

π-スタックカラムナ一分子集合体単結晶の熱輸送特性

Thermal transport properties of a single crystal of

a π-stacked columnar molecular assembly

東京工業大学¹, CREST-JST² ◦竹原 陵介^{1,2}, 劉 芽久哉^{1,2}, 庄子 良晃^{1,2},

西野 智昭^{1,2}, 森川 淳子^{1,2}, 川路 均¹, 福島 孝典^{1,2}

Tokyo Institute of Technology¹, CREST-JST² ◦Ryosuke Takehara^{1,2}, Meguya Ryu^{1,2}, Yoshiaki Shoji^{1,2},

Tomoaki Nishino^{1,2}, Junko Morikawa^{1,2}, Hitoshi Kawaji¹, Takanori Fukushima^{1,2}

E-mail: takehara.r.ab@m.titech.ac.jp

汎用高分子材料など、一部の分子性物質のバルク状態における熱伝導度や熱拡散率の測定例はあるものの未だ例は少なく、化学結合、分子間相互作用、分子内運動といった、有機物質の持つ微視的な構造特性や自由度と熱輸送特性の相関に関する学理は未開拓である。高分子材料は本質的に分子量分布をもち、プロセスによって凝集形態も異なり、また微視的な構造情報を明らかにすることも困難である。一方、有機小分子の単結晶においては、構成分子の配向や位置の秩序が規定されるため、微視的な構造情報を厳密に調べられる。事実、構造-物性相関を明らかにできる単結晶は、導電性、誘電性、磁性、光学的特性など固体物性の基礎学理を確立する上で重要な役割を担ってきた。しかし意外にも、有機単結晶の熱伝導に関する研究はこれまでほぼ検討されていない。最近我々は、分子性物質と熱輸送特性の学理構築を目的に、有機単結晶を用いて熱伝導率と構造の相関を解明する取り組みを開始した。

本研究では、高秩序なπ-スタックカラム構造を有するトリフェニレンヘキサカルボン酸メチルエステル (TP) [1] の単結晶を対象とした。トリフェニレンは、ディスコティック液晶の代表的なメソゲンであり、π-スタックにより形成されるカラムは電荷や励起エネルギーの輸送経路を提供することが知られている。我々は、「π-スタックカラムが熱輸送にどの程度寄与するのか？」を明らかにすることに焦点を当てた。TP 分子は、Figure 1 に示すπ-スタックカラム構造を形成する。これを反映して単結晶の外形は針状である。我々はπ-スタックカラムに沿った熱輸送を調べるために、温度波熱分析 (TWA) 法による結晶の長軸方向と短軸方向の熱拡散率測定を行った。Figure 2 に得られた温度依存性を示した。各軸方向ともに、温度降下に対して熱拡散率が上昇する振る舞いが見られ、熱拡散率の絶対値はほぼ同程度であった。一方、長軸方向の熱伝導度の温度依存性を測定したところ、その絶対値は0.1~1 W/mKであり、温度降下に対して減少する振る舞いを見せた (Fig. 2)。熱拡散率と熱伝導度の温度依存性が異なる傾向を示しており、その要因を明らかにするため、現在精密な比熱測定を検討している。発表では熱拡散率、熱伝導度、比熱の結果をもとに TP 単結晶における熱輸送について議論する。

[1] T. Fukushima *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7990–7993 (2012).

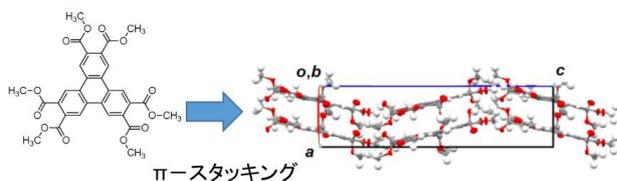


Fig. 1 Molecular (left) and crystal (right) structures of triphenylene hexacarboxylic acid methyl ester (TP).

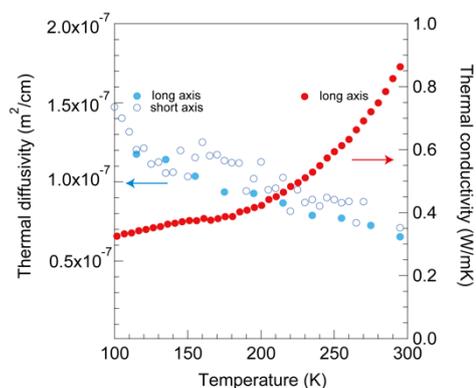


Fig. 2 Temperature dependence of thermal diffusivity and conductivity of a TP single crystal.