

様 式 F - 7 - 1

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成 2 7 年度）

1. 機 関 番 号

1

4

6

0

3

2. 研究機関名

奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名

若手研究(B)

4. 補助事業期間

平成 2 7 年度 ~ 平成 2 9 年度

5. 課 題 番 号

1

5

K

2

1

1

6

3

6. 研究課題名

巨大ゼーベック効果を示す熱電変換材料の分子形状に着目した計算化学的考察

7. 研究代表者										
研 究 者 番 号				研 究 代 表 者 名		所 属 部 局 名		職 名		
7	0	7	1	3	6	3	4	コジマ ヒロタカ	物質創成科学研究科	助教
								小島 広孝		

研 究 者 番 号								研 究 分 担 者 名				所 属 研 究 機 関 名 ・ 部 局 名				職 名	

9. 研究実績の概要

本研究では、近年急速に注目されている有機熱電変換材料に関して、以前より報告している巨大なゼーベック係数の発現機構の解明を指向した計算化学的研究を実施し、実験的研究から得た結果との突き合わせを行う。本年度は分子形状の異なる種々の分子についてゼーベック測定を行い、正方形型のベンゾポルフィリンや球体のフラレンで10~100 mV/K前後の巨大ゼーベック係数を観測した。長方形型平板状分子については、分子長軸/短軸アスペクト比の大きなペンタセンではほぼ同等の巨大ゼーベック効果が見られたのに対し、アスペクト比のやや小さいペリレンビスイミド類縁体では平凡な値に留まった。GI XD測定から、ペリレンビスイミド薄膜は基板に対し平行配向が優勢であることが示唆されたため、分子配向の影響について調べたところ、基板処理により分子配向を制御したベンゾポルフィリン試料薄膜では、巨大ゼーベック係数の発現温度がシフトする様子が見られた。また、GI XD測定の温度依存性から、一様な熱膨張のほかに、物質ごとに特定の温度域で格子定数が繊細に変化する様子が観測された。このことから温度変化による分子構造の微小な変調が、巨大ゼーベック係数の発現と何らかの関わりを示すことが示唆された。分子内部の構造変化が巨大ゼーベック係数に影響している可能性について考察するため、DFT計算を用いて、各分子の荷電に伴う安定化構造の変化を基に振電相互作用を評価した。その結果、巨大ゼーベック係数を示した化合物では比較的低エネルギーな基準振動が特徴的に表れることがわかった。これらの基準振動はいずれも、共役面内の伸縮モードであり、電子状態への変調が比較的大きいと考えられる。これにより、分子内振動が局在フォノンとしてゼーベック特性に寄与する可能性が浮上した。

10. キーワード

(1) ゼーベック効果	(2) 熱電変換	(3) 廃熱利用	(4) 再生可能エネルギー
(5) 分子形状	(6) 振電相互作用	(7)	(8)

11. 現在までの進捗状況

( 区分 ) ( 2 ) おおむね順調に進展している。

( 理由 )

実験的研究から分子配向の影響や分子形状によって巨大ゼーベック効果発現の有無が見出されたため、分子構造に基づく振電相互作用の評価を目的としたDFT計算を優先的に行った。これにより巨大ゼーベック効果の発現要因の解明に迫る有益な知見がこれまでに得られた。また、当初計画で主軸に位置付けていたMD計算に関しても並行して行っており、当初予定していたアプローチはいずれも次年度に実施する予定である。異なる計算手法により得られた結果を互いに突き合わせることで、より詳細な考察を行う。

12. 今後の研究の推進方策 等

( 今後の推進方策 )

すでに幾つかの化合物でGIXD測定の結果が得られているため、引き続きMD計算を行い、モデリングの妥当性と熱伝導率およびトランスファー積分の評価を行う予定である。さしあたり、Green-Kubo公式を用いた平衡熱力学計算のほか、モデリングした分子集合体モデルに温度差をかけて安定化させることで熱伝導率を算出する非平衡熱力学計算についても検討を行っている。いずれもモデルのサイズ効果や適切な温度差の設定など、複数のパラメータの最適化が必要であるが、異なった計算化学的手法により熱伝導率を算出できることは妥当性を評価する上で有用であると考えられる。また、分子間にはたらく振電相互作用の影響を調べるため、2分子モデルを構築し、種々の透過係数の評価を行うことも視野に入れる。

( 次年度使用額が生じた理由と使用計画 )

( 理由 )

( 使用計画 )

( 課題番号 : 15K21163 )

