

ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出
2018 年度採択研究代表者

2019 年度 実績報告書

福島 孝典

東京工業大学科学技術創成研究院
教授

分子ダイナミクスを利用した熱マネジメント

§1. 研究成果の概要

これまでに、高規則的かつ高密度な金属基板表面の化学修飾を可能にする理想的なトリプチセン分子三脚の開発に成功している。本年度、分子三脚の詳細な表面吸着挙動を明らかにするため、銀(111)表面上での吸着構造を、超高真空極低温走査型トンネル顕微鏡により観察したところ、分子三脚は2次元集合状態に加えて、単分子状態でも基板上に垂直配向して3点吸着することを見出すとともに、分子レベルのコンホメーションやキラリティーを含めた微細構造を解明することに成功した。固体表面上で配向・配列が高度に制御された2次元集合構造を形成する分子三脚は、ナノスケール界面での熱伝導現象を理解するための重要な物質基盤となる。そこで本年度はCREST 小原グループと共同で、水/分子三脚/金界面での熱伝導度測定に着手するとともに、界面での熱伝導度シミュレーションのための手法構築を開始した。

三脚型トリプチセン誘導体が形成する高規則性「2次元+1次元」構造からなる配向有機薄膜を用いて、面外方向(TDTR 法)および面内方向(3ω 法)の異方的熱伝導度を評価した。この知見を基盤として、元素や官能基を変えた場合にも同形結晶を与える6置換トリプチセン誘導体の開発に成功した。また、様々な構造特性やダイナミクスを示す分子システムを創製した。単分子膜の状態では電場と機械的刺激により構造のスイッチングが可能な overcrowded 分子や、薄膜状態で熱と電場で双極性回転ユニットの回転ダイナミクスが誘起されるヘキサアリアルベンゼン分子を開発した。

単結晶試料の熱伝導度計測システムを構築し、有機-無機ハイブリッド材料の熱伝導度計測を行った。詳細な単結晶 X 線構造解析によって逐次相転移挙動を明らかにし、熱伝導度の温度依存性と比較することで、逐次相転移と分子ダイナミクスおよび熱伝導性が大きく関連することを見出した。このように、バルク結晶試料の熱伝導度計測の技術基盤を確立した。

上記成果を含め、単分子～自己組織化単分子膜～配向多層膜～巨視的単結晶・高分子薄膜といった様々なスケール・次元性の有機物質を開発し、それぞれの試料形態に適用可能な熱物性計測システムを導入した。以上本年度は、有機物質の構造-ダイナミクス-熱物性相関を検討するための物質および測定基盤を大幅に拡充することができた。

【代表的な原著論文】

1. Songpol Chaunchaiyakul, Chi Zhang, Hiroshi Imada, Emiko Kazuma, Fumitaka Ishiwari, Yoshiaki Shoji, Takanori Fukushima, Yousoo Kim, "Self-Assembly Growth of an Upright Molecular Precursor with a Rigid Framework", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, No. 51, pp. 31272-31278, 2019.
2. Shintaro Fujii, Masato Koike, Tomoaki Nishino, Yoshiaki Shoji, Takanori Suzuki, Takanori Fukushima, and Manabu Kiguchi, "Electric-Field-Controllable Conductance Switching of an Overcrowded Ethylene Self-Assembled Monolayer", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, No. 46, pp. 18544-18550, 2019.
3. Norihisa Hoshino, Shunsaku Tamura, Tomoyuki Akutagawa, "Negative-to-positive thermal conductivity temperature coefficient transition induced by dynamic fluctuations of the alkyl chains in the layered complex $(C_4H_9NH_3)_2CuCl_4$ ", *Chemistry A European Journal*, vol. 26, pp. 2610-2618, 2020.

§ 2. 研究実施体制

(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 主たる共同研究者: 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
 - ・走査型熱顕微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 主たる共同研究者: 中村 恒夫 (産業技術総合研究所機能材料コンピューショナル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
 - ・開発シミュレータの検証、三脚分子-金属界面系などの界面熱伝導予測計算に着手

(4) 芥川グループ

- ① 主たる共同研究者: 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率測定システムの構築
 - ・逐次相転移とダイナミクスが関連した有機-無機ハイブリッド材料の熱伝導性の解明

(5) 宍戸グループ

- ① 主たる共同研究者: 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
 - ・熱マネジメントを指向した ZnO ナノロッド液晶の合成
 - ・可視光による高度配向高分子フィルム創製の創製