

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 28 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 27 年度～平成 29 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 小島 広孝	物質創成科学研究科	助教

## 8. 研究分担者

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。本年度は巨大ゼーベック効果を示す球状分子フラレンの部分構造を有するスマネン薄膜について熱電計測を行った。その結果、フラレンと同様に、最大30 mV/Kの巨大なゼーベック係数が観測された。フラレンとスマネンは対称性が異なるものの、電子共役系が歪んでいる点では共通している。しかしながら、両者の巨大ゼーベック効果の発現機構は大きく異なっている。また、本研究では分子動力学計算により、フラレンとスマネンについて格子熱伝導率をそれぞれ計算した。フラレン分子は対称性が高く、結晶構造およびアモルファス構造において比較的小さな熱伝導率が得られた。これは球状分子であるフラレンが固体中で並進および回転運動をすることで、熱の散逸に寄与しているためと考えられる。一方のスマネンでは、アモルファス構造と比較して大きな熱伝導率が結晶構造において算出された。アモルファス構造では分子間に空隙があるため、主に並進運動によって熱の散逸が生じるのに対し、結晶構造では分子同士が密に接しているために熱伝導しやすい条件になっていると考えられる。さらに、熱伝導率の方向依存性を調べたところ、電気伝導が起こりやすい分子スタック方向ではむしろ熱伝導率が低下しており、side-by-sideの分子間相互作用が熱伝導に影響していることが示唆された。これにより電気伝導方向と熱伝導方向の不一致が生じ、熱電材料として有利な、導電率と熱伝導の独立制御に有望な材料である可能性が示された。

## 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) 分子動力学計算 | (6) 格子熱伝導率 | (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)

実験的研究からフラレンとその部分構造をもつスマネンの両方で巨大ゼーベック効果が観測され、分子形状や対称性による違いが影響している疑いが見出された。電気伝導に関しては実験および理論計算などの報告がなされていたが、熱伝導に関する知見はこれまで詳細には調べられていなかった。そこで、分子動力学計算を用いた熱伝導の算出を行った。これにより、スマネンでは電気伝導と熱伝導の関係が特異的な条件を満たしていることが示唆され、巨大ゼーベック効果の発現機構としても有望な可能性の一つであることが考えられる。同様のアプローチは他の材料系においても転用可能であり、種々の化合物群における熱電特性の一般性を評価することができると考えられる。

## 12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

これまでの研究から、分子内振動および分子間相互作用が熱電現象に具体的に寄与している疑いが強まってきている。今後のアプローチとして、より詳細な知見を得るために、両者を統合する計算化学的考察が必要であると考えており、まずは結晶構造におけるフォノンバンド計算を実施する予定である。これにより、分子内での振動が隣接分子に伝播する様子を解析することで、例えば伝播しやすい基準振動モードを特定することにより、分子の対称性等を反映した物性評価ができると考えられる。これらの手法を種々の化合物に関して適用することで、これまでに研究を進めてきた現象理解に関する一般性や特異性についても考察する予定である。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

研究の進捗状況から、当初予定していたハードウェアへの設備投資ではなく、フォノンバンド計算を目的として輸送特性シミュレーションソフトウェアであるAtomistix ToolKit (ATK)の購入する予定を立てていたが、DFT計算ベースでの計算では所望の結果を得るためのコストがかかりすぎることから、スパコン等を用いた別の計算手法によるアプローチを検討していたため、一旦購入を見合わせていた。また、研究代表者が現職に着任した際に、所属機関より新任教員に対する研究支援を目的とした研究費支援が得られたため、その他の経費の一部をそちらから支出した。

(使用計画)

上記の理由の通り、ATKの購入を一旦見合わせていたが、他の研究者等とも調整を重ねた結果、現環境での計算条件においても十分に有益な結果が得られることが判断されたため、平成29年度中にATKの導入を行う予定である。

(課題番号： 15K21163 )

(注) ・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

## 13. 研究発表（平成28年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計（0）件 / うち査読付論文 計（0）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				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）						
オープンアクセス						

〔学会発表〕 計（6）件 / うち招待講演 計（0）件 / うち国際学会 計（2）件

発表者名		発表標題	
小島広孝		有機熱電変換材料に関する計算化学的考察	
学会等名	発表年月日	発表場所	
有機固体若手の会冬の学校2017	2017年03月09日～ 2017年03月10日	ホテルあかね（神奈川県足柄下郡湯河原町）	

