

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：54301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15353

研究課題名(和文) 分子性物質におけるフォノン解析に基づく熱輸送-電荷輸送相関の解明

研究課題名(英文) Elucidation of correlation of heat and charge transports in molecular materials based on the phonon

研究代表者

小島 広孝 (Kojima, Hirotaka)

舞鶴工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：70713634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年精力的に研究が進められている有機熱電変換材料において、熱的特性や熱電特性に重要な分子振動やフォノンに関して量子化学計算や分子振動解析等を実施した。熱伝導や電気伝導に寄与するフォノンの特定や分子構造などと照らし合わせて構造物性相関を取得する目的で、非平衡分子動力学計算を行い、計算機上で作成した有機材料や複合材料の分子モデルに対して温度差を印加しながら計算を行うことで、材料内部での熱の伝わり方を微視的に観測した。トラジェクトリ解析により材料の熱的特性の評価に必要なパラメータを取得し、材料内の温度分布や流入する熱量から熱伝導性を定量評価するなど複数の結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代のエネルギー材料である熱電材料などとして期待される一方で、有機物における熱的性質や電気的性質との関係性などはこれまで十分に理解されていなかった。そこで複数の化学計算の手法を駆使し、熱や電気の伝導に関わる分子の振動についての解析を行った。コンピュータ上に分子構造モデルを作成し、モデルに温度差を印加しながら計算機シミュレーションを行うことで、分子の振動の解析やモデル内の温度分布や熱の伝わり方を観測し、流入する熱量を基にして熱の伝導性を見積もるなど、熱電材料の性質の評価において有益ないくつかの結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In organic thermoelectric materials, which have been investigated in recent years, quantum chemical calculations and molecular vibration analysis were carried out on molecular vibrations and phonons that are important for thermal and thermoelectric properties. In order to identify phonons that contribute to thermal and electrical conduction and the structure-property relationship, non-equilibrium molecular dynamics calculations were performed, and the heat transmission inside the materials was observed by applying temperature differences to organic materials and composite materials modeled on a computer. Some preferable results such as temperature distribution including thermal conductivity estimated by the amount of heat flowing in and out of the material and parameters for evaluating the thermal properties were obtained by analyzing the trajectory.

研究分野：有機熱電変換

キーワード：分子動力学計算 非平衡計算 熱輸送 フォノン解析 有機熱電材料

1. 研究開始当初の背景

新たなエネルギーハーベスティング利用などの観点から、大面積化やフレキシブル性の獲得に有利な有機熱電変換材料の研究が精力的に進められている。次第に性能の良い有機材料が開発されていく中で、先行研究における実験結果から分子振動が熱伝導などの熱的特性やゼーベック効果などの熱電特性にどのような役割を果たしているかについて興味もたれた。有機材料は無機材料と比べて本質的に熱伝導性が低いこともあり、分子振動に関して十分な知見が蓄積しているとは言えない状況であり、熱電変換材料開発において特性改善の余地が多くないと目されてきた。しかしながら、有機半導体材料などの機能性材料における分子振動は、従前から行われている電子状態などの静的な特性に対しても摂動を与える側面が目立つつつあり、主に分子間距離が変化することにより電荷輸送が変調され、同時に分子振動の様式などが変化することにより熱輸送が変調されることが予測された。

2. 研究の目的

分子振動や分子性固体における格子振動(フォノン)は分子および結晶構造の形状や対称性を反映することから、分子振動やフォノンに関する詳細な解析によって材料開発における有益な知見をもたらすと考えられる。そこで計算化学的手法を組み合わせることで、電子状態などの知見と合わせて分子振動やフォノンに関する情報を取得することを目的とする。その上で、得られた知見を基に、熱電変換材料において重要であると考えられている熱輸送と電荷輸送の間でどういった相関があるかについても解明を目指す。

