



配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2024年2月13日

報道機関 各位

## 最高の熱起電力を持つ分子熱電変換デバイスを開発 ～光量子アルゴリズムにより電流が誘起する分子振動も予測～

### 【本研究のポイント】

- ・分子からなる熱電素子において、熱起電力の世界記録(1 mV/K 超え)を達成
- ・理論計算により、10 nm の長さでもトンネル伝導が保たれることを解明
- ・光量子コンピュータで動作するアルゴリズムを用い、電流—電圧曲線の2階微分に現れると期待される分子振動由来の特徴を計算

### 【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の大戸 達彦 准教授らの研究グループは、韓国・高麗大学との共同研究で、分子素子としては最高の熱起電力を持つ熱電変換デバイスを新たに開発しました。

廃熱を電気エネルギーに変換する熱電変換技術は、エネルギーの有効利用のために期待されています。与えられた温度差に対して、どれだけの電圧が発生するかの比率は熱起電力と呼ばれ、その指標の向上が求められています。本研究ではルテニウム (Ru) 錯体の自己組織化膜を用いることで、これまでの分子熱電素子では報告されたことのなかった、1 mV/K を超える熱起電力を達成しました。理論計算から、分子軌道準位が電極のフェルミ準位近くに存在し、10 nm に及ぶ長さまでトンネル伝導を維持していることを突き止め、高い熱起電力が達成されることを明らかにしました。将来的にトンネル伝導とホッピング伝導の寄与を詳細に明らかにすべく、光量子アルゴリズムを用いて電流—電圧曲線の2階微分に現れる分子振動由来の特徴を計算しました。

地球上に豊富に存在する有機物が、ナノメートル程度のサイズで大きな熱起電力を発揮することが明らかになったことで、分子設計を工夫し、ウェアラブルな熱電変換機器などの開発につながることを期待されます。 本研究成果は、2024年2月7日付で学術誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載されました。

## 【研究背景と内容】

電力や動力を生み出すための燃焼の過程で、エネルギーの一部は電力や動力に変換されることなく熱として排出されてしまいます。一旦熱の形になったエネルギーは利用することが困難です。そのため、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換技術は、エネルギー効率を高める上で必須の技術とされています。固体の両端の温度差が電圧に変換されるゼーベック効果<sup>注1)</sup>を利用した熱電変換素子には、これまで無機物が用いられてきましたが、毒性や資源の希少性の点で問題がありました。これに対し、高い熱電変換効率を持つ有機分子が存在すれば、毒性やコストの問題が解決されることに加え、軽くて貼り付けが可能な素子を作ることで、様々なところに存在する温度差を効率的に電力に変換できるようになります。

分子素子が高い熱起電力(発生した電圧と印加された温度差の比)を発揮するためには、電極のフェルミ準位のすぐ近くに分子軌道準位<sup>注2)</sup>が存在することが必要です。分子熱電素子としての Ru 錯体の可能性は、大戸准教授らの理論計算により 2013 年に示唆されていましたが(JACS 44, 16545 (2013))、長く大きな分子を電極間に挟むことが難しいため検証されていませんでした。今回、図1に示したように安定な自己組織化膜<sup>注3)</sup>を電極で挟み、温度差をかけるという高麗大学で開発された手法を用い、実験的に熱起電力を測定することができました。

