\text{m}$ の場合) 弾道的な熱伝導率は L に比例する。 $L = 2 \mu\text{m}$ であれば、熱伝導率の傾きはプロットの 2 倍になる。

図 5.13 に弾道的な熱伝導率 κ^{ball} の温度依存性を示す。弾道的な熱伝導率は L に比例するが、ここでは $L = 1 \mu\text{m}$ としてプロットした。 L が 2 倍になれば、 κ^{ball} の傾きも 2 倍になる。 κ^{ball} は温度 T と共に単調増加し、ZA 分岐の寄与は低温では $T^{1.5}$ に、TA, LA 分岐は T^2 にそれぞれ比例する [6]。

拡散的な熱伝導と弾道的な熱伝導が交代する温度を調べるため、まず、拡散的な熱伝導率を決定するフォノンの MFP の温度依存性を図 5.14 に示す。ここで示しているのは、熱伝導への寄与の割合によって重みを付けた MFP の平均値 (4.36), (4.37) である。

低温では振動数の低い ZA フォノンが全体に占める割合が大きくなるため、全体の MFP の平均値 $\langle \Lambda_{\text{All}} \rangle$ は ZA フォノンの MFP の平均値 $\langle \Lambda_{\text{ZA}} \rangle$ に近づいていく。300 K で $\langle \Lambda_{\text{All}} \rangle = 0.7 \mu\text{m}$ 、 $\langle \Lambda_{\text{ZA}} \rangle = 1.3 \mu\text{m}$ であり、典型的な L の大きさと同程度である。温度が低くなるほど散乱が減少し MFP は大きくなる。MFP が L より十分大きい低温では、弾道的な熱伝導が支配的になる。

(4.38) の定義に従って計算した熱伝導率 κ を図 5.15 に示す。拡散的な熱伝導率 κ^{diff} も 70 K 以下の低温では温度と共に単調増加している。低温では散乱が減少し MFP は大きくなる一方、熱伝導に関与できる TA, LA フォノンが減少し、また ZA フォノンも群速度が 0 に近づくためである。 κ^{diff} は低温では T に比例し、ある温度以下では κ^{ball} を上

図 5.13: fig/ballisticCond.pdf

図 5.14: fig/averageMFP.pdf

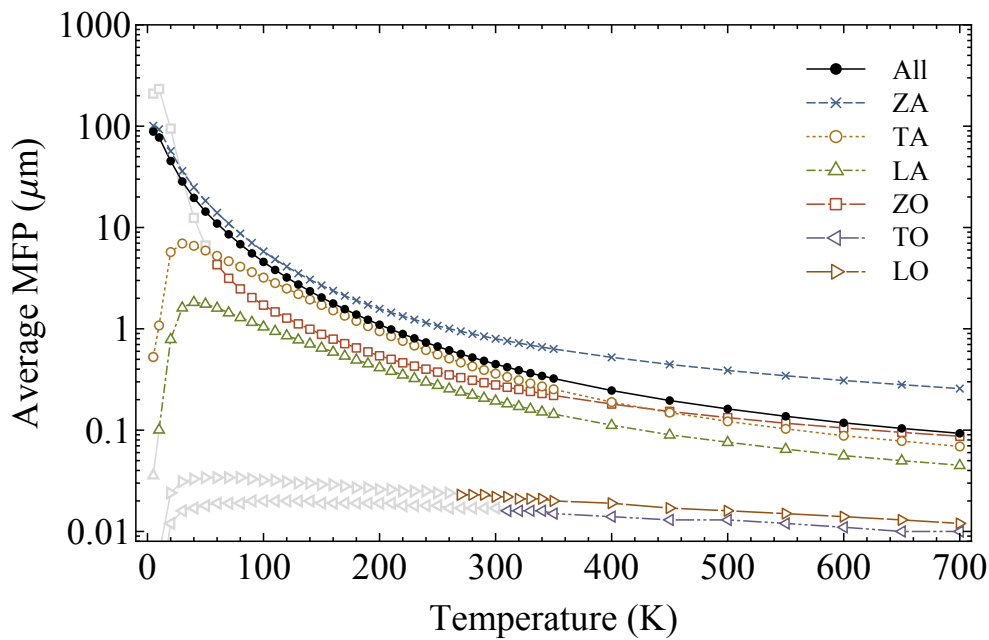


図 5.14: MFP の平均値 LA, ZO, TO, LO 分岐の薄いグレーの部分では、熱伝導率への寄与が 1 W/mK 未満であり MFP の大きさは熱伝導率にほとんど関係しないことを示す。

回っている。 κ は低温極限で κ^{ball} に、高温極限で κ^{diff} に一致している。また、 L が大きくなると低温での κ の立ち上がりが大きくなり、より低い温度で拡散的な熱伝導に移行する。

また、天然比の同位体がある場合の κ を図 5.16 に示す。同位体のない場合に比べ拡散的な熱伝導率の最大値が大幅に減少している。いずれの場合も、低温での熱伝導率は $L = 1 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ 程度の範囲で、大きく変化すると考えられる。

最後に、 κ が最大値を取る温度と L の関係を図 5.17 に示す。 L が大きければ大きいほど弾道的な熱伝導率の立ち上がりが大きくなりより低温で拡散的な熱伝導率と交代するが、全体の熱伝導率 κ が最大値を取る温度は、拡散的な熱伝導率 κ^{diff} が最大値を取る温度を下回ることはない。

図 5.15: fig/diffBallCond.pdf
 図 5.16: fig/diffBallCond11.pdf
 図 5.17: fig/diffBallCondMaxima.pdf

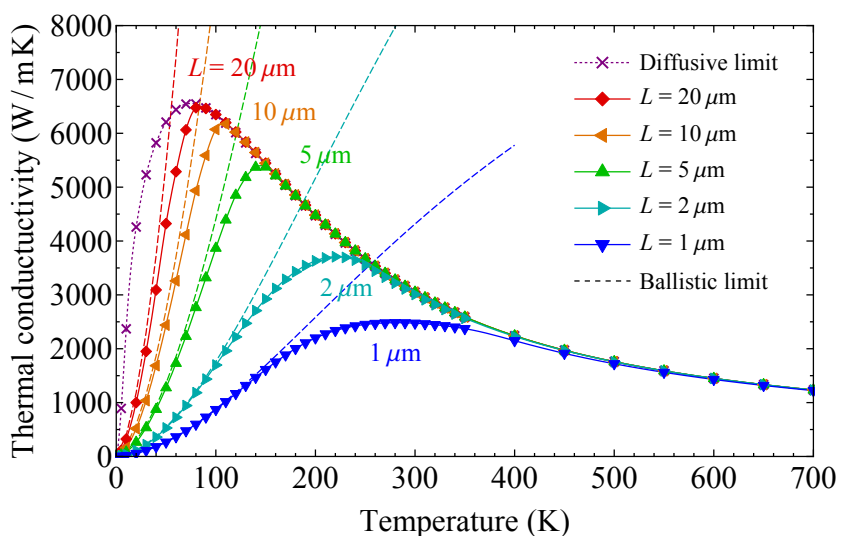


図 5.15: 拡散-弾道的な熱伝導率 κ 。最も低温側で線形に立ち上がっている点線 (diffusive limit) が拡散的な熱伝導率 κ^{diff} 、各サンプルサイズ L に対し破線でプロットしているものが弾道的な熱伝導率 κ^{ball} である。拡散的な熱伝導率は κ の $L \rightarrow \infty$ の極限になっている。