3. 研究の方法

まず初めに計算機上で用いる分子モデルの作成を行う。実験的に得られた結晶構造などを基にして分子の集合体構造を構築し、必要に応じて分子動力学計算によってエネルギー的に安定化させた分子モデルを構築する。このとき単独の分子に対して量子化学計算によって電子状態やエネルギーなどの静的な特性も取得しておく。これらの特性は集合体構造においても、分子間相互作用の見積もりなどに利用でき、トランスファー積分を計算することで電気伝導性についての知見を得る。

計算機設備の増強を経て計算環境の再構築を行うことで、大規模分子モデルの計算を実施できるように整備した。本課題では主として数万原子程度の系について計算を行った。大規模分子モデルでの計算により、例えば欠陥などの構造的なイレギュラリティを取り入れてもその寄与を摂動的に扱うことができ、モデルの規模が小さい場合に欠陥の寄与が肥大化してしまうデメリットを相殺することができる。

構築した分子モデルに対して、Green-Kubo 公式に基づく平衡分子動力学計算により熱ゆらぎを基にした熱伝導率の計算を行う。さらに非平衡分子動力学計算を行う。非平衡計算では、計算機上で分子モデルの一部に温度差を印加しながら計算を行うことで、熱の伝わり方を微視的に観測することができる。さらに材料の熱的特性の評価に必要なパラメータを取得し、材料内の温度分布や流出入する熱量を計算することで熱伝導性を定量的に評価する。

結晶構造などの周期性の高い構造に対して、格子動力学計算を行う。分子モデルにおいて原子を摂動的に移動させることでフォノンを取得することができ、どのような分子振動がもとになってフォノンを形成しているかや、熱伝導への寄与の大きいフォノンの特定を行う。

これからの複数の計算化学的手法で得られた結果を総合的に判断し、熱的性質や熱電特性を解析する。

4. 研究成果

(1) 平衡分子動力学計算による熱伝導率計算

既知の結晶構造をもとにして結晶構造をモデリングし、平衡分子動力学計算により格子熱伝導率の算出を行った。図1はペンタセンの例を示す。室温での分子動力学計算を行い、結晶の方位ごとに分子運動を解析し、これをもとに熱伝導率を算出した。その結果、意外にもヘリンボーン構造を形成する二次元面内方向(1.8~2.0 W/mK)よりも head-to-tail 方向の熱伝導率(5.0 W/mK)の熱伝導率が大きく算出された。電気伝導は二次元面内で大きくなるため、電気伝導方向と格子熱伝導方向が直交している結果が示唆された。な

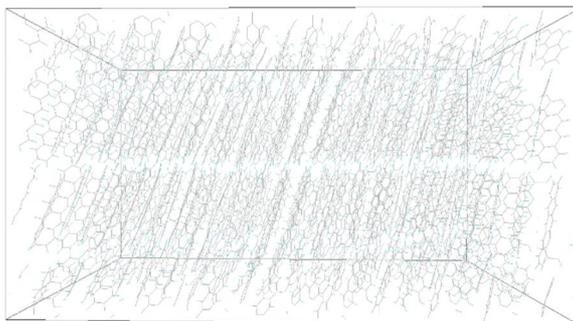


図1. ペンタセンの分子動力学計算例

お伝導電子が運搬する電子熱伝導は電気伝導方向と一致するはずであり、格子熱伝導の方位とは異なる。このような結果が得られた理由を考察すると、今回行った計算上ではヘリンボーン構造に關与する分子面間の結合が比較的弱く、分子運動が分子長軸方向のスライド運動を引き起こしているものと予想される。これにより head-to-tail 方向で隣接分子が接触し、熱が伝わりやすくなっていると考えられる。熱伝導率の異方性を実験的に取得することは容易ではないため、今回得られた計算結果の妥当性を実験的に評価することは難しいものの、熱伝導性を設計する際に考慮すべき要因の一つとして捉えることができる。

