

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14525

研究課題名(和文)低次元有機単結晶における新規熱輸送現象の解明と制御

研究課題名(英文) Investigation and control of thermal transport in low-dimensional organic single crystals

研究代表者

竹原 陵介 (Takehara, Ryosuke)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：00869779

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではこれまで研究例の少なかった有機単結晶を対象に、熱伝導測定系の確立、種々の熱物性量の測定、および熱輸送特性について検討を行った。今回対象としたのは スタックカラム構造を有する低次元有機単結晶である。その結果、スタック方向には、よく知られているように音響フォノンが熱を運ぶのに対して、ファンデルワールス力のみが働く方向にはフォノンの形成は観測されなかった。原子が均一に配列した単結晶であるにもかかわらず、この方向にはアモルファス的な熱伝導挙動が観測された。また有機物質特有の分子内振動に蓄えられた熱エネルギーも、カップリングを通して音響フォノンが運んでいることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに行われてきた有機物質における熱輸送研究は、汎用的な高分子結晶や、有機電荷移動錯体、また界面熱材料開発を目的として有機単層膜を対象に行われてきたが、無機物質に比べてその例は依然少ない。特に低分子量の有機単結晶の熱輸送研究例は少ない。しかし、有機導体、有機半導体の電気的、磁氣的、光学的研究の歴史を振り返ると、これらは低分子量の単結晶を対象とした研究から始まり、大きな発展をとげた。このような背景を考えると、今回の有機単結晶を対象とした熱輸送研究により得られた知見は、基礎、応用も含め、今後の有機熱輸送研究の基盤となり得ると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we established thermal conductivity measurement methods, measured various thermophysical properties, and investigated thermal transport properties for organic single crystals, which have not been studied extensively so far. The applicant targeted low-dimensional organic single crystals with π -stacked column structures. We revealed that acoustic phonons are formed and carry thermal energy in the π -stack direction, whereas no phonon formation was observed in the direction where only van der Waals forces act. In spite of the homogeneous arrangement of molecules in a single crystal, amorphous thermal conduction behavior was observed in this direction. It was also clarified that the thermal energy stored in intramolecular vibrations peculiar to organic materials is also carried by acoustic phonons through the couplings between intramolecular vibrational modes and acoustic phonons.

研究分野：物性物理

キーワード：熱伝導度 熱拡散率 有機単結晶 スタック 低次元系 異方性 フォノン 比熱

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機物質はその柔軟性、軽量性、多様性を活かした有機エレクトロニクス材料へと研究領域を広げて来た。その背景には有機物質の物性、機能性の研究に関する著しい発展があり、それを可能にしたのは有機合成技術の進展と有機導体、有機半導体への電氣的、磁氣的、光學的性質のこの数十年にわたる基礎学理構築に寄るところが大きい。

これに対して有機物質の熱的性質、特に熱輸送に関しての理解は立ち遅れているのが現状である。その最たる理由は無機物質に比べて有機物質の熱伝導度測定例自体が少ないことに原因がある。これまで汎用的な高分子結晶や、有機電荷移動錯体の電子系に着目した熱伝導度、また界面熱材料として有機単層膜の熱抵抗測定は行われてきたが、無機物質に比べてその例は依然少ない。中でも問題なのは、低分子量の分子を用いた有機単結晶における熱伝導度の測定例が少ない点である。このような単結晶は、X線構造解析により構造、ひいては分子間相互作用を明確に規定することができる。またその都度分子量が変わり得る高分子系に比べて実験の再現性が良く、また単層膜や薄膜のように表面や成膜状態の影響も受けにくいいため、その物質本来の物性を抽出しやすいという特徴がある。そのため、単結晶の研究はこれまでも固体物性の基礎学理確立において重要な位置を占めており、未踏領域として残されている熱輸送特性の理解においても同様の役割を果たすと期待できる。

芳香環を含む有機化合物にユビキタスに見られる π スタックカラム構造は、低次元系を実現することが知られている。このような平面分子では π 電子雲がその分子面に垂直に広がっており、それらが重なり合うように分子が結晶を構成するため 1 次元系や 2 次元系といった低次元の構造を形成するという特徴がある。 π スタックカラム構造は一般的に、電荷や励起エネルギーの輸送を担うが、熱輸送にいかにかに寄与するかは未だよくわかっていない。このような低次元系は 3 次元系には見られない特異な物性を示すことが知られており、新奇な外場応答も期待できる。また、原子どうしが強い共有、イオン結合で結ばれた無機物質に比べて、有機物質は分子自体が重く、分子間相互作用も弱いため、そもそも熱を運ぶものとしてフォノンという概念が成り立つのか、という疑問もある。これらの問題は熱輸送の本質に関わる重要な問題であり、低次元・低分子量有機単結晶の熱輸送特性を明らかにすることは、有機物質における熱輸送の基礎学理構築へとつながる。