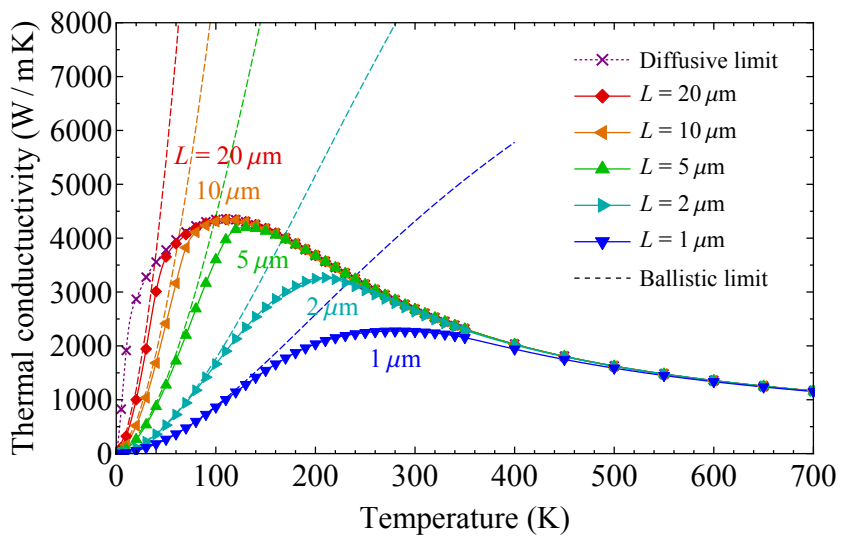


図 5.16: 拡散-弾道的な熱伝導率 κ 。1.1% の ^{13}C 同位体による散乱がある場合。

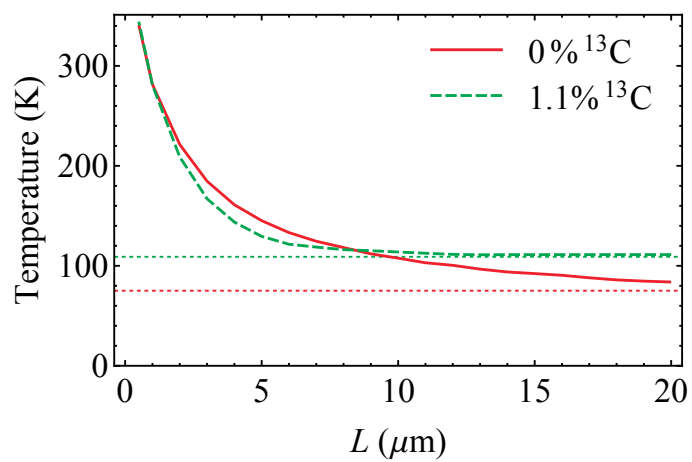


図 5.17: 熱伝導率 κ が最大値を取る温度と L の関係 点線は拡散的な熱伝導 κ^{diff} が最大となる温度

第6章 まとめ

6.1 結論

本研究で得られた主な結果を以下にまとめる。

1. 非調和項と熱伝導率の関係

まず非調和項の大きさを第一原理計算にフィッティングによって決定した。その過程で次のよう知見を得た。非調和項の係数である非調和パラメータが大きくなると、非調和散乱が起りやすくなり、フォノンの線幅は増加、熱伝導率は低下する。非調和パラメータ ψ_r, ψ_{ti} は、3つの面内モードフォノンが関わる非調和散乱の大きさを表すパラメータであり、 ψ_{to} は1つの面内モードフォノンと2つの面外モード (ZA, ZO) フォノンが関わる散乱の大きさを表すパラメータである。このうち、 ψ_{to} は $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ (約 1,300 K) 程度の比較的低い振動数のフォノンの線幅に参与している、これは、ZA, ZO フォノンの持つ振動数が $0 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 程度であり、散乱に関わる面内モードフォノンもエネルギー保存則から同程度の振動数のものが選ばれるためである。また、熱伝導を担うのは主に ZA フォノンと、TA, LA フォノンのうち振動数の低いものであるため、熱伝導率の決定には ψ_{to} パラメータが大きく関係している。

2. フォノンの線幅の発散

また、次の点も明らかになった。フォノンの線幅は、LA, TA 分岐と ZA, ZO 分岐が交差する点で発散する。これは第一原理計算では見られなかった特徴である。これらの発散はすべて Γ 点近傍の ZA フォノンを含む散乱過程に起因するものである。第一原理計算では非常に長波長のフォノンが計算に取り込まれないためにこれらの発散が現れないものと考えられる。

3. サンプルサイズと熱伝導率の関係

^{13}C 同位体のないグラフェンと、天然比で存在するグラフェンについて、熱伝導率の温度依存性が実験に合うよう非調和パラメータを調整したところ、室温でフォノンの平均自由行程が典型的なグラフェンのサンプルサイズ $L = 1 \mu\text{m}$ と同程度になり、低温になると急激に増大することが分かった。 L が大きいほど低温で MFP を

超えるため、拡散的な熱伝導がより低温まで現れる、また、弾道的な熱伝導率は L に比例するため、 $L < 20 \mu\text{m}$ 程度の範囲で、低温の熱伝導率が大きく変化する可能性がある。

6.2 今後の課題

本研究では第一原理計算による線幅や熱伝導率に基づいて非調和パラメータを決定したが、後者の方法はかなり人為的なものであった、また、非調和項に関連する物性は、熱膨張率など他にもあるため、様々な実験のデータに即して非調和パラメータの大きさやモデルを検証することで、より精度の高い、定量的な議論が出来るようになることが今後の課題である。

加えて、本研究では非調和散乱と同位体散乱がフォノンの最も基本的な散乱要因であるとしたが、熱伝導率のサンプルサイズ依存性を十分に議論するためにはサンプルの境界での散乱も取り入れる必要があると考えられる。

付録

A 衝突演算子の計算の詳細

本節では、本文中で省略したフォノンの散乱確率 P_i^f を、平衡状態での散乱確率 \bar{P}_i^f と、占有数の平衡状態のずれを線形化したパラメータ ψ_{q_s} で表現するための具体的な計算手順を示す。

A.1 非調和散乱の衝突演算子 (3.81) の導出

$P_{q_s, q' s'}^{q'' s''} - P_{q'' s''}^{q_s, q' s'}$ と $P_{q_s, q' s'}^{q'' s''} - P_{q'' s''}^{q_s, q' s'}$ の 2 項に分けて導出を行う。まず前者は、 $n \equiv n_{q_s}, n' \equiv n_{q' s'}$ などとおくと次のように表現できる。

$$\begin{aligned} P_{q_s, q' s'}^{q'' s''} - P_{q'' s''}^{q_s, q' s'} &= nn'(n'' + 1)Q_{q_s, q' s'}^{q'' s''} - (n + 1)(n' + 1)n''Q_{q'' s''}^{q_s, q' s'} \\ &= (nn'n'' + nn')Q_{q_s, q' s'}^{q'' s''} - (nn'n'' + nn'' + n'n'' + n'')Q_{q'' s''}^{q_s, q' s'} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Q は P から占有数に関わる因子を除いた“散乱確率”である。 $Q_{q'' s''}^{q_s, q' s'} = Q_{q_s, q' s'}^{q'' s''}$ なので (3.79) より \bar{n} と ψ を用いて次のように書ける。

$$\begin{aligned} (P_{q_s, q' s'}^{q'' s''} - P_{q'' s''}^{q_s, q' s'}) / Q_{q_s, q' s'}^{q'' s''} &= nn' - nn'' - n'n'' - n'' \\ &= \bar{n}\bar{n}' - \bar{n}\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'' - \bar{n}'' \\ &\quad + \bar{n}(\bar{n} + 1)\bar{n}'\psi - \bar{n}(\bar{n} + 1)\bar{n}''\psi \\ &\quad + \bar{n}\bar{n}'(\bar{n}' + 1)\psi' - \bar{n}'(\bar{n}' + 1)\bar{n}''\psi' \\ &\quad - \bar{n}\bar{n}''(\bar{n}'' + 1)\psi'' - \bar{n}'\bar{n}''(\bar{n}'' + 1)\psi'' - \bar{n}''(\bar{n}'' + 1)\psi'' \\ &= \bar{n}\bar{n}' - \bar{n}\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'' - \bar{n}'' \\ &\quad + (\bar{n}^2\bar{n}' + \bar{n}\bar{n}' - \bar{n}^2\bar{n}'' - \bar{n}\bar{n}'')\psi \\ &\quad + (\bar{n}\bar{n}'\bar{n}' + \bar{n}\bar{n}' - \bar{n}'\bar{n}'\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'')\psi' \\ &\quad - (\bar{n}\bar{n}''\bar{n}'' + \bar{n}\bar{n}'' + \bar{n}'\bar{n}''\bar{n}'' + \bar{n}'\bar{n}'' + \bar{n}''\bar{n}'' + \bar{n}'')\psi'' \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

この過程のエネルギー保存則 $\omega + \omega' = \omega''$ より

$$\bar{n}\bar{n}'(\bar{n}'' + 1) = (\bar{n} + 1)(\bar{n}' + 1)\bar{n}'' \quad (\text{A.3})$$

$$\bar{n}\bar{n}' - \bar{n}\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'' - \bar{n}'' = 0 \quad (\text{A.4})$$

なので

$$\begin{aligned} P_{qs, q's'}^{q''s''} - P_{q''s'', q's'}^{qs, q's'} &= (\bar{n}\bar{n}'\bar{n}'' + \bar{n}\bar{n}')(\psi + \psi' - \psi'')Q_{qs, q's'}^{q''s''} \\ &= \bar{n}\bar{n}'(\bar{n}'' + 1)(\psi + \psi' - \psi'')Q_{qs, q's'}^{q''s''} \\ &= \bar{P}_{qs, q's'}^{q''s''}(\psi + \psi' - \psi'') \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

同様にして

$$\begin{aligned} P_{qs}^{q's', q''s''} - P_{q's', q''s''}^{qs} \\ &= n(n' + 1)(n'' + 1)Q_{qs}^{q's', q''s''} - (n + 1)n'n''Q_{q's', q''s''}^{qs} \\ &= (nn'n'' + nn' + nn'' + n)Q_{qs}^{q's', q''s''} - (nn'n'' + n'n'')Q_{q's', q''s''}^{qs} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$Q_{q's', q''s''}^{qs} = Q_{qs}^{q's', q''s''}$ より

$$\begin{aligned} (P_{qs}^{q's', q''s''} - P_{q's', q''s''}^{qs})/Q_{qs}^{q's', q''s''} &= nn' + nn'' - n'n'' + n \\ &= \bar{n}\bar{n}' + \bar{n}\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'' + \bar{n} \\ &\quad + \bar{n}\bar{n}'(\bar{n} + 1)\psi + \bar{n}\bar{n}''(\bar{n} + 1)\psi + \bar{n}(\bar{n} + 1)\psi \\ &\quad + \bar{n}\bar{n}'(\bar{n}' + 1)\psi' - \bar{n}'\bar{n}''(\bar{n}' + 1)\psi' \\ &\quad + \bar{n}\bar{n}''(\bar{n}'' + 1)\psi'' - \bar{n}'\bar{n}''(\bar{n}'' + 1)\psi'' \\ &= \bar{n}\bar{n}' + \bar{n}\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'' + \bar{n} \\ &\quad + (\bar{n}^2\bar{n}' + \bar{n}\bar{n}' + \bar{n}^2\bar{n}'' + \bar{n}\bar{n}'' + \bar{n}\bar{n} + \bar{n})\psi \\ &\quad + (\bar{n}\bar{n}'\bar{n}' + \bar{n}\bar{n}' - \bar{n}'\bar{n}'\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'')\psi' \\ &\quad + (\bar{n}\bar{n}''\bar{n}'' + \bar{n}\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}''\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'')\psi'' \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