発表者名		発表標題	
竹内高伸，中川真理雄，藤原史弥，阿部竜，高橋功太郎，山田容子，葛原大軌，渡辺剛，小金澤智之，小島広孝，中村雅一		分子配向の影響における巨大ゼーベック効果	
学会等名	発表年月日	発表場所	
第13回薄膜材料デバイス研究会	2016年10月21日～ 2016年10月22日	龍谷大学響都ホール校友会館（京都府京都市）	

発表者名	発表標題	
阿部竜, 中川真理雄, 伊藤光洋, 小島広孝, 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変化を利用した新奇有機熱電材料の探索(V): 分子間距離の影響	
学会等名	発表年月日	発表場所
第77回応用物理学会秋季学術講演会	2016年09月13日 ~ 2016年09月16日	朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

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	DFT計算を用いた有機熱電変換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
第10回分子科学討論会	2016年09月13日 ~ 2016年09月15日	神戸ファッションマート (兵庫県神戸市)

発表者名	発表標題	
H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, K. Takahashi, M. Nakagawa, D. Kuzuhara, H. Yamada, M. Nakamura	Impact of Intra-molecular Vibrations on the Giant Seebeck Effect in Organic Semiconductors: DFT Study of Vibronic Coupling	
学会等名	発表年月日	発表場所
KJF-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE) 2016 (国際学会)	2016年09月04日 ~ 2016年09月07日	アクロス福岡 (福岡県福岡市)

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, M. Kikuchi, D. Kuzuhara, H. Yamada, N. Yoshimoto, M. Nakamura	Giant Seebeck effect in organic semiconductors	
学会等名	発表年月日	発表場所
European Advanced Materials Congress 2016 (国際学会)	2016年08月23日 ~ 2016年08月25日	Stockholm (Sweden)

〔図書〕 計(1)件

著者名		出版社		
中村雅一, 小島広孝		化学同人		
書名		発行年	総ページ数	
月刊「化学」2016年8月号		2016	5 (31-35)	

## 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

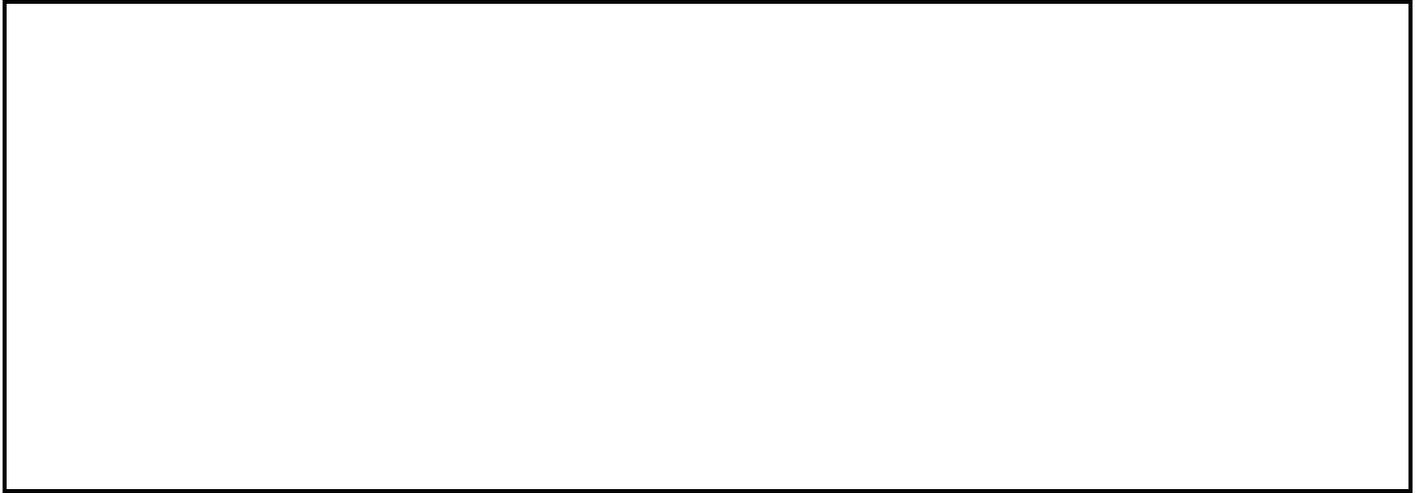
〔国際研究集会〕 計(0)件

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

A large empty rectangular box with a black border, intended for handwritten notes or additional information.