2. 研究の目的

上記の背景を元に、本研究課題では低次元有機単結晶に焦点を当て、その熱輸送特性を明らかにすることで、熱輸送研究の新たな学理を構築することを目的とする。さらに電場による外場制御にも研究を拡張させることで、熱輸送現象の制御法にも新たな知見を与える。

先述のように、本研究はこれまで着目されてこなかった有機単結晶を対象として熱輸送特性の研究を行うことに独自性と新規性がある。有機物質の中でも薄膜や、ポリマーが研究されてきたのは応用面までを考慮してのものと考えられる。しかし、熱輸送研究の基礎的な側面に立ち返ると、有機単結晶は重要な研究対象であると同時に、現時点でほとんど未開拓の分野である。特に、有機単結晶の中でも低次元系はその特異性から新しい熱輸送現象・外場応答が期待される。他分野も含めて単結晶研究で得られた知見はナノスケールからアモルファスまで広範な物質に対して基礎を与えることから、本研究は広く熱輸送に関する基盤研究となる。そのため単結晶からアプローチすることで、最終的には広く一般的な熱輸送研究の分野に、従来のアプローチでは見出せなかった新しい知見を与え得る。

3. 研究の方法

上記研究目的を(i) 低次元有機単結晶の熱輸送特性の解明、(ii) 熱伝導度の外場による制御、の大きく分けて 2 つの流れに分類して研究を推進する。

(i) 低次元有機単結晶の熱輸送特性の解明

本研究で熱伝導の研究対象としたのはトリフェニレンヘキサカルボン酸メチルエステル (TP) と呼ばれる分子の単結晶である。Fig. 1a に示すように、分子どうしが面を向かい合わせ 1 次元的に配列し、 π スタック構造を形成している。これまでに申請者自ら、長軸で 1 mm 程の結晶サイズまで測定することができる定常比較法熱伝導度測定系を確立しており、これにより一般的には無機単結晶よりも小さい有機単結晶の熱伝導度を評価することができる。定常比較法の回路では、試料に取り付けた reference となるマンガニン線にヒーター線と 2 対の熱電対が取り付けられており、マンガニン線の熱伝導度が既知であるため、熱流をヒーターから試料に流し込む際にこの 2 対の熱電対でマンガニン線上の温度差を求めることで、試料に流れ込んだ熱流量を求めることができる。試料にも 2 対の熱電対が取り付けられており、流れ込んだ熱流量と温度差から試料の熱伝導度を見積もることができる。本研究では定常比較法を用いて、窒素温度以下の温度域も含めて TP 単結晶の熱伝導度の温度依存性を綿密に調べた。

一方で、熱伝導度の振る舞いを実験的により確かなものにするため、別の測定手法として、微小な単結晶試料の熱拡散率を測定可能な温度波熱分析 (TWA) 法も利用した。これは熱の振動を試料に与えることで試料内部に温度波を通過させ、温度波の入出力の位相差から熱拡散率を評

価する手法である。この手法は大気中でも正確な熱拡散率を求めることができるという利点がある。さらに熱拡散率からは $\kappa = \alpha C_p \rho$ (κ : 熱伝導度、 α : 熱拡散率、 C_p : 定圧比熱、 ρ : 密度) の関係式を使って熱伝導度を求め得ることが可能である。比熱は物理特性測定システム (PPMS) による緩和法や示差走査型熱量計 (DSC) また密度は単結晶 X 線回折により評価を行う。加えて TWA 法の大きなメリットは、 μm オーダーサイズの結晶でも熱拡散率を求めることができる点である。一般に TP 単結晶も含めて 1 次元物質は針状結晶になりやすく、1 次元鎖と異なる方向の輸送測定は難しい。しかし、TWA 法であれば、1 次元鎖以外の方向に対して熱拡散率の測定が可能となるため、熱伝導度の異方性も評価することができ、低次元系の特徴を抽出することができる。これらの実験により低次元有機単結晶の新規熱輸送特性の起源を明らかにする。