エネルギー保存則 $\omega = \omega' + \omega''$ より

$$\bar{n}(\bar{n}' + 1)(\bar{n}' + 1) = (\bar{n} + 1)\bar{n}'\bar{n}''$$

$$\bar{n}\bar{n}' + \bar{n}\bar{n}'' - \bar{n}'\bar{n}'' + \bar{n}'' = 0$$

なので

$$\begin{aligned} P_{qs}^{q's', q''s''} - P_{q's', q''s''}^{qs} &= (\bar{n}\bar{n}'\bar{n}'' + \bar{n}'\bar{n}'')(\psi - \psi' - \psi'')Q_{qs}^{q's', q''s''} \\ &= (\bar{n} + 1)\bar{n}'\bar{n}''(\psi - \psi' - \psi'')Q_{qs}^{q's', q''s''} \\ &= \bar{n}(\bar{n}' + 1)(\bar{n}'' + 1)(\psi - \psi' - \psi'')Q_{qs}^{q's', q''s''} \\ &= \bar{P}_{qs}^{q's', q''s''}(\psi - \psi' - \psi'') \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

A.2 同位体不純物散乱の衝突演算子 (4.25) の導出

非調和産卵と同様の手順で計算する。

$$\begin{aligned}
 P_{qs}^{q's'} - P_{q's'}^{qs} &= n(n'+1)Q_{qs}^{q's'} - n'(n+1)Q_{q's'}^{qs} \\
 &= (nn' + n)Q_{qs}^{q's'} - (nn' + n')Q_{q's'}^{qs}
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
 (P_{qs}^{q's'} - P_{q's'}^{qs})/Q_{qs}^{q's'} &= n - n' \\
 &= \bar{n} - \bar{n}' + \bar{n}(\bar{n} + 1)\psi - \bar{n}'(\bar{n}' + 1)\psi' \\
 &= \bar{n} - \bar{n}' + (\bar{n}\bar{n} + \bar{n})\psi - (\bar{n}'\bar{n}' + \bar{n}')\psi'
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

エネルギー保存則 $\omega = \omega'$ より $\bar{n} = \bar{n}'$ なので

$$\begin{aligned}
 P_{qs}^{q's'} - P_{q's'}^{qs} &= \bar{n}(\bar{n}' + 1)(\psi - \psi')Q_{qs}^{q's'} \\
 &= \bar{P}_{qs}^{q's'}(\psi - \psi')
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

B 個々の非調和パラメータによる線幅

本節では、個々の非調和パラメータがどのような線幅を与えるかを示す。

非調和パラメータの大きさを様々に変えて、複数のパラメータがある場合の線幅がどのようなものになるかを調べたところ、次の事実が分かった。 ψ_r と ψ_{ti} は 3 つの面内モードが関わる散乱を引き起こすパラメータであり、また、パラメータ ψ_{to} は 1 つの面内モードと 2 つの面内モードが関わる散乱を引き起こすパラメータである。両者の散乱過程は独立なものであるため、全体の線幅は、 ψ_r, ψ_{ti} パラメータのみのときの振幅と、 ψ_{to} のみのときの振幅の和になる。一方、複数の面内非調和パラメータ（例えば $\psi_r^{(1)}$ と $\psi_{ti}^{(2)}$ ）を混ぜた場合には、全体の振幅はそれぞれの振幅の和よりも大きくなる場合も小さくなる場合もあり、非線形である。他のパラメータについても同様である。

