

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント基  
盤技術の創出」  
研究課題「分子ダイナミクスを利用した熱マネー  
ジメント」

## 研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者: 福島 孝典  
(東京工業大学 科学技術創成研究院  
教授)

## §1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究は、これまで未開拓であった「熱輸送」と「分子ダイナミクス」との相関に関する学理を構築し、熱制御に向けた有機材料設計指針を確立することを目的とする。有機物質の熱輸送を根本から理解するには、化学結合、分子間相互作用、集合様式に至るまで様々な要素を考慮する必要があり、分子ダイナミクスに加え、広範な構造－熱物性相関の解明に取り組んできた。福島グループは物質創製と熱物性測定、西野グループはナノ熱物性測定技術開発と計測、中村グループは熱伝導理論の開発と熱物性予測、芥川グループは結晶試料の熱物性計測、宍戸グループは熱マネージメント物質の精密配向制御と巨視的材料創製を担い、シームレスな連携を図ることで本研究を推進してきた。当チームの強みは新物質創製にあり、独自の物質設計戦略に基づいて構築した構造明確な分子・分子集合体を作製し、熱輸送研究の対象とした。また測定技術開発に関しては、チーム内に加えて領域内共同研究を通じて、単分子、自己組織化単分子膜(SAM)、ナノ薄膜、マイクロ結晶、液晶といった様々な形態とスケールの有機物質を対象とした熱輸送特性の測定技術を確立してきた(図1)。



図1. 本研究内容の概要。(上段)熱物性計測技術基盤、(下段)これまでに実施した様々な形態、スケールを有する有機物質の熱輸送特性の計測。

以下には、本研究で得られた有機物質の熱輸送と評価法に関する知見の概要を簡潔に記す。

- ・ 無機・金属物質の熱伝導評価に適用されてきた時間領域サーモフレクタンス(TDTR)法や走査型サーマル顕微鏡(SThM)が、有機薄膜やSAMにも有効に活用できることを実証
- ・ 有機分子による固体表面修飾により界面熱抵抗を低減させる場合、官能基の親水性、剛直さ、水の振動モードのマッチングを考慮した設計が有効であることを、実験・理論の両面から実証
- ・ 有機分子の効率的な量子熱伝導計算を可能にする、量子非平衡伝導理論に基づく第一原理フォノン熱輸送シミュレータを開発
- ・ ポリマー・液晶フィルムなどのバルク材料の熱拡散率評価に用いられてきた温度波熱分析(TWA)法が、マイクロメートルスケールの単結晶の熱拡散率とその異方性の精密測定に有力な手法であることを実証
- ・ 有機物などの低熱伝導性物質のミリメートルスケールの熱伝導度評価には、熱放射の寄与があるため従来法をそのまま適用すると過大評価する可能性があり、それを改善する評価法を構築
- ・ 共有結合および分子間力を通じた熱伝導の違いを直接評価することに成功:低温では共有結合で構成分子を連結する効果が顕著に表れる一方、室温を含む高温領域ではフォノン散乱の効果

により、共有結合／非共有結合の差異は生じないことを実証

- ・ 有機物質では、分子内振動に蓄えられた熱エネルギーは音響フォノンとカップリングすることで、熱キャリアになりうることを実験によって実証
- ・ 分子間相互作用のなかでも、水素結合は顕著に熱伝導に寄与することを実証：水素結合のネットワークを持たない一般的な有機物質に比べて、1桁以上高い熱伝導度を実現できるという結果に基づき、水素結合性超分子ポリマーなどが高い熱伝導を示す材料の候補になりうることを提示

これらの研究成果は合目的な物質開発と各物質系に適合する測定手法の確立によって得られたものであり、CREST の枠組みでなければ成し得なかった。本研究を通じて構築した研究者ネットワークを有効に活用し、研究期間終了後においても、有機物質の構造-熱輸送特性に関する研究を精力的に継続し、分子系熱輸送の学理を確立するとともに、熱マネジメント材料開発への展開を図り、最終目標として掲げた熱ダイオードや熱スイッチング素子を実現したいと強く望んでいる。