(ii) 熱伝導度の外場による制御

本申請研究では、有機単結晶を用いた熱輸送の制御にも研究を展開した。熱が伝わる際は温度差という一種の外場が物質に加わっているが、その他にも電場も印加することができる。そこで着目したのは低次元系有機物質で電子と格子が結合した系であり、中性-イオン性 (NI) 転移と呼ばれる現象である。NI 転移は擬 1 次元交互積層型電荷移動錯体で主に観測され、温度降下または圧力印加で起こる分子間での電荷移動のことであり、同時に格子の 2 量体化が起こることで強誘電体にもなる (Fig. 2a)。NI 転移物質は絶縁体であるため、フォノンが熱を運びと予想されるが、電子と格子が非常に強く結び付いているため、電子を電場により制御することで、電子-格子相互作用を通じてフォノン熱輸送にも影響を与えることができるだろうと着想した。また NI 転移の典型物質であるテトラチアフルバレン-p-クロラニル (TTF-CA) は、ソリトンや電子型強誘電など NI 転移に伴う興味深い現象が見出されており、電場によりソリトンの数や強誘電性を制御することで、熱伝導にどのような影響を及ぼすかも検討をした。本研究では定常比較法を用いて TTF-CA の熱伝導度の異方性および温度依存性を測定した。一般的な定常法では難しいが、本測定系は電気回路も兼ねているため、温度差をつけて熱流を流すと同時に、電圧を印加することもできるため、熱伝導度の外場による効果を調べることが可能である。

4. 研究成果

(i) 低次元有機単結晶の熱輸送特性の解明

TP 単結晶の π スタック ($\pi_{//}$) 方向が針状結晶の長軸方向であることを X 線構造解析によって確認した上で、 $\pi_{//}$ 方向に対して定常比較法により熱伝導度を評価したところ、Fig. 1b に示されるような温度依存性を示した。温度降下に対して熱伝導度は 230 K から 80 K にかけて上昇し、80 K 付近でゆるやかなピークを持ちそれ以下の温度では 0 に向かう振る舞いを示した。このようなピークは電氣的に絶縁体である物質の熱伝導度で観測されるものであるが、一般的にはより低温でよりシャープなピークを示すという点で相違がある。またこのようなピーク構造はフォノンの平均自由行程の温度依存性と比熱の温度依存性の兼ね合いで現れることから、この結果は TP 単結晶中ではフォノンが熱を運んでいることを示唆している。一方 300 K から 230 K にかけて熱伝導度は温度降下に対して減少する振る舞いが観測されたが、これは一般的な電氣的絶縁体では見られない熱伝導度の振る舞いである。今回の定常比較法でも熱輻射の効果は考慮をしていたが、十分に取り込めていない可能性がある。

次に熱伝導度 (κ) の異方性および上記の温度依存性がされるかを調べるために、TWA 法を用いて TP 単結晶の熱拡散率 (α) の温度依存性を測定した。定圧比熱 (C_p) および密度 (ρ) は、それぞれ、PPMS による緩和法と DSC、および単結晶 X 線回折によって評価した。有機単結晶に関して、これらの各物理量を低温まで測定し、熱伝導度を求めた研究はこれが初めての例である。なお、以下の TWA 測定は東京工業大学 森川研究室、比熱測定は東京工業大学 川路研究室と協働で行った。