図 B.1: fig/linewidth_r.pdf

図 B.2: fig/linewidth_ti.pdf

図 B.3: fig/linewidth_to.pdf

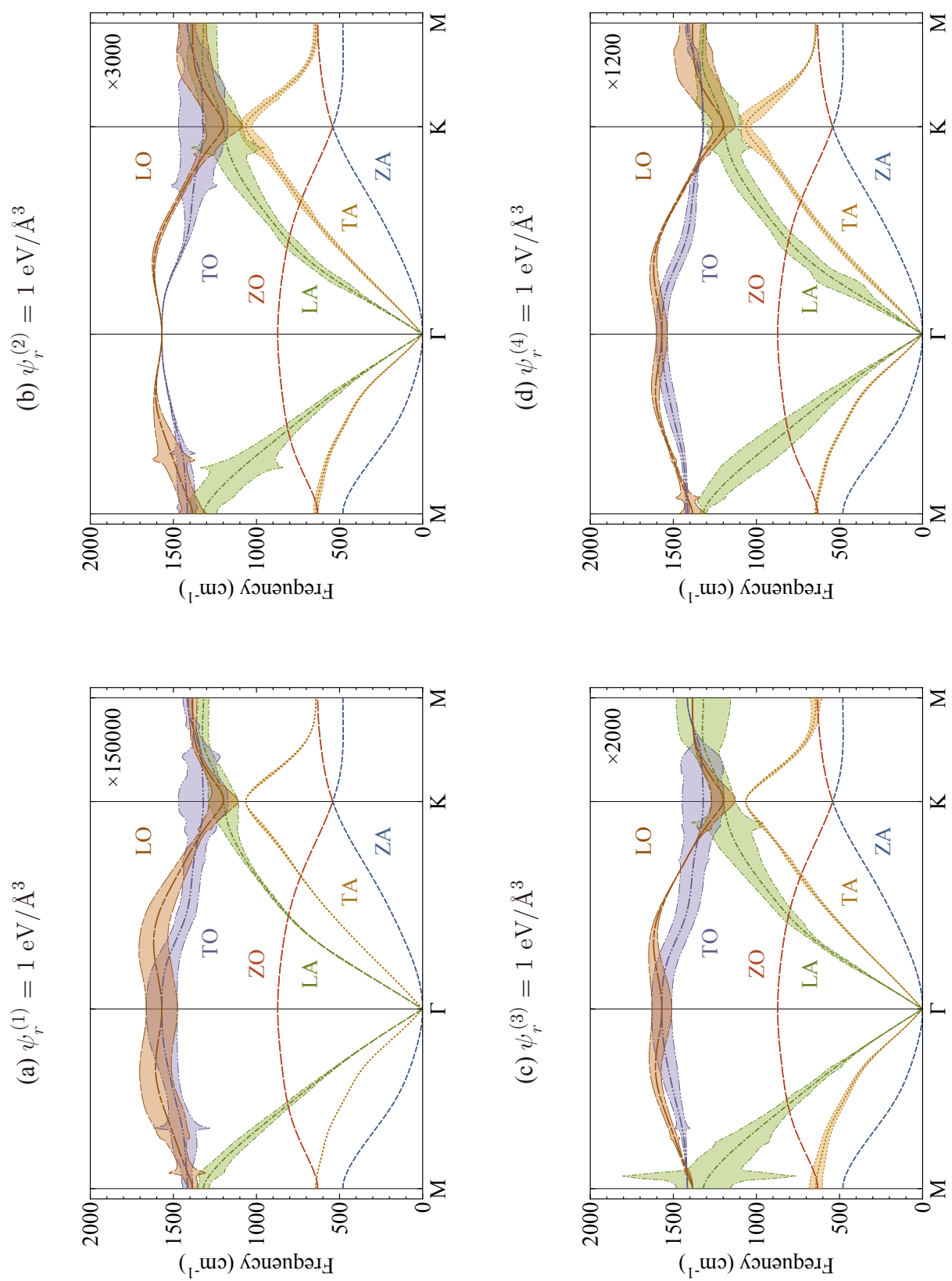


図 B.1: ψ_r パラメータの振幅

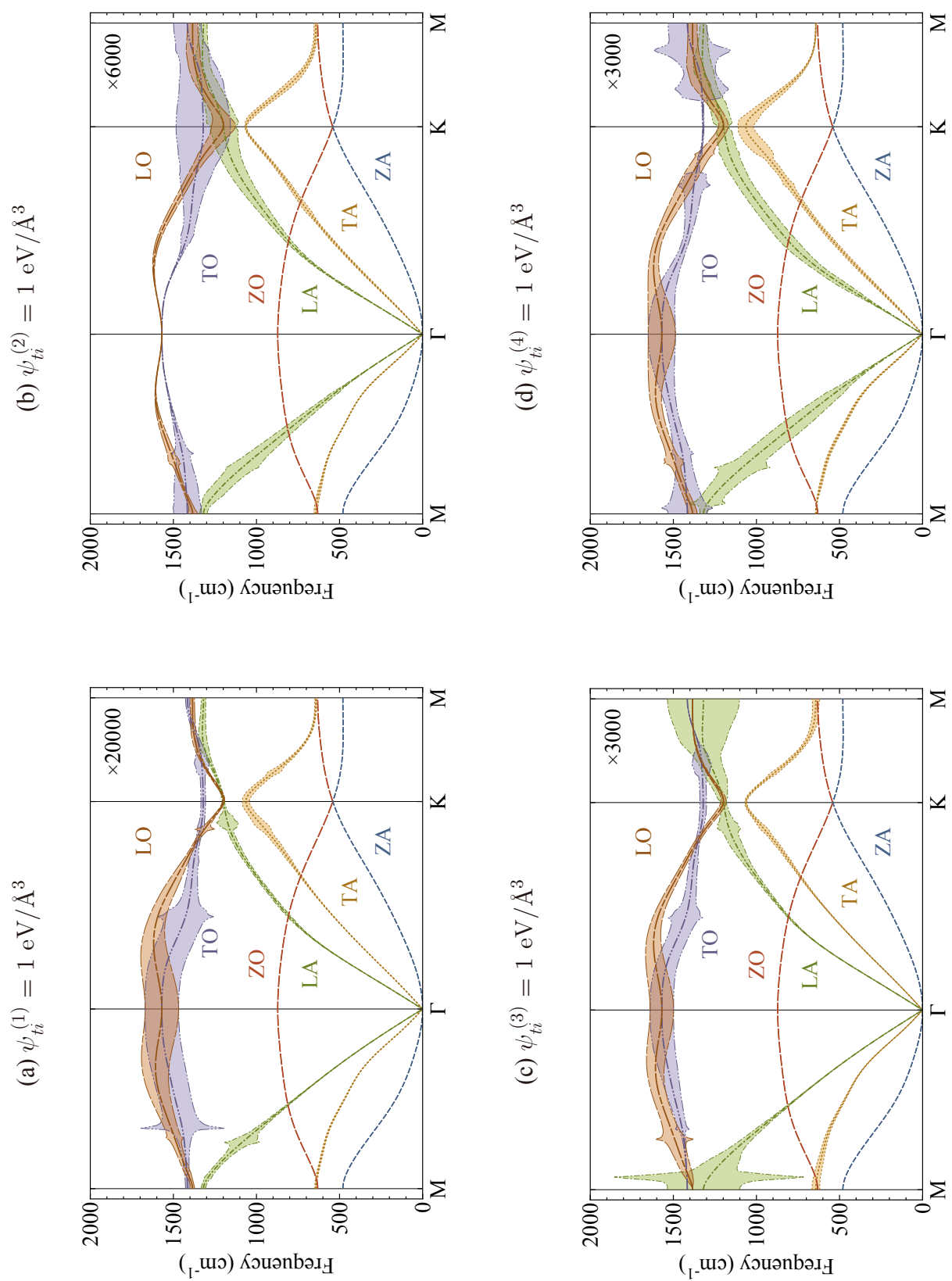


図 B.2: ψ_{tt} パラメータの振幅

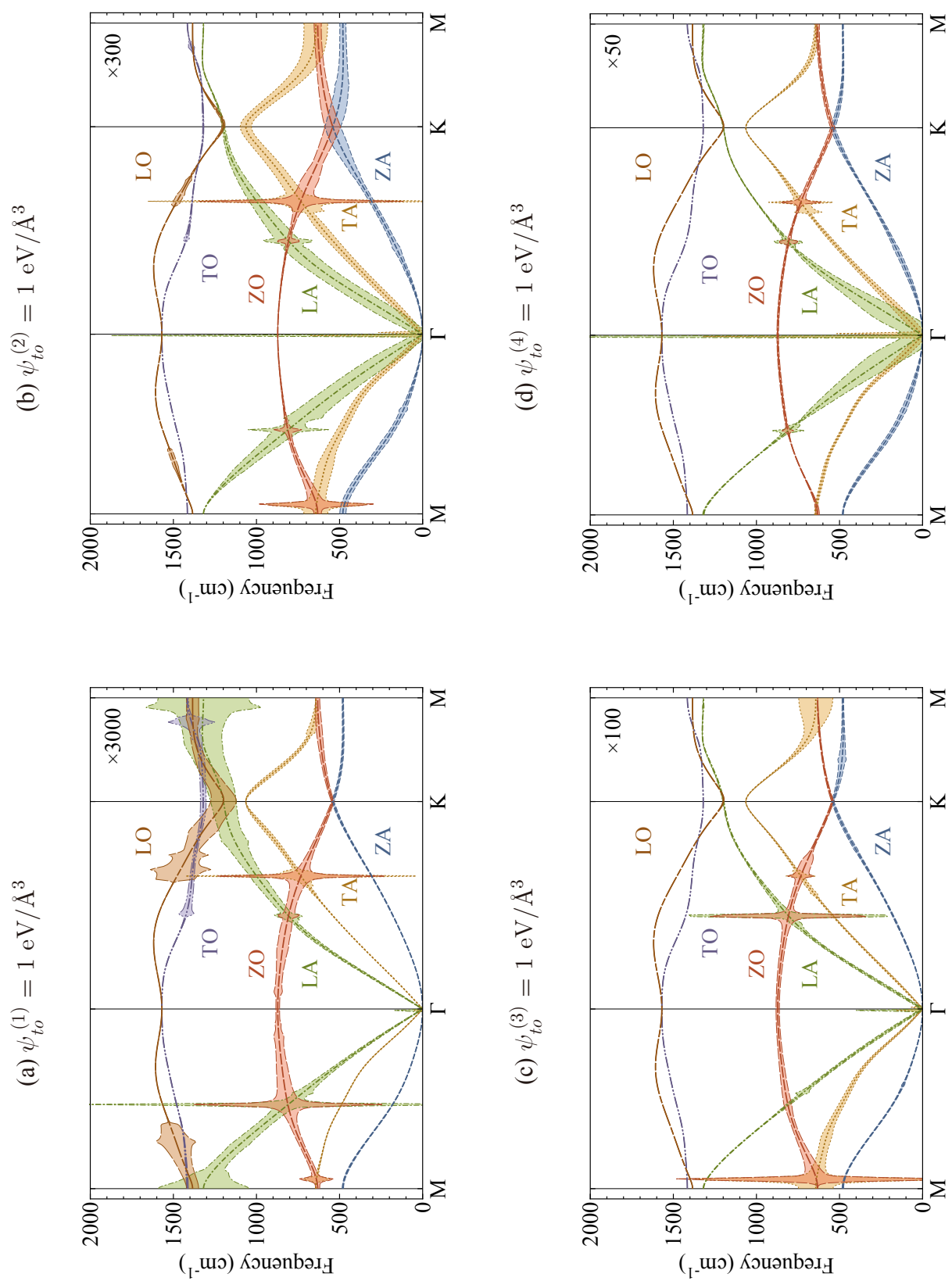


図 B.3: ψ_{to} パラメータの振幅

C 古典的 1 次元鎖の非調和振動

非調和振動の基本的性質を調べるため、1 種類の原子からなる古典的な 1 次元鎖の振動を分析した。質量 m の N 個の質点を、等しい性質のばねで接続し、固定端境界条件 $u_0 = 0, u_{N+1} = 0$ を課す。ばねには 3 次の非調和項を含める。系のラグランジアンは次のように書ける。

$$L = \sum_{l=1}^N \frac{1}{2} m \dot{u}_l^2 - \sum_{l=0}^N \left[\frac{1}{2} c (u_{l+1} - u_l)^2 + \frac{1}{3!} g (u_{l+1} - u_l)^3 \right] \quad (\text{C.1})$$

この問題設定は、Fermi-Pasta-Ulam の問題 (FPU 問題) [27] と呼ばれ、1950 年台に計算機実験により研究された。

l 番目の質点の運動方程式は、次のように書ける。

$$m \ddot{u}_l = c(u_{l+1} + u_{l-1} - 2u_l) + \frac{g}{2} \left((u_{l+1} - u_l)^2 - (u_l - u_{l-1})^2 \right) \quad (\text{C.2})$$

初期条件を設定し、*Mathematica* を利用して運動方程式を数値的に解くことで、非調和振動の挙動を分析した。数値積分には symplectic 数値積分法 [28] とよばれる積分法を利用した。Symplectic 数値積分法は系のハミルトニアンを近似する“影のハミルトニアン”のエネルギーを保存するような安定な積分法で、天文学のシミュレーションなど、発散を避けて系の長期的な挙動を分析する目的でよく用いられる。得られた解について、質点のラベル l と時刻 t に対しフーリエ変換を施すことで、波数と振動数の関係を調べた。

離散的な有限系であるため、波数も離散的で、整数 q でインデックス付けできる。 l と q の間のフーリエ変換には、次のユニタリな離散サイン変換 (DST) を用いる。

$$X_q(t) = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{l=1}^N u_l(t) \sin \frac{lq}{N+1} \pi \quad (\text{C.3})$$

$$u_l(t) = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{q=1}^N X_q(t) \sin \frac{lq}{N+1} \pi \quad (\text{C.4})$$

DST の基底は、固定端の系を実係数のみで展開できる完全系である。フォノンの場合のように、周期的境界条件を課して離散フーリエ変換を用いる方法も可能であるが、その場合後に示す波数に関する運動方程式が若干複雑になるため、ここでは以上の設定を用いた。いずれの場合も得られる知見は同じである。また、時間 t と振動数 ω の間のフーリエ変換は次のように定義する。

$$\tilde{X}_q[n] = \frac{1}{T} \int_0^T dt X_q(t) e^{-i \frac{2\pi n}{T} t} \quad (\text{C.5})$$

$$X_q(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \tilde{X}_q[n] e^{i \frac{2\pi n}{T} t} \quad (0 \leq t < T) \quad (\text{C.6})$$

T はシミュレーションの時間、 $\omega = 2\pi n/T$ である。この定義では、スペクトルのピークの極大点での振幅がその振動数の振幅として読める。フーリエ変換では $X_q(t)$ を周期 T の周期関数として展開するが、一般に T は振動の周期の整数倍ではないため、両端で不連続点が生じてしまう。不連続点の影響を抑え、スペクトルの分解能を向上するため、予め時間データ $X_q(t)$ に窓関数とよばれる、両端で 0 になるような関数 $w(t)$ を掛けておく。ここでは、窓関数として振幅で規格化した Blackman-Harris 窓を用いた。

$$w(t) = 1 - 1.36109 \cos \frac{2\pi}{T}t + 0.39381 \cos \frac{4\pi}{T}t - 0.03256 \cos \frac{6\pi}{T}t \quad (0 \leq t < T) \quad (\text{C.7})$$

q 番目の振動モードの波数を k_q とする。ばねの自然長が a であれば、 $k_q = q\pi/(N+1)a$ と表せる。離散サイン変換の $q \in \{1, \dots, N\}$ 番目の基底

$$\sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{l=1}^N \sin \frac{lq}{N+1} \pi \quad (\text{C.8})$$

は、定数倍を除いて $2(N+1) - q$ 番目の基底と等しい。つまり、 k_q と $k_{2(N+1)-q}$ は離散的な系において等価な波数である。これを $k_q \equiv k_{2(N+1)-q}$ のように表す。

$\omega_0^2 = c/m$ とおくと、分散関係は次のようになる。

$$\omega_q = 2\omega_0 \sin \left| \frac{\pi}{2} \frac{q}{N+1} \right| = 2\omega_0 \sin \left| \frac{k_q a}{2} \right| \quad (\text{C.9})$$