( 注 ) ・印刷に当たっては、A 4 判 ( 縦長 ) ・両面印刷すること。

## 13. 研究発表(平成27年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(1)件/うち査読付論文 計(1)件/うち国際共著 計(0)件/うちオープンアクセス 計(0)件

著 者 名		論 文 標 題				
H. Kojima, R. Abe, M. Ito, Y. Tomatsu, F. Fujiwara, R. Matsubara, N. Yoshimoto, M. Nakamura		Giant Seebeck effect in pure fullerene thin films				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Appl. Phys. Express		有	8	2 0 1 5	121301	-
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
10.7567/APEX.8.121301						
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						

(学会発表) 計(9)件/うち招待講演 計(0)件/うち国際学会 計(4)件

発 表 者 名		発 表 標 題	
小島 広孝, 阿部 竜, 藤原 史弥, 中川 真理雄, 中村 雅一		巨大ゼーベック係数を示す有機低分子における振電相互作用の評価	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所	
第63回応用物理学会春季学術講演会	2016年03月19日 ~ 2016年03月22日	東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)	

発 表 者 名		発 表 標 題	
小島 広孝, 阿部 竜, 藤原 史弥, 中川 真理雄, 中村 雅一		有機熱電材料における振電相互作用の評価	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所	
日本熱電学会 計算&データ研究会	2016年03月10日 ~ 2016年03月11日	東京大学本郷キャンパス(東京都文京区)	

発 表 者 名	発 表 標 題	
阿部竜, 藤原史弥, 中川真理雄, 小島広孝, 中村雅一	有機低分子熱電材料における巨大なゼーベック効果と諸物性値の温度依存性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本熱電学会 計算 & データ研究会	2016年03月10日 ~ 2016年03月11日	東京大学本郷キャンパス(東京都文京区)

発 表 者 名	発 表 標 題	
H Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, M. Nakagawa, M. Ito, K. Takahashi, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, D. Kuzuhara, H. Yamada, M. Nakamura	Universality of Giant Seebeck Effect in Organic Semiconductors: Impact of the Activation Energy of Electrical Conductivity	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016)(国際学会)	2016年01月18日 ~ 2016年01月20日	京都テルサ(京都府京都市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
M. Nakagawa, R. Abe, F. Fujiwara, H. Kojima, K. Takahashi, D. Kuzuhara, T. Oguri, M. Kikuchi, T. Watanebe, T. Koganezawa, H. Yamada, N. Yoshimoto, M. Nakamura	2D-GIXD Analysis of Small Organic Materials Exhibiting the Giant Seebeck Effect	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics (ICOT2016)(国際学会)	2016年01月18日 ~ 2016年01月20日	京都テルサ(京都府京都市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
阿部 竜, 藤原史弥, 伊藤光洋, 小島広孝, 高橋功太郎, 葛原大軌, 山田容子, 山本達也, 薬師寺秀典, 池田征明, 小栗貴文, 菊池護, 渡辺剛, 小金澤智之, 吉本則之, 中村雅一	温度変調に伴うキャリア伝導機構化を利用した新奇有熱電材料の探索(IV)	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第76回応用物理学会秋季学術講演会	2015年09月13日 ~ 2015年09月16日	名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
藤原史弥, 阿部 竜, 伊藤光洋, 高橋功太郎, 葛原大軌, 山田容子, 小栗 貴文, 菊池 護, 吉本 則之, 渡辺 剛, 小金澤 智之, 小島 広孝, 中村 雅一	巨大ゼーベック効果を発現する有機低分子材料の探索: 分子配向の効果	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第76回応用物理学会秋季学術講演会	2015年09月13日 ~ 2015年09月16日	名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, K. Takahashi, M. Ito, R. Matsubara, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, M. Nakamura	Universality of Giant Seebeck effect in organic semiconductors	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
34th Annual International Conference on Thermoelectrics and 13th European Conference on Thermoelectrics (ICT & ECT 2015)(国際学会)	2015年06月28日 ~ 2015年07月02日	Dresden (Germany)

発 表 者 名	発 表 標 題	
R. Abe, K. Takahashi, M. Ito, F. Fujiwara, H. Kojima, R. Matsubara, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, M. Nakamura	Irregularly large Seebeck coefficients and their temperature dependence observed in pure organic semiconducting materials	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8)(国際学会)	2015年06月22日 ~ 2015年06月24日	タワーホール船堀(東京都江戸川区)

(図書) 計(0)件

著 者 名	出 版 社		
書 名	発行年	総ページ数	

## 14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

〔取得〕 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

## 15. 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

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

## 16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究: -

## 17. 備考

--