室温から温度を下げると、 $\pi_{//}$ 方向の熱拡散率 ($\alpha_{//}$) および π スタックに垂直 (π_{\perp}) 方向の熱拡散率 (α_{\perp}) はともに単調に増加する振る舞いを示した。これは温度降下に伴い熱キャリアの散乱が減り、平均自由行程が増大したためと考えられる。絶対値は測定した全温度域で $\alpha_{//}$ の方が α_{\perp} よりも高く、また低温にかけての熱拡散率の増大率も $\alpha_{//}$ の方が大きかった。 $\kappa = \alpha C_p \rho$ を用いて熱伝導度を評価したところ、室温において、 $\pi_{//}$ 方向の熱伝導度 ($\kappa_{//}$) は、 π_{\perp} 方向の熱伝導度 (κ_{\perp}) の 2 倍にも満たなかった。 $\kappa_{//}$ の温度依存性は定常比較法で測定したものと室温付近で大きく異なり、温度降下に対して単調に増加する振る舞いを示した。定常比較法では熱輻射の効果を完全に考慮することができていないと考えられ、今後 reference 試料の温度モニター点を増やし、熱輻射の効果をより厳密に評価することで、定常比較法による熱伝導度評価の精度は上がると考えられる。 $\kappa_{//}$ と κ_{\perp} の温度依存性を比較するとそれらは大きく異なり、 $\kappa_{//}$ は結晶的な熱伝導挙動を示すが、 κ_{\perp} は温度低下とともに室温から単調に減少しており、X 線構造解析で原子位置が同定されるような単結晶であるにもかかわらず、アモルファス的な熱伝導挙動を示した (Fig. 1b)。 $\alpha_{//}$ の温度依存性において、フォノン-フォノン散乱が起こっていることを示唆する $\alpha_{//} \propto T^{-1}$ の振る舞いが観測され、また超音波測定 (東京大学 今城 特任助教と協働) により得られた音速 (= 縦音響フォノン群速度) を使い平均自由行程を求めたところ、室温以下のほぼ全温度域で Mott-Ioffe-Regel limit よりも長い平均自由行程が得られたことから、 $\pi_{//}$ 方向には音響フォノンが熱を運んでいると結論づけた。一方 α_{\perp} は $\alpha_{\perp} \propto T^{-0.41} \sim T^{-0.54}$ の温度依存性を示し、また室温以下のほぼ全温度域で Mott-Ioffe-Regel limit よりも短い平均自由行程が得られたことから、熱伝導への音響フォノン

の寄与は観測にかからない程小さいと考えられる。

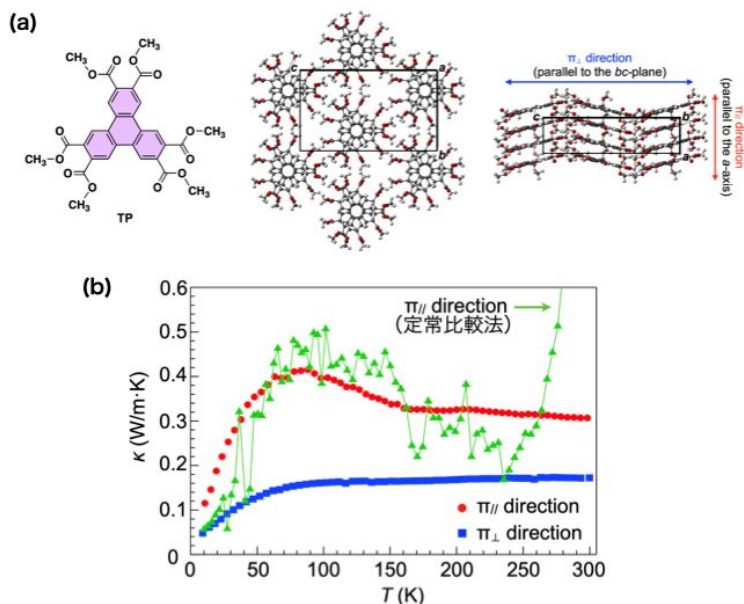


Fig. 1 (a) TP 分子およびその単結晶構造. (b) 定常比較法と TWA 法にもとづいて評価した $\pi_{//}$ および π_{\perp} 方向の熱伝導度の温度依存性. 定常比較法によって求めた熱伝導度は、TWA 法の結果と振る舞いを比較するため、元のデータを定数倍している。

比熱の温度依存性は室温から単調に減少するものであり、Dulong-Petit の法則を満たしていなかった。この結果は室温付近ではデバイ模型で記述できるような分子の剛体としての運動よりも、アインシュタイン模型で記述できるような分子内振動の比熱への寄与が大きいことを示唆している。TP 分子は 66 個の原子から成るため、全部で 198 個の自由度を有する。そのうち 3 自由度は剛体としての並進運動、別の 3 自由度は剛体としての回転運動の自由度に対応し、残りの 192 個の自由度は分子内振動に対応すると考えられる。また低温では $C_p \propto T^3$ の振る舞いが観測されており、TP 単結晶は π スタックカラム構造を有するが、格子の運動に関しては 3 次元的であるとされる。低温における比熱の温度依存性を解析したところ、デバイ比熱で記述できる並進と回転の自由度は 52 K と 60 K のデバイ温度を持ち、等方的なデバイ模型から 1528 m/s と 1774 m/s の音速が見積もられた。この値は上記の超音波測定の結果 (1900 m/s) に近い値である。また密度汎関数理論 (DFT) 計算により求められた TP 分子のアインシュタイン温度を用いることで、高温側のデバイ比熱では説明できない大きな比熱の値、およびその温度依存性もよく説明できることが明らかになった。