(2) 有機分子性結晶のフォノン解析

有機分子性結晶においてフォノン解析を行った。欠陥を取り入れた結晶構造では複雑なフォノンバンドが得られたため、まずは欠陥の無い完全結晶で計算を行った。計算条件などによって計算結果の一部が変化するものの、概ね想定される結果が得られた。図2はナフタレンをモデル分子に用いた例である。測定温度の異なる結晶構造をもとに格子力学計算を行うことで、フォノンの温度変調に相当する結果を得ることができる。計算結果は、既報の実験値[1](図の黒点)とも符合する結果であることが確かめられた。さらに、ナフタレンの水素を重水素に置換して計算した場合、フォノンの周波数が変調されることが示唆された。質量の大きな原子を結合させることで分子振動の周波数が変調されたことが理由と考えられる。これにより、実験では取得しにくい、フォノンに対する重原子効果に関する知見を得ることに成功した。

また、特定のフォノンバンドがどんな分子振動に由来するかをアニメーションで表すことで、熱伝導などに対して寄与の大きい分子振動を特定することができる(図3)。この結果を熱伝導率などの結果と比較することで、熱的性質を指向した分子設計に活かすことができると考えられる。

(3) 有機熱電変換材料の具体例

別課題として実施されているジベンゾクリセン (DBC) 誘導体のゼーベック効果に關連し、メチル基を導入したジメチルジベンゾクリセンと、末端水素を重水素で置換した重水素化ジベンゾクリセンについて、無置換体と比較してメチル置換体では主に電気伝導率の増加傾向が、重水素化体では主にゼーベック係数の増加傾向が見られている。これらは結晶構造のモチーフが大きく変わることなく分子間の距離のみが異なり、メチル置換体 (3.91 Å) や無置換体 (3.8 Å) よりも、重水素化体 (3.77 Å) は短い分子間距離をもっている。重水素化体で大きなゼーベック係数が得られたことから、質量の大きな重水素によって上述のような分子振動の変調の影響が示唆される。

(4) 今後の展望

本課題では複数の計算化学的手法を組み合わせることで、有機熱電変換などに期待される機能性材料の熱的性質や熱電特性について総合的な評価を行うことができるようになった。しかしながら、現状ではいくつかの計算手法において手法の確立で一定の成果が見られるにとどまっているものもあり、各計算手法の完全な統合には至っていない。このため、課題終了後も継続して手法のブラッシュアップを行い、当初の目的に挙げていた熱電変換材料における熱輸送と電荷輸送の相関の解明を目指す。本課題期間にそのための足掛かりを構築できたと考える。

(引用文献)

[1] S. C. Capelli, A. Albinati, S. A. Mason, B. T. M. Willis, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11695.