運動方程式 (C.2) をフーリエ変換すると、波数 k_q の波の振幅 X_q に関する運動方程式が得られる。例として $N=3$ の場合には、フーリエ変換された運動方程式は以下のようになる、

$$\begin{cases} \ddot{X}_1 = -\omega_1^2 X_1 - \frac{g\omega_1}{\sqrt{8m\omega_0^3}} (\omega_1\omega_2 X_1 X_2 + \omega_2\omega_3 X_2 X_3) \\ \ddot{X}_2 = -\omega_2^2 X_2 - \frac{g\omega_2}{\sqrt{8m\omega_0^3}} \left(\frac{\omega_1^2}{2} X_1^2 + \omega_1\omega_3 X_1 X_3 - \frac{\omega_3^2}{2} X_3^2 \right) \\ \ddot{X}_3 = -\omega_3^2 X_3 - \frac{g\omega_3}{\sqrt{8m\omega_0^3}} (\omega_1\omega_2 X_1 X_2 - \omega_2\omega_3 X_2 X_3) \end{cases} \quad (\text{C.10})$$

非調和項は、運動方程式の右辺に $X_q X_{q'}$ のような外力として現れている。 X_q に関する運動方程式では、外力 $X_{q'} X_{q''}$ の波数の和 $q' + q''$ または差 $|q' - q''|$ の一方が、自分自身の波数 q と等価になっていることが分かる。例えば X_2 の運動方程式の場合、 $k_1 + k_1 = k_2, k_3 - k_1 = k_2, k_3 + k_3 = k_6 \equiv k_2$ である。これが、結晶運動量の保存則に由来する規則であると考えられる。運動方程式 (C.10) は一般の N に対し次のように書ける^[27]。

$$\ddot{X}_q = -\omega_q^2 X_q - \frac{g\omega_q}{2\sqrt{2(N+1)m\omega_0^3}} \sum_{\mu,\nu=1}^N \sigma_{q,\mu,\nu} \omega_\mu \omega_\nu X_\mu X_\nu \quad (\text{C.11})$$

$$\sigma_{q,\mu,\nu} = \delta_{q+\mu,\nu} + \delta_{\mu+\nu,q} + \delta_{\nu+q,\mu} - \delta_{q+\mu+\nu,2(N+1)}$$

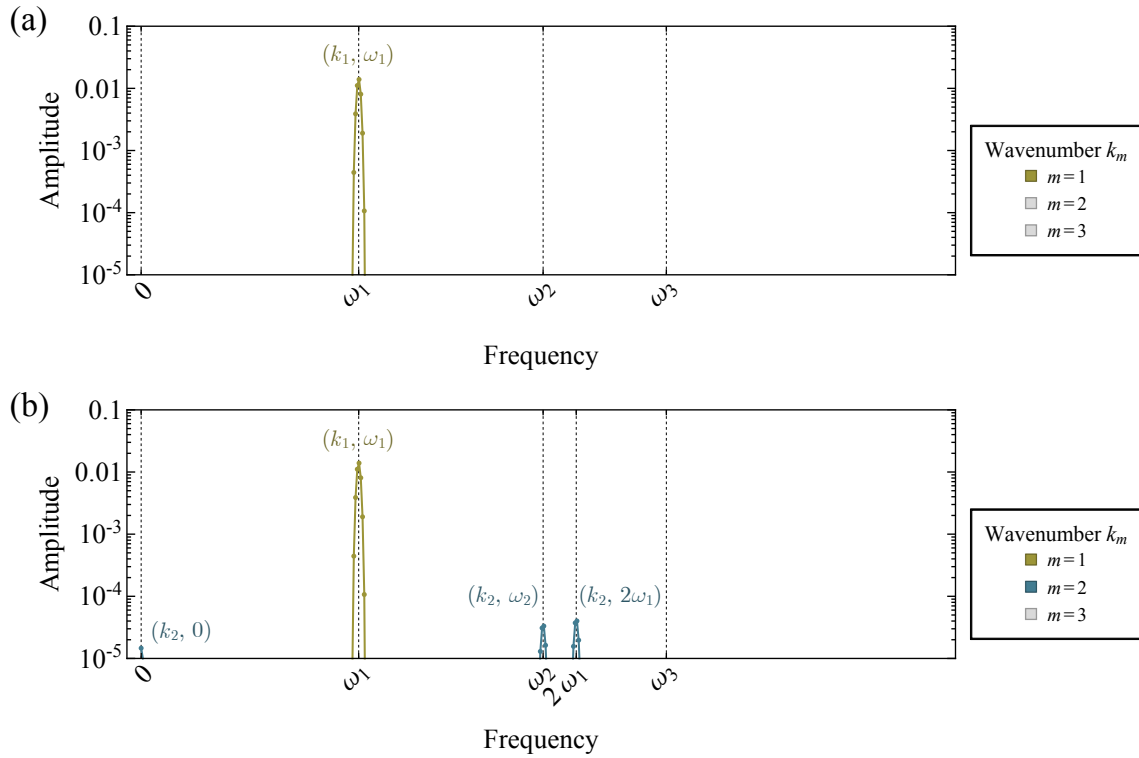


図 C.1: $N = 3, X_1(0) = 0.02, X_{\text{others}} = 0, \dot{X}_q(0) = 0$ の場合の各モードのスペクトル (a) $g = 0$ (b) $g = 0.5$

図 C.1 と 図 C.2 に、それぞれ $N = 3$ と $N = 10$ の系について、 $g = 0$ の場合と $g = 0.5$ 場合の、各モードの振動数スペクトルを示す。 $N = 3$ の場合に、初期条件として k_1 に振幅を与えると、 k_2 に $0, \omega_2, 2\omega_1$ の位置にピークが現れる。 X_2 の運動方程式が X_1^2 という力を含むため、 k_2 のモードが誘起されるためである。振動数は固有振動の ω_2 と、 X_1^2 に $e^{\pm i\omega_1 t}$ を代入したときに現れる振動数 $\omega_1 - \omega_1 = 0$ と $\omega_2 + \omega_2 = 2\omega_1$ にピークを持つ。

非調和項を大きくすると、さらに高次のプロセスによる非調和モードに振幅が現れるようになる。

以上をまとめると、3 次の弱い非調和性のもとでは、次のような波数と振動数の非調和モードが誘起される。

$$(k_{q\pm q'}, \omega_q \pm \omega_{q'}) \tag{C.12}$$

ただし、波数 $k_{q\pm q'} = k_q \pm k_{q'}$ は初期状態で振幅を持つ波数の組み合わせである。

図 C.3 に $N = 100$ の場合のスペクトルを、横軸に波数、縦軸に振動数を取り、明るさで振幅を表したプロットで示す。初期条件は全原子にランダムな位相で振幅 0.2 を与え、20 回のシミュレーションの平均を取っている。 $g = 0$ の場合は分散関係 (C.9) に従う点

図 C.1: fig/clChainN3Montage.pdf,500x343

図 C.2: fig/clChainN10Montage.pdf,500x343

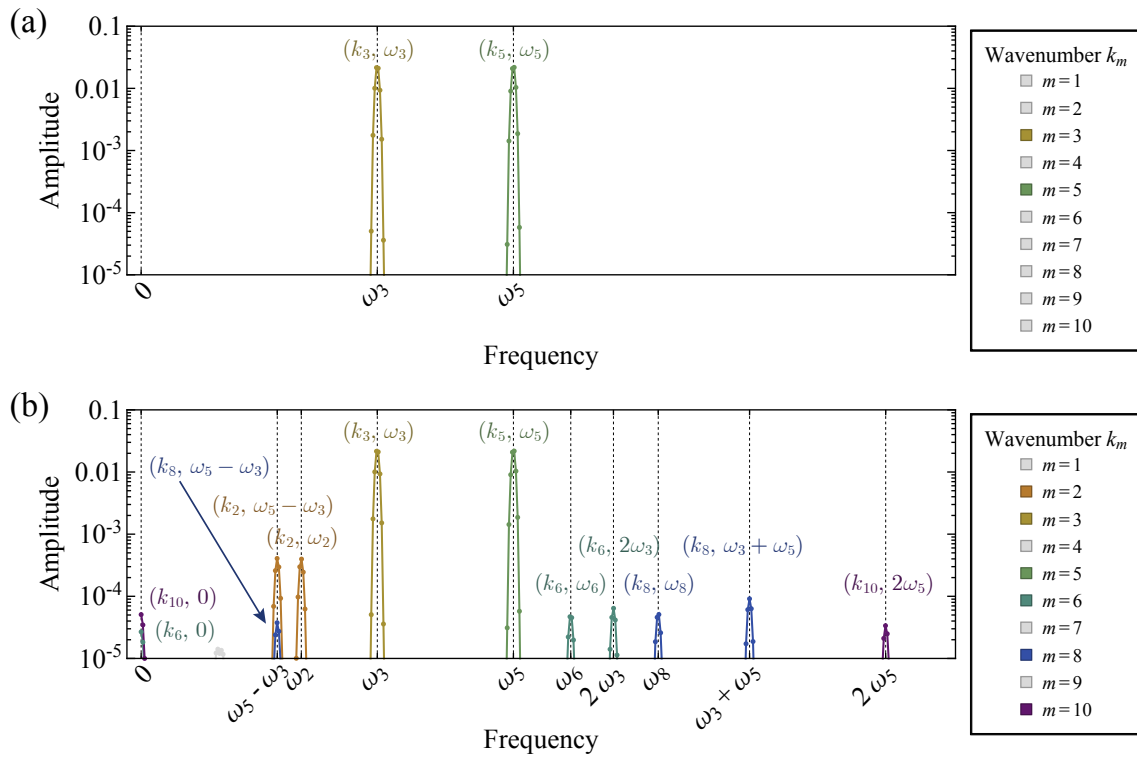


図 C.2: $N = 10, X_3(0) = X_5(0) = 0.02, X_{\text{others}} = 0, \dot{X}_q(0) = 0$ の場合の各モードのスペクトル (a) $g = 0$ (b) $g = 0.5$