これらの結果は、室温のようなデバイ温度以上の温度域では TP に蓄えられる熱エネルギーの大部分は分子内振動に蓄えられていることを示しており、そのため「分子内振動モードに蓄えられた熱エネルギーがどのように輸送されるのか？」という問題が生じた。申請者は上記のアインシュタイン温度を使い、分子内振動モードに蓄えられた熱エネルギーがアインシュタインの熱伝導モデルに従って輸送されているかどうかを検討したが、この熱伝導モデルでは実験結果を説明できないことを示した。すなわち分子内振動自体は熱キャリアにはならないと考えられる。さらに $\pi_{//}$ 方向には音響フォノンによる熱伝導が観測されたことから、申請者は、わずかなカップリングを通して分子内振動モードから音響フォノンへ熱の移動が起こることで、分子内振動に蓄えられた熱エネルギーも音響フォノンが運んでいると結論づけた。ただし分子内振動と音響フォノンとのカップリングは温度域によって異なると考えられる。室温付近で励起されるようなデバイ温度より高いエネルギーを持つ分子内振動モードは、デバイ温度以下のエネルギーを持つ音響フォノンとはカップルしにくくなるため、両者間の熱の授受に時間がかかり、結果的に平均自由行程が短くなる。TP に限らず一般的に有機物質の熱拡散率が室温付近で $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度と小さい値になるのはこのためであると考えられる。一方 π_{\perp} 方向には音響フォノンによる熱伝導が観測されていないため、分子内振動モードに蓄えられた熱エネルギーは少なくとも音響フォノンによって運ばれているとは考えにくく、その伝導機構は今後の課題である。

以上より、1 次元的な π スタックカラム構造は音響フォノンを形成し、そのフォノンが熱伝導を担っていることを示したが、一方でファン・デル・ワールス力以外の分子間相互作用が働かない π_{\perp} 方向には、熱伝導への音響フォノンの寄与は小さく、温度変化に対する熱伝導挙動はアモルファスであることが明らかになった。電子系に関しては、 π スタックカラム構造は 1 次元電子系を形成し得るが、少なくとも今回の研究では 1 次元特有のフォノン熱伝導や 1 次元由来の揺らぎは観測されなかった。また原子が強い共有結合やイオン結合で結びつき、無限に連なっている無機物質とは異なり、離散的に存在している分子が弱い分子間相互作用で結びついている有機物質においては、分子内振動が発生し、分子内振動モードに蓄えられた熱エネルギーは音響

フォノンによって運ばれると合理的に説明できる。

(ii) 熱伝導度の外場による制御

Figure 2b には定常比較法により測定した TTF-CA 単結晶の a 軸 ($\pi_{//}$) b 軸 (π_{\perp}) 方向の熱伝導度の温度依存性を示した。両軸ともに高温側では温度を下げるにつれて熱伝導度は緩やかに上昇した。この挙動と合わせて、TTF-CA の電気抵抗率が数 $M\Omega\text{cm}$ 程度あり、Wiedemann-Franz 則から電子熱伝導の寄与が十分小さいことから、フォノンが主に熱を運んでいると考えられる。TP 単結晶とは異なり、測定した全温度で温度降下に対して熱伝導度は上昇している。TP 単結晶が針状結晶であるのに対して、TTF-CA 単結晶はブロック状の形をしており、室温付近で両者の熱伝導度は近い値を示すが、熱抵抗は TTF-CA の方が小さくなることから、定常比較法は試料の熱抵抗の大きさが測定に影響していると考えている。室温の熱伝導度の値は a 軸で 0.16 W/mK 、 b 軸で 0.25 W/mK であり、ともに典型的な有機物質の熱伝導度を示す一方、わずかに b 軸の方が熱を流しやすいことが明らかになった。 a 軸が $\pi_{//}$ 方向であることから、この大小関係は TP 単結晶とは異なる。しかし、 π_{\perp} 方向である b 軸でもアモルファス的な熱伝導度の温度依存性は観測されず、フォノンが熱を運んでいると考えられるため、TP 単結晶とは状況が異なっている。NI 相転移点である 81 K において、 a 軸よりも b 軸方向の方が熱伝導度の温度依存性の傾きが大きく変化した。先行研究によると NI 転移は a 軸方向に分子の 2 量体化を起こすが、格子定数の変化はほとんどないのに対して、 b 軸方向には 1 次相転移を反映して鎖間の距離が不連続に変化する。NI 転移において、 b 軸方向の方が熱伝導度の変化が大きいのは、このような結晶構造の変化を反映したものであると考えられ、熱がフォノンによって運ばれていることも整合性がつく。