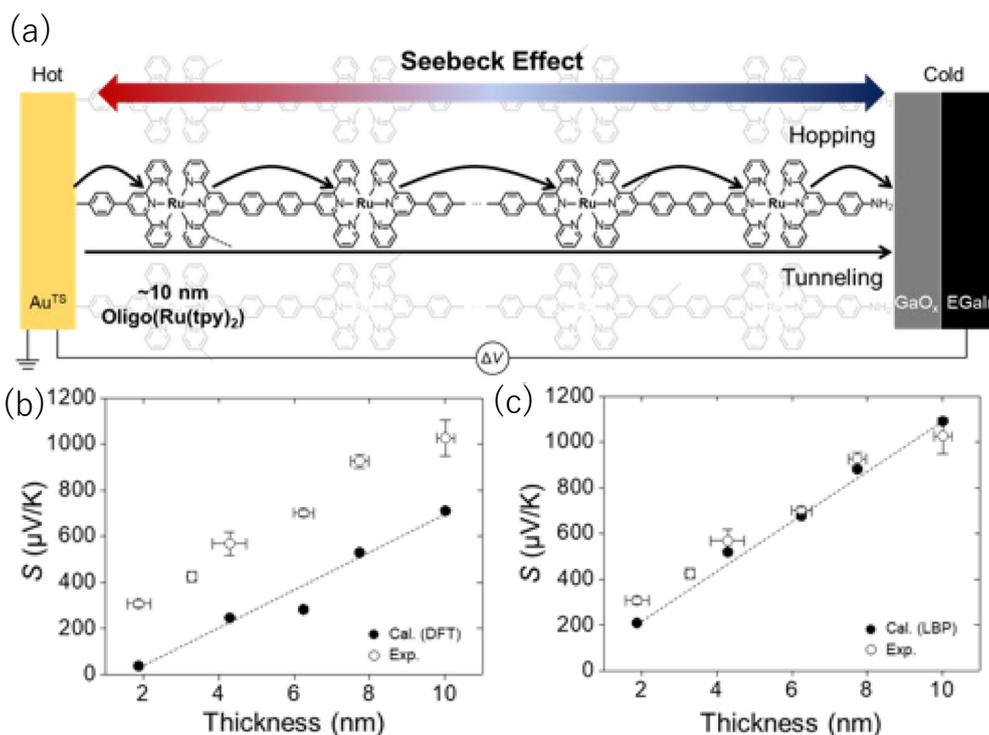


図1 (a)本研究で開発した、Ru 錯体による自己組織膜の熱電計測の模式図。テンプレート剥離金電極 (AuTS) の上に自己組織化膜を生成し、もう一方を液体金属である共晶ガリウム-インジウム (EGaIn) で覆うことでデバイスとする。測定された熱起電力  $S$  は、(b)第一原理伝導計算<sup>注4)</sup>(密度汎関数法(DFT))で定性的に、(c)ランダウアー・ビュティカープローブモデル<sup>注5)</sup>(LBP)で定量的にも説明できる。

測定された熱起電力は、分子鎖長に比例して増加し、Ru 錯体の5量体に相当する 10 nm の長さで 1 mV/K を超えました。図2に示したように、これまで熱起電力が 1 mV/K を超える分子熱電素子は見つかっていませんでした。第一原理伝導計算により、分子軌道がフェルミ準位近くに位置し、さらに分子と電極の波動関数の混成が小さいことで高い熱起電力が得られていることを明らかにしました。

加えて熱起電力の計測は、今回の分子デバイスの高い性能を明らかにしただけではなく、電気伝導機構の解明にも役立ちました。Ru 錯体分子ワイヤーに代表される、分子鎖長が増大しても電気伝導度の減衰が緩やかな分子の電気伝導機構については、電子が散乱を受けずに伝導するトンネル伝導なのか、分子振動を伴って伝導するホッピング伝導なのか長年議論になっていました。2つの伝導機構を同時に記述することができるランダウアー・ビュティカープローブモデルを用いると、トンネル伝導では熱起電力が長さに依存して増大する一方、ホッピング伝導では熱起電力の長さ依存性がなくなることが予測されました。この予測に対し、実験結果では熱起電力が長さに比例して増大していることから、10 nm の長さに至っても電子はトンネル伝導によって伝導していると考えられ、長年の議論に対する回答が得られました。