の集合が特に明るくなっている。一方 $g = 0.5$ の場合、この輝線より上に折れ曲がった暗い線が見える。これは非調和モード $(2k, 2\omega)$ の集合がゾーン境界で折り返されて出来た曲線である (図 C.4)。その他にも様々な非調和モードが存在する。

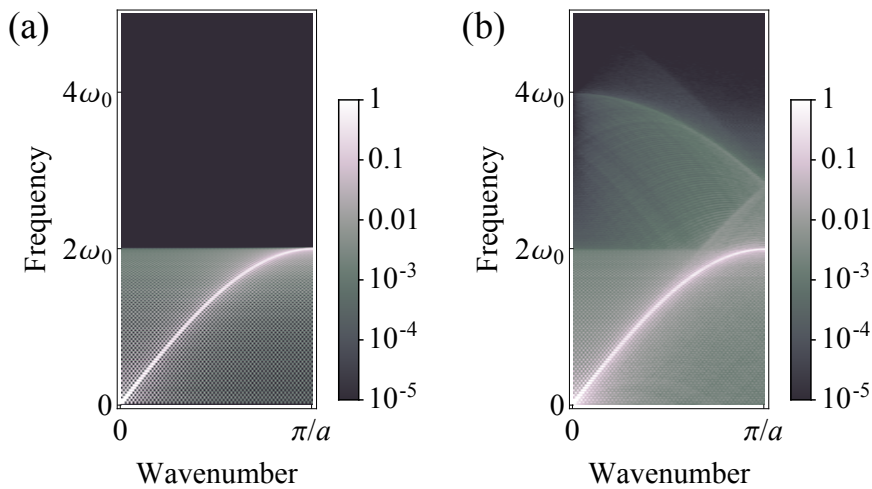


図 C.3: $N = 100$ の場合

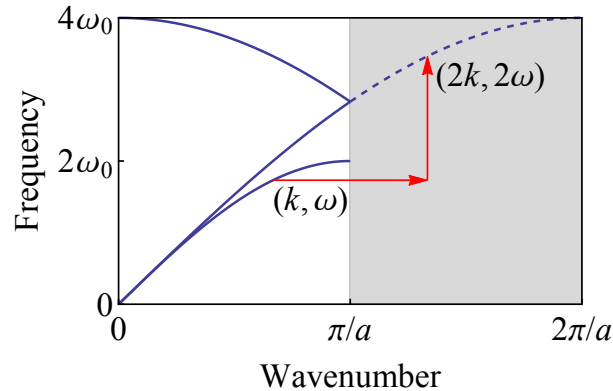


図 C.4: 非調和モード $(2k, 2\omega)$ がゾーン境界で折り返されて薄い輝線が見える

運動方程式 (C.10) を近似的に解き、調和・非調和振動モードの振幅の関係を解析的に与えられるか試みたので、その概略を示す。結論から示せば、仮定した近似に問題があったため数値シミュレーションを再現するような振幅の関係を導くことはできなかった。まず、運動方程式 (C.10) の試験解を次のようにおく。

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1(t) = a_1 \cos \omega_1 t + \\ \quad b_{11} \cos(\omega_2 - \omega_1)t + b_{12} \cos(\omega_1 + \omega_2)t + b_{13} \cos(\omega_3 - \omega_2)t + b_{14} \cos(\omega_2 + \omega_3)t \\ X_2(t) = a_2 \cos \omega_2 t + \\ \quad 2b_{21} + b_{22} \cos 2\omega_1 t + b_{23} \cos 2\omega_3 t + b_{24} \cos(\omega_3 - \omega_1)t + b_{25} \cos(\omega_1 + \omega_3)t \\ X_3(t) = a_3 \cos \omega_3 t + \\ \quad b_{31} \cos(\omega_2 - \omega_1)t + b_{32} \cos(\omega_1 + \omega_2)t + b_{33} \cos(\omega_3 - \omega_2)t + b_{34} \cos(\omega_2 + \omega_3)t \end{array} \right. \quad (C.13)$$

a_i は調和振動モードの振幅、 b_i は非調和振動モードの振幅である。これを運動方程式 (C.10) に代入し、非調和振動数の係数を比較して $\{b_i\}$ と同数の連立方程式を立てる。各方程式において、 $a_i a_{jg}$ の形の項に対して比較的小さいと考えられる $b_k b_{lg}$ の形の項をすべて 0 とおくと、 b_{21}, \dots, b_{34} に対する解が一応求まる。しかしながら、ほとんどの b_i は 0 になってしまい、数値解を再現しない。よってこのような近似は不適当なようである。例えば図 C.1 (b) において (k_2, ω_2) と $(k_2, 2\omega_1)$ の振幅が同程度であったように、初期条件によっては $b_k b_{lg} \ll a_i a_{jg}$ のような近似は成り立たないためである。

図 C.3: fig/clChainN100Montage.pdf

図 C.4: fig/clChainAliasing.pdf

C.1 エネルギーの分配に関する再帰現象

FPU 問題では、初期状態で振幅を与えた波数が保持するエネルギーが、時間の経過とともに他の波数に分配されていき、ある一定の時間が経過すると、エネルギーのほとんどが最初の波数に還元されるといふ、再帰現象 (FPU recurrence) が存在する。図 C.5, C.6 にこれらの様子を示す。初期条件として振幅を与えた波数の、整数倍の波数にエネルギーが分配されていき、一定の時間でほぼ最初の状態に戻る様子が分かる。この再帰現象の発見が、後にソリトンと呼ばれる非線形振動の孤立波解の発見につながった。

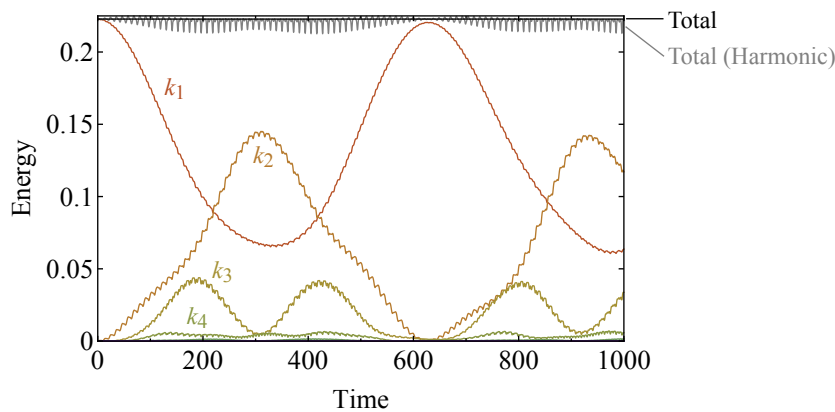


図 C.5: FPU の再帰現象、 $N = 10, X_1(0) = 1, X_{\text{others}}(0) = 0, \dot{X}_q(0) = 0$ の場合 上から順に、系のエネルギーの合計（一定値）と非調和項を除いたエネルギーの合計、 k_1 のエネルギー、 k_2 のエネルギー、...

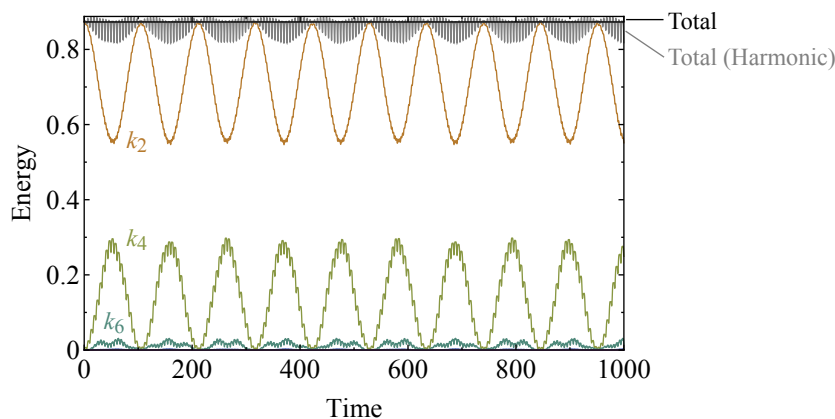


図 C.6: FPU の再帰現象、 $N = 10, X_2(0) = 1, X_{\text{others}}(0) = 0, \dot{X}_q(0) = 0$ の場合 上から順に、系のエネルギーの合計（一定値）と非調和項を除いたエネルギーの合計、 k_2 のエネルギー、 k_4 のエネルギー、...