## (2) 顕著な成果

＜優れた基礎研究としての成果＞

### 1. $\pi$ スタック系を対象とした分子間相互作用と熱輸送の相関に関する研究

概要： $\pi$  スタック構造が、熱を輸送するパスとなるか？その解答はこれまで示されていない。本研究では高秩序な  $\pi$  スタック構造を有する分子の単結晶を対象に熱輸送特性を検討した。その結果、 $\pi$  スタック方向には音響フォノンが熱エネルギーを運ぶ一方、 $\pi$  スタックに垂直方向には音響フォノンの熱伝導への寄与は小さく、アモルファスであることを見いだした。また有機物質に特有の分子内振動は熱キャリアにはならず、音響フォノンとカップルすることで熱キャリアになることを示した。本研究は、有機結晶の熱伝導評価のスタンダードな手法を提供するものと考えている。

### 2. 単分子接合の量子熱伝導予測手法の開発

概要：熱輸送のシミュレーションで標準的に用いられる Büttiker モデルを拡張し、フォノン-フォノン散乱効果まで含めた量子伝導理論の開発と第一原理計算シミュレーターの実装を行なった。Büttiker モデルは、考慮すべきパラメータを多く含むため、これまでパラメータ最適化が容易な CNT や無機材料系にのみ適用されてきた。本研究では、このモデルを拡張し、古典分子動力学シミュレーションと量子伝導計算の連携による新しいパラメータ決定手法と合わせて、精度を担保しつつ、複雑分子系や超格子材料へも適用可能な計算手法を開発した。

### 3. 長鎖アルキル鎖が高密度かつ垂直配向した有機ナノ薄膜の熱伝導度計測

概要：長鎖アルキル基をもつ三脚型トリプチセン (Trip-C<sub>12</sub>) は、基板上で高配向・高密度な有機ナノ薄膜を形成する。この Trip-C<sub>12</sub> ナノ薄膜に対して、TDTR 法で得られた熱拡散率、密度、比熱から、薄膜垂直方向の熱伝導度 ( $0.21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) を求めた。TDTR 法によりこの薄膜の界面熱抵抗も評価した。本研究により有機ナノ薄膜の評価に TDTR 法が有効であることを示した。

＜科学技術イノベーションに大きく寄与する成果＞

### 1. 走査型サーマル顕微鏡 (SThM) を利用した試料表面の非破壊イメージング技術の開発

概要：概要：SAM の熱輸送特性を SThM により観測する過程で、試料表面に形成されたナノスケールの温度場を、非接触の測定モードで非破壊的にイメージングできることを偶然見出した。一般に、原子間力顕微鏡 (AFM) では探針を試料表面に接触させ荷重を加える必要があるため、試料表面の変形や破壊により、試料表面の可視化にその影響が現れる。しかし非接触モードの SThM イメージングは非破壊的かつ高分解能で試料表面の温度場を可視化できるため、熱マネジメント材料を対象としたナノスケールイメージング技術のイノベーションに大きく貢献する成果であると考えられる。

### 2. 高効率な光熱変換挙動を示す分子性マンガン酸化物クラスターの発見

概要：トリプチセン三座配位子を用いた金属酸化物クラスターの研究過程で得られた 21 核マンガ

ン酸化物クラスターが、最も優れた光熱変換材料として知られる単層カーボンナノチューブに匹敵するほど高効率な光熱変換挙動を示すことを見いだした。分子スケールの光熱変換素子として機能するこのマンガン酸化物クラスターは、光刺激に応答するソフトアクチュエータやがん治療の一種である光温熱療法といった広い分野における応用が期待される。

### 3. 機能性フィルムの湾曲表面歪みの高精度計測

概要:フレキシブル電子デバイスにおいて、表面ひずみおよび湾曲時の発熱メカニズムの理解が求められている。本研究では、CCD カメラによる湾曲形状解析とサーモグラフィーによる発熱イメージングをフィルムの繰り返し湾曲過程で同時観測する新システムを開発し、繰り返し湾曲による疲労破壊に伴い発熱が生じることを示した。湾曲形状計測などを併せた多面的計測により疲労破壊のメカニズムに迫るとともに、フィルムデバイス開発における熱マネジメントの重要性を示した。

<代表的な論文>

1. R. Takehara, N. Kubo, M. Ryu, S. Kitani, S. Imajo, Y. Shoji, H. Kawaji, J. Morikawa, Takanori Fukushima, “Insights into Thermal Transport through Molecular  $\pi$ -Stacking”, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 22115.