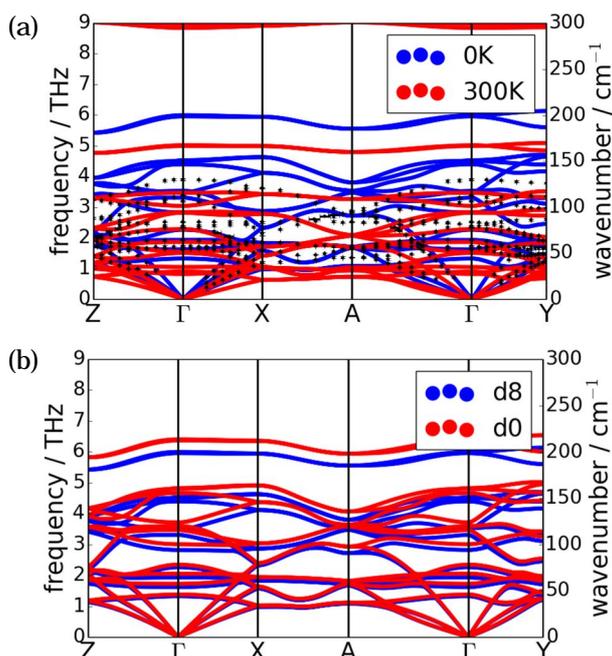


図2. ナフタレンのフォノン分散の計算例。
(a)温度依存性および(b)重原子効果。

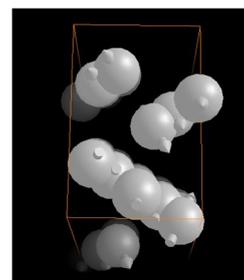


図3. 分子振動のアニメーション. 矢印が原子位置の変位を表す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nakamura Masakazu, Kojima Hiroataka, Abe Ryo, Cho Yongyoon, Hayashi Shotaro, Hiramoto Masahiro	4. 巻 250
2. 論文標題 Giant Seebeck effect over 0.1?V K^{?1} ? is this an intrinsic phenomenon in organic semiconductors?	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 361 ~ 376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3FD00127J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Okayama Katsunari, Kojima Hiroataka, Kawauchi Toshiki, Yamagishi Masakazu, Nakamura Masakazu, Tsuji Hayato	4. 巻 53
2. 論文標題 Giant seebeck effect in an undoped single crystal of 2,5,8-triphenylbenzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>c</i> :5,6- <i>b</i>]trifuran	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/chemle/upad054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshiba Nobuya, Kawano Yuta, Ongko Richard, Matsubara Ryosuke, Kubono Atsushi, Kojima Hiroataka, Koike Kazuto	4. 巻 220
2. 論文標題 Early Stage Growth Process of Dinaphtho[2,3 <i>b</i> :2',3' <i>f</i>]thieno[3,2 <i>b</i>]thiophene (DNTT) Thin Film	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 2300252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssa.202300252	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. Hiroshiba, M. Akiraka, H. Kojima, S. Ohnishi, A. Ebata, H. Tsuji, S. Tanaka, K. Koike, S. Ariyoshi	4. 巻 649
2. 論文標題 Broadband infrared absorption spectroscopy of low-frequency inter-molecular vibrations in crystalline poly(L-lactide)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 414488
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physb.2022.414488	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kamencek Tomas, Wieser Sandro, Kojima Hirotaka, Bedoya-Martinez Natalia, Durholt Johannes P., Schmid Rochus, Zojer Egbert	4. 巻 16
2. 論文標題 Evaluating Computational Shortcuts in Supercell-Based Phonon Calculations of Molecular Crystals: The Instructive Case of Naphthalene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 2716 ~ 2735
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.0c00119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 小島広孝
2. 発表標題 計算化学的にみた有機機能分子の熱輸送・電荷輸送
3. 学会等名 第2回分子エレクトロニクス若手研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣芝伸哉, 河野裕太, オンコリチャード, 小池一步, 松原亮介, 久保野敦史, 小島広孝
2. 発表標題 ジナフトチエノチオフェン (DNTT) 薄膜の成長過程と構造評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小島広孝
2. 発表標題 有機半導体が示す奇異の熱電特性の解明を目指して: 振電相互作用に関する計算化学的考察
3. 学会等名 電気学会電子材料研究会「フレキシブル素子応用に向けた新規薄膜電子材料の合成と評価」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川内暁貴, 小嶋晃平, 阿部竜, 小島広孝, 辨天宏明, 辻 勇人, 大井綾子, 山岸正和, 中村雅一
2. 発表標題 共役曲面をもつジベンゾクリセンにおける巨大ゼーベック効果
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomas Kamencek, Sandro Wieser, Hiroataka Kojima, Natalia Bedoya-Martinez, Johannes P. Durholt, Rochus Schmid, Egbert Zojer
2. 発表標題 Evaluating Computational Shortcuts in Supercell-Based Phonon Calculations of Molecular Crystals: The Instructive Case of Naphthalene
3. 学会等名 APS March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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
---------	---------