図 C.5: fig/fpuRecurrence1.pdf

図 C.6: fig/fpuRecurrence2.pdf

D プログラム

本研究にあたり作成したプログラムは、実際に物理量の計算などを行うサブルーチン集である 3 つのモジュールと、それら呼び出して結果を出力するメインプログラムに分けられる。いくつかのサブルーチンは OpenMP* を利用して並列化されている。OpenMP を利用した計算はプログラムの実行時に適当なスレッド数で並列に実行されるが、環境変数 `OMP_NUM_THREADS` を設定して実行することで、スレッド数を指定することもできる。Intel Fortran コンパイラを用いる場合、コンパイルオプションは次のようになる。<FILE> の部分にはコンパイルするメインプログラムのファイル名が入る。

```
ifort -xHOST -O3 -fopenmp -mkl=sequential <FILE> graphene.f90 dynamicalMatrix.f90
grapheneMesh.f90 -lmkl_lapack95_lp64 -lmkl_blas95_lp64 -lm
```

また、すべてのプログラムは `/home/students/mizuno/for` 以下に保存してある。

以下に主要なサブルーチンまたは関数の使用法を列挙する。引数の説明の中の [in] は入力引数、[out] は出力引数、[ret] は関数の戻り値である。その他サブルーチンの使用法についてもソースコードに記載してある。

graphene.f90

格子定数や単位の換算係数、ユーティリティ関数などをまとめた `grapheneMod` モジュールの定義。

dynamicalMatrix.f90

フォノンの固有状態と、3 次の非調和項の係数であるテンソル Ψ のフーリエ成分を計算する `dynamicalMatrixMod` モジュールの定義。

```
subroutine initDynamicalMatrixMod()
```

モジュールを初期化する。初期化は次の流れで行われる。

1. ダイナミカルマトリクス計算のための、近接原子のリスト `neighborListA.txt`, `neighborListB.txt` を読み込む。`neighborListA.txt` は A 副格子に関する近接原子のリストで、各行は k, l, m, κ の順に記されている。 k は近接数 (自分自身は 0, 第 1 近接の原子は 1, ...)、 l, m は格子ベクトル \mathbf{l} を指定する整数で、 $\mathbf{l} = l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ のように定義される。 κ は副格子を区別する整数 (A 副格子は 1, B 副格子は 2) である。同様に、`neighborListB.txt` は B 副格子に関する近接原子のリストである。

*<http://openmp.org/>

†ZA, TA, LA, ZO, TO, LO の順

‡Total, ZA, TA, LA, ZO, TO, LO の順

(続き)

2. 各近接数の force constant 行列を記した ifcMatrices.txt を読み込む。
3. 非調和項のテンソル $\Psi(\mathbf{0}\kappa, l'\kappa', l''\kappa'')$ の添字 ($\mathbf{0}\kappa, l'\kappa', l''\kappa''$ の部分) のリストを cubicIFCAtomTable.txt から読み込む。cubicIFCAtomTable.txt の各行は $l, m, \kappa, l', m', \kappa', l'', m'', \kappa''$ の順に記されている。
4. 非調和項のテンソル Ψ を cubicIFCTable.txt から読み込む (updateCubicIFCTable \leftrightarrow ())。非調和パラメータの更新は、実行前に外部プログラム cubicIFCTableGen を呼び出すか、初期化後に applyParameter() を呼び出すことで行える。

本サブルーチンに必要な neighborListA.txt, neighborListB.txt, cubicIFCAtomTable.txt および外部プログラム cubicIFCTableGen は *Mathematica* ノートブック DynamicalMatrixModInputs.nb を評価することで生成できる。

```
subroutine vibEigensystem(q, ws, es)
```

与えられた波数でのフォノンの固有状態を計算する。

```
real*8 :: q(3)           [in] 波数 (Å)
real*8 :: ws(6)         [out] 固有振動数 (Hz)
real*8, optional :: es(6,6) [out] 規格化された固有ベクトル
      第 1 次元   $(e_x(A), e_y(A), e_z(A), e_x(B), e_y(B), e_z(B))^T$ 
      第 2 次元  分岐†
```

```
subroutine applyParameter(psi)
```

非調和パラメータの値を更新する。外部プログラム cubicIFCTableGen を呼び出し cubicIFCAtomTable.txt を更新、それを updateCubicIFCTable() で読み込むという手順で行われる。

```
complex*16 :: psi(12)   [in]   $(\psi_r^{(1)}, \psi_{ti}^{(1)}, \psi_{to}^{(1)}, \psi_r^{(2)}, \psi_{ti}^{(2)}, \dots, \psi_{to}^{(4)})^T$ 
      (eV/Å3)
```

```
function fourierCubicIFC(q2, q3, e1, e2, e3)
```

3 次の非調和係数のフーリエ成分 Ψ の、振動数の因子を除いた部分を計算する。結果に $1/\sqrt{\omega\omega'\omega''}$ を掛けると Ψ が得られる。

```
complex*16 :: fourierCubicIFC [ret] (kg m2/s7/2)
real*8 :: q2(3), q3(3)       [in] 波数 (Å-1)
complex*16 :: e1(6), e2(6), e3(6) [in] 規格化された固有ベクトル
```

grapheneMesh.f90

ブリルアンゾーンをメッシュ分割し、その上で物理量を計算するサブルーチンをまとめた grapheneMeshMod モジュールの定義。

```
subroutine initGrapheneMeshMod(nDivision, noInitEigensystem)
```

モジュールを初期化する、ここでメッシュの分割数 n_{div} を指定する。先行して dynamicalMatrixMod モジュールの初期化が必要。初期化は次の流れで行われる。

1. メッシュの節点のリストを初期化する (initNodeTable())
2. メッシュのセルのリストを初期化する (initCellList())
3. 波数空間のサンプル点のリストを初期化する (initQSamples())
4. 計算点での固有状態を求めて記憶する (initQPointEigensystems())
この計算は OpenMP で並列実行される。
5. 各セルでの群速度を計算して記憶する (initCellGroupVelocities())

```
integer :: nDivision [in] メッシュの分割数  $n_{\text{div}}$   
logical, optional :: noInitEigensystem [in] .true. ならばフォノンの固有状態を  
計算しない (電子比熱を計算するときのためのオプション)
```

```
function qSamplesLength()
```

波数空間のサンプル点の数 ($6n_{\text{div}}^2$) を返す。

```
integer :: qSamplesLength [ret] サンプル点の数
```

```
subroutine copyQSamples(qs)
```

波数空間のサンプル点をコピーする。

```
real*8 :: qs(3,qSamplesLen) [out] サンプル点のリスト (Å)
```

```
subroutine qPointEigensystem(q, ws, es)
```

計算点でのフォノンの固有状態を返す。

```
real*8 :: q(3) [in] 計算点の波数 (Å)  
real*8 :: ws(6) [out] 固有振動数 (Hz)  
real*8, optional :: es(6,6) [out] 規格化された固有ベクトル
```



```
function latticeThermalConductivity(temperature, modeConductivity, C13Ratio)
```

拡散的な格子の熱伝導率 κ^{diff} を計算する。この計算は OpenMP で並列実行される。

```
real*8 :: latticeThermalConductivity(7,3) [ret]  $\kappa^{\text{diff}}$  (W/mK)
    第 1 次元 各分岐からの寄与 †
    第 2 次元 1: Total, 2:  $xx$  成分, 3:  $yy$  成分
real*8 :: temperature [in] 温度 (K)
real*8, optional :: modeConductivity(7, qSamplesLen) [out] フォノンモードごとの熱伝導率などの詳細
    第 1 次元 1-2: 波数 ( $\text{\AA}^{-1}$ )
    3-9: 熱伝導率の各分岐からの寄与 † (W/mK)
    10-15: 線幅 † (Hz)
    16-21: フォノンモードの比熱  $NC_v$  † ( $\text{J/m}^3 \text{K}$ )
    22-27: 平均自由行程 † (m)
    28-33: 群速度 † (m/s)
    第 2 次元 波数のサンプル点のインデックス、copyQSamples() で得られるのと同じ順序
real*8 :: C13Ratio [in]  $^{13}\text{C}$  原子の割合 (0 - 1)
```

```
function ballisticLatticeThermalConductivity(temperature, modeConductivity)
```

弾道的な格子の熱伝導率 κ^{ball}/L を計算する。

```
real*8 :: ballisticLatticeThermalConductivity(7) [ret]  $\kappa^{\text{ball}}/L$  ( $\text{W/m}^2 \text{K}$ )
real*8 :: temperature [in] 温度 (K)
real*8, optional :: modeConductivity(7, qSamplesLen) [out] フォノンモードごとの熱伝導率 ( $\text{W/m}^2 \text{K}$ )
    第 1 次元 各分岐からの寄与 †
    第 2 次元 波数のサンプル点のインデックス、copyQSamples() で得られるのと同じ順序
```

```
subroutine initVDOSamples(vdosFreqNDivision)
```

パラメータで設定した振動数の間隔で VDOS を計算し記憶する。この計算は OpenMP で並列実行される。

```
integer :: vdosFreqNDivision [in] 振動数の分割数  $n$ 
```

```
subroutine copyVDOSamples(vdosData)
```

計算された VDOS のリストをコピーする。先行して `initVDOSamples()` の呼び出しが必要。

(続き)

```
real*8 :: vdosData(8, vdosFreqNDiv + 1) [out] VDOS のデータ
      第 1 次元  1: 振動数 (Hz), 2-8: VDOS と各分岐からの寄与 †
                (1/Hz 1C-atom)
      第 2 次元  振動数のインデックス (昇順)
```

function heatCapacity(temperature)

格子比熱を計算する。先行して `initVDOSsamples()` の呼び出しが必要。

```
real*8 :: heatCapacity(7) [ret] 比熱と各分岐からの寄与 † (J/kg K)
real*8 :: temperature [in] 温度 (K)
```

function electricHeatCapacity(temperature, mu)

電子比熱を計算する。エネルギーの計算で線形近似を用いていないため、十分な精度を得るためには n_{div} を 1024 程度に設定する必要がある。

```
real*8 :: electricHeatCapacity [ret] 比熱 (J/kg K)
real*8 :: temperature [in] 温度 (K)
real*8 :: mu [in] デイラック点から測ったフェルミエネルギー
              (J)
```

function inverseTauAcrossBranches(q, temperature, processAccumAcrossBranches)

非調和散乱による線幅を計算する。

```
real*8 :: inverseTauAcrossBranches(6) [ret] 各分岐の線幅 †
real*8 :: q(3) [in] フォノンの波数 ( $\text{\AA}^{-1}$ )
real*8 :: temperature [in] 温度 (K)
real*8, optional :: processAccum(2,6,6,2) [out] 散乱過程ごとの線幅
      第 1 次元  $\nu$  の分岐 †
      第 2 次元 1: 合流過程 ( $\nu + \nu' \rightarrow \nu''$ ), 2: 分離過程 ( $\nu \rightarrow \nu' + \nu''$ )
      第 3 次元  $\nu'$  の分岐 †
      第 4 次元  $\nu''$  の分岐 †
      第 5 次元 1: Normal 散乱, 2: Umklapp 散乱
```