概要: <優れた基礎研究としての成果 1>に記載

2. S. Fujii, Y. Shoji, T. Fukushima, T. Nishino, “Visualization of Thermal Transport Properties of Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Contact and Non-Contact Scanning Thermal Microscopy”, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 18777.

概要: <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 1>に記載

3. N. Hoshino, S. Tamura, T. Akutagawa, “Negative-to-Positive Thermal Conductivity Temperature Coefficient Transition Induced by Dynamic Fluctuations of the Alkyl Chains in the Layered Complex ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3$ )<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>”, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 2610.

概要:複雑な逐次相転移現象を示す有機-無機ハイブリッドペロブスカイト材料における、結晶内の多様なダイナミクスの温度変化と熱伝導度の相関を、単結晶試料を対象とした熱伝導度の温度依存性の測定と X 線構造解析により評価した。多様な運動モードの中で、熱伝導度に大きな影響を与える運動が、ペロブスカイト平面の熱的なゆらぎによる超構造の形成であることを明らかにした。

## §2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### (1) 福島グループ

- ① 研究代表者: 福島 孝典(東京工業大学科学技術創成研究院・教授)
- ② 研究項目
  - ・精緻な高密度自己組織化単分子膜を形成する理想的な三脚型チオール分子の開発
  - ・熱マネージメント有機材料の開発と熱物性測定

#### (2) 西野グループ

- ① 研究代表者: 西野 智昭(東京工業大学理学院・准教授)
- ② 研究項目
  - ・機械的外力による単分子の熱起電力制御
  - ・走査型サーマル顕微鏡を用いた自己組織化単分子膜の微小スケール熱計測の検討

#### (3) 中村グループ

- ① 研究代表者: 中村 恒夫(産業技術総合研究所機能材料コンピュータシミュレーションデザイン研究センター・研究チーム長)
- ② 研究項目
  - ・フォノン散乱による散逸効果を組み込んだ量子非平衡熱伝導シミュレータの開発
  - ・分子-分子接合系の熱伝導予測と熱デバイス機能提案、分子ダイナミクス熱伝導への影響の解明

#### (4) 芥川グループ

- ① 研究代表者: 芥川 智行(東北大学多元物質科学研究所・教授)
- ② 研究項目
  - ・有機単結晶を用いた熱伝導度測定システムの構築
  - ・分子ダイナミクス、電気伝導性、相転移と熱伝導性の相関解明

#### (5) 宍戸グループ

- ① 研究代表者: 宍戸 厚(東京工業大学科学技術創成研究院・教授)
- ② 研究項目
  - ・熱マネージメントを指向した ZnO ナノロッド液晶ポリマーフィルム作製の作製
  - ・ポリマーフィルムのダイナミクス解析

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

CREST 八木グループと密接な共同研究を行い、TDTR 法を用いて有機ナノ薄膜熱伝導度評価、Au/SAM/水界面熱抵抗値を評価した。また Au/SAM/水界面熱抵抗の理論計算に関しては、小原グループと協働で進めた。森川グループとは、TWA 法を用いて、福島グループで開発した有機単結晶試料の熱拡散率測定を協働で進めている。研究を加速するため、当グループ専用の測定装置一式を森川研に設置し、マシンタイムの制約を受けない実験の実施体制を構築している。塩見グループとは、3 $\omega$  法の測定や非平衡分子動力学計算を協働で検討した。戸木田グループとは、ポリマーブラシの作製に関して共同研究を進めた。また1次元ナノポアを利用した輸送測定に関して、大宮司グループと共同研究を開始した。さがけ村上グループとの共同研究も実施しており、骨格が静的および動的な分子ダイナミクスを示す COF (Covalent Organic Framework) のコンポーネントとなる複数の機能性モノマーを当グループで設計・合成し、材料の共同開発を進めた。