NI 転移点より上の温度から、 a 軸方向に電圧を印加しながら相転移をまたぐように温度を下げ、熱伝導度の温度依存性を測定した。電場が $\text{Max } 2000\text{ V/cm}$ となるように電圧を印加した。先行研究によるとこのポーリングにより、強誘電ドメイン境界、すなわちソリトンの数を変調できるため、熱伝導度に変化が現れると期待された。しかし、結果としてはポーリングの有無では熱伝導度は変化しなかった。同時に 2 端子電気抵抗も測定していたが、電気抵抗にもポーリング前後の差が優位には現れなかったため、今回の研究ではどれほどソリトンの数を制御できていたかは定かではない。より詳細な検討は今後の課題である。

本研究では低次元有機単結晶を対象に熱輸送特性を調べてきたが、低次元特有の熱伝導挙動は観測されなかった。しかし、分子間の相互作用に応じたフォノンの形成や分子内振動に蓄えられた熱エネルギーの伝搬といった、無限に原子が連結した無機物質にはない、有機物質特有の熱伝導機構を明らかにすることができた。一方で鎖間の相互作用を低下させることで、より低次元性が高い物質を作製することができれば、今回観測されなかった 1 次元特有の熱伝導挙動も今後見出せるかもしれない、電子系で発展してきたような低次元特有の現象へとつながると期待される。

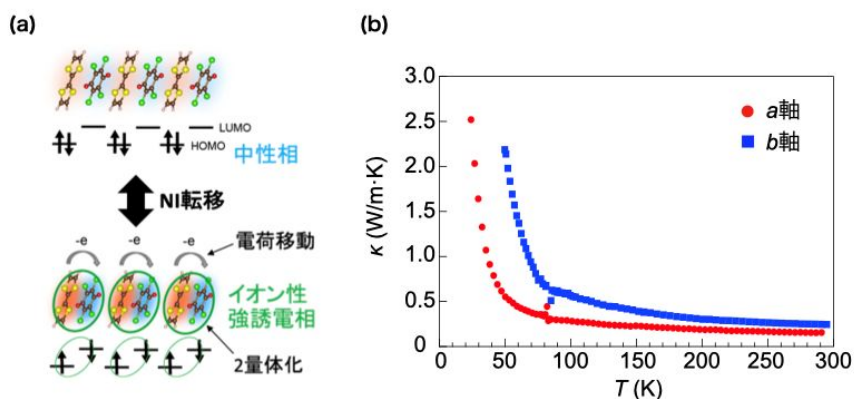


Fig. 2 (a) 中性相およびイオン性強誘電相における TTF-CA の電子状態. 中性相からイオン性強誘電相に相転移する際電荷移動と分子の 2 量体化が起きる. (b) TTF-CA の a 軸および b 軸方向の熱伝導度の温度依存性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 熱伝導度、熱拡散率、比熱測定による - スタックカラムナー分子集合体単結晶の熱物性特性評価
2. 発表標題 竹原陵介, 劉芽久哉, 氣谷卓, 庄子良晃, 西野智昭, 森川淳子, 川路均, 福島 孝典
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン)
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 R. Takehara, K. Sunami, K. Miyagawa, T. Miyamoto, H. Okamoto, S. Horiuchi, K. Kanoda
2. 発表標題 Topological Charge Carriers Excited in the Electronic Ferroelectric Organic Material
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (Pacifico Yokohama and Online) (国際学会)
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 竹原陵介, 福井智也, 劉芽久哉, 氣谷卓, 庄子良晃, 森川淳子, 川路均, 福島 孝典
2. 発表標題 外部刺激により重合/解重合可能な単結晶を用いた共有/非共有結合性相互作用と熱輸送特性の相関の解明
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大学相模原キャンパス ハイブリッド開催)
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 今泉孝規, 竹原陵介, 山下雄一郎, 八木貴志, 庄子良晃, 福島孝典
2. 発表標題 親水性官能基を導入した三脚型トリブチセンSAMと水との界面熱抵抗
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン)
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------