TODO: 与えられた波数が計算点かどうかをサポートするオプションが必要。

function inverseTauIsotopeAcrossBranches(q, temperature, C13Ratio)

同位体散乱による線幅を計算する。

(続き)

```

real*8 :: inverseTauIsotopeAcrossBranches(6) [ret] 各分岐の線幅†
real*8 :: q(3) [in] フォノンの波数 (Å-1)
real*8 :: temperature [in] 温度 (K)
real*8 :: C13Ratio [in] 13C 原子の割合 (0 - 1)
TODO: 与えられた波数が計算点かどうかを支持するオプションが必要。
    
```

grapheneMeshMod の内部では、メッシュの節点 (node) とセル (cell) に図 D.1 のようなインデックスを割り振っている。これは 3.7.1 節で示した計算点 (プログラム中では qPoint という名前で示している) を表すための座標とは異なる表現なので注意が必要である。

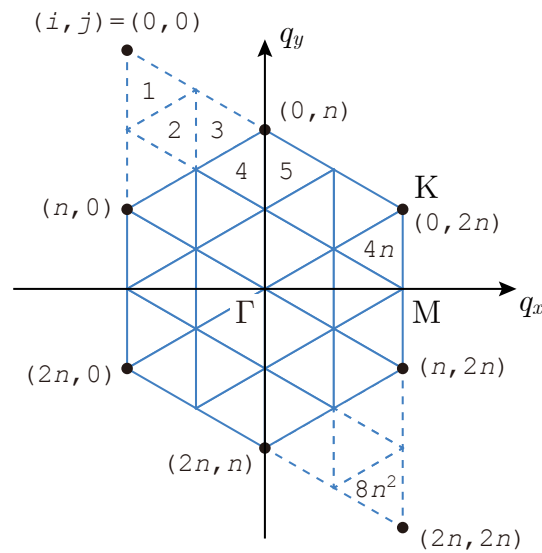


図 D.1: メッシュの節点とセルのインデックス 節点に関しては $i \cdot (2n + 1) + j$ のように 1 次元化したインデックスも用いられる。

図 D.2 に主要なサブルーチンの依存関係を示す。

図 D.1: fig/nodeCoord.pdf
 図 D.2: fig/callGraph.pdf

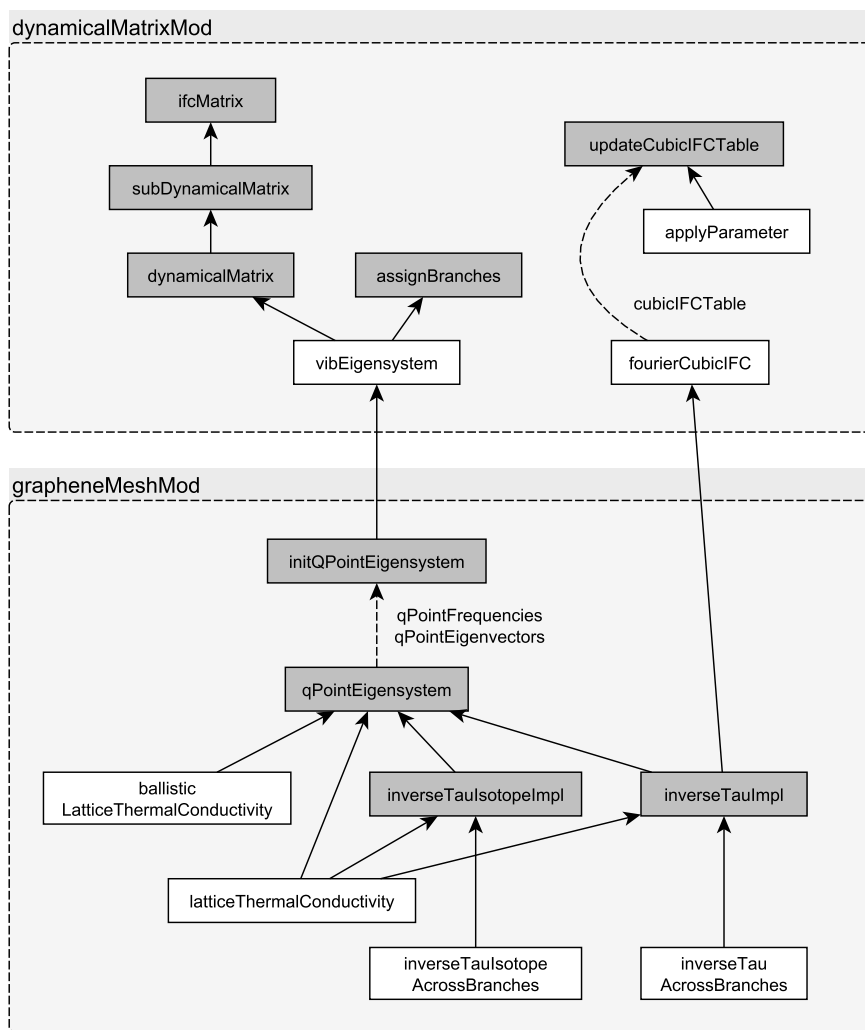


図 D.2: 主要なサブルーチンの依存関係 実線は直接の呼び出しによって、破線はラベルに示されているモジュール変数を通して矢印の指すサブルーチンに依存していることを表す。簡単のため、一部の依存関係を省略している。背景が灰色のものは private なサブルーチンである。

参考文献

- [1] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
- [2] A. A. Balandin, *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*, Nat. Mater. **10**, 569 (2011).
- [3] L. Paulatto, F. Mauri, and M. Lazzeri, *Anharmonic properties from a generalized third-order ab initio approach: Theory and applications to graphite and graphene*, Phys. Rev. B **87**, 214303 (2013).
- [4] L. Lindsay and D. A. Broido, *Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene*, Phys. Rev. B **81**, 205441 (2010).
- [5] V. K. Tewary and B. Yang, *Parametric interatomic potential for graphene*, Phys. Rev. B **79**, 075442 (2009).
- [6] K. Saito, J. Nakamura, and A. Natori, *Ballistic thermal conductance of a graphene sheet*, Phys. Rev. B **76**, 115409 (2007).
- [7] E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy, *Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications*, MRS Bull. **37**, 1273 (2012).
- [8] S. Chen et al., *Thermal conductivity of isotopically modified graphene*, Nat. Mater. **11**, 203 (2012).
- [9] S. Chen et al., *Thermal conductivity measurements of suspended graphene with and without wrinkles by micro-Raman mapping*, Nanotechnology **23**, 365701 (2012).
- [10] D. Yoon, Y. Son, and H. Cheong, *Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy*, Nano Lett. **11**, 3227 (2011).

- [11] N. Mounet and N. Marzari, *First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives*, Phys. Rev. B **71**, 205214 (2005).
- [12] J. M. Ziman, *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1962.
- [13] G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons*, CRC Press, UK, 1990.
- [14] S. Siebentritt, R. Pues, K. H. Rieder, and A. M. Shikin, *Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound*, Phys. Rev. B **55**, 7927 (1997).
- [15] L. Wirtz and A. Rubio, *The phonon dispersion of graphite revisited*, Solid State Commun. **131**, 141 (2004).
- [16] M. Mohr et al., *Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering*, Phys. Rev. B **76**, 035439 (2007).
- [17] Q. Lu, M. Arroyo, and R. Huang, *Elastic bending modulus of monolayer graphene*, J. Phys. D **42**, 102002 (2009).
- [18] D. W. Brenner et al., *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*, J. Phys. Condens. Matter. **14**, 783 (2002).
- [19] V. K. Tewary and B. Yang, *Erratum: Parametric interatomic potential for graphene*, Phys. Rev. B **81**, 039904(E) (2010).
- [20] M. Furukawa, ナノグラファイトの振動構造, 修士論文, 東北大学, 2009.
- [21] J. Zimmermann, P. Pavone, and G. Cuniberti, *Vibrational modes and low-temperature thermal properties of graphene and carbon nanotubes: Minimal force-constant model*, Phys. Rev. B **78**, 045410 (2008).
- [22] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, and G. H. Weiss, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Academic Press, New York, 1963.
- [23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [24] L. Lindsay, D. A. Broido, and N. Mingo, *Flexural phonons and thermal transport in graphene*, Phys. Rev. B **82**, 115427 (2010).

- [25] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor*, Phys. Rev. B **47**, 16631 (1993).
- [26] P. G. Klemens, *The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections*, Proc. Phys. Soc. A **68**, 1113 (1955).
- [27] S. Flacha and A. Ponno, *The Fermi-Pasta-Ulam problem: Periodic orbits, normal forms and resonance overlap criteria*, Physica D **237**, 908 (2008).
- [28] L. Jay, *Symplectic Partitioned Runge-Kutta Methods for Constrained Hamiltonian Systems*, SIAM J. Numer. Anal. **33**, 368 (1996).

発表実績

学会発表

1. M. Mizuno, R. Saito

Anharmonic effects of phonon in carbon nanotubes

第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

東京大学 平成26年3月3日 - 5日

2. M. Mizuno, R. Saito

Anharmonicity of Phonons and Thermal Conduction in Graphene

第48回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

東京大学 平成27年2月21日 - 23日 (予定)

研究会発表

1. M. Mizuno

Anharmonic effects of phonon in carbon nanotubes

蔵王研究会 (新世代研究会)

山形蔵王 たかみや瑠璃倶楽リゾート 平成25年7月28日 - 29日

2. M. Mizuno

Anharmonic Effects of Phonons in Carbon Nanotubes

蔵王研究会 (新世代研究会)

山形蔵王 たかみや瑠璃倶楽リゾート 平成26年7月31日 - 8月1日