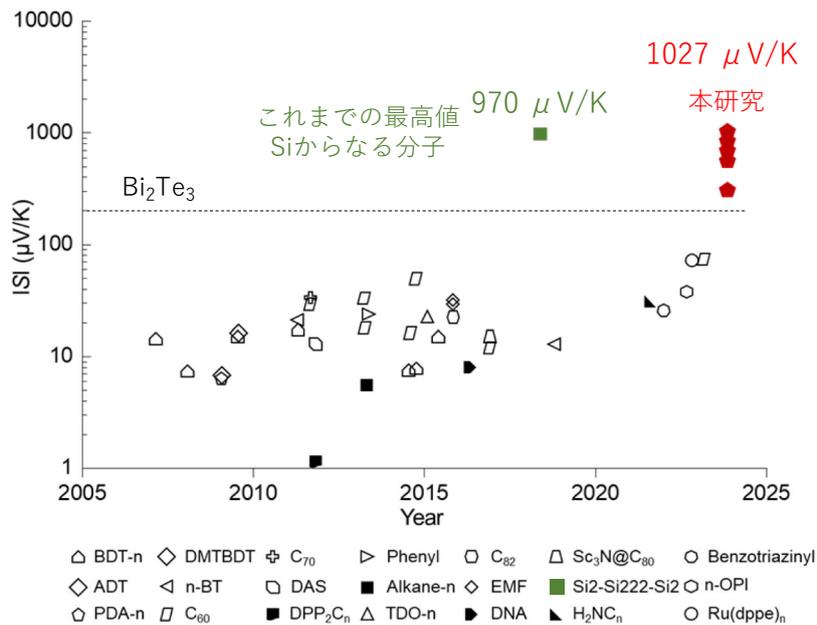


図2 これまで報告されてきた分子熱電変換素子における熱起電力の比較。赤が本研究の値で、これまでの分子による値を上回る値を示した。

実験ではトンネル伝導からホッピング伝導に至る長さまでの電気伝導度は観測できなかったため、さらに詳細な伝導機構の解明は今後の課題となります。そのために測定が必要な物理量の1つとして、電流によってどのような分子振動が励起されるかの指標を光量子アルゴリズムによって計算しました。ホッピング電流が流れる際、今回は熱起電力

が正であることからホール伝導であるため、分子は非常に短い時間、電子が1つ抜けた状態になり、再び電子が入ってきて安定な状態に戻るといった過程を繰り返します。電子状態によって安定な構造は異なるため、電子の状態変化前後で変わる分子振動の重なりのおおきさはフランクコンドン因子と呼ばれ、この因子が大きいほど分子振動が励起されやすいということになります。このフランクコンドン因子を、光量子コンピュータ上で動作するガウシアンボソンサンプリング<sup>注6)</sup>によって計算しました。図3のように、電子状態の変化に伴う分子振動の変化を干渉などの光子への操作へ置き換えることで、そこを通過する光子が確率的に、実際の振動遷移に伴うエネルギーに出力されやすくなります。将来的に電流—電圧曲線の2階微分が高精度で測定された際、フランクコンドン因子の大きな振動モードと一致するエネルギーにピークが現れると考えられます。現状では計算速度は古典計算機に遅れをとりますが、ガウシアンボソンサンプリングは光量子コンピュータによって古典計算機よりも高速に実行できるとされ、計算量が大きくなるにつれて光量子コンピュータの優位性が増すと期待されます。

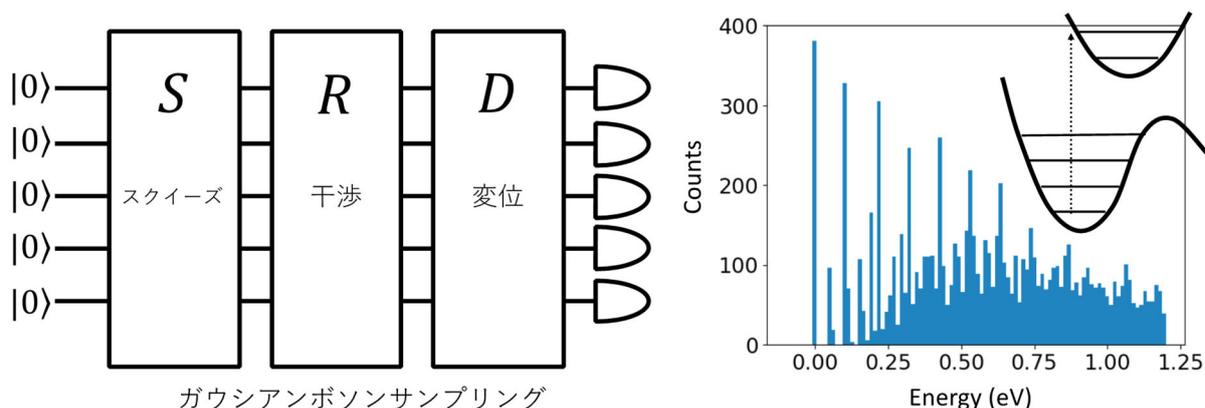


図3 光量子コンピュータを用いたガウシアンボソンサンプリングの模式図と、10000 個の光子を擬似的に打ち込んで計算されたフランクコンドン因子。電子状態の変化に伴う分子振動遷移の模式図も示す。

## 【成果の意義】

分子熱電変換素子としては最高の熱起電力を達成したことで、分子設計をさらに進め、より効率の高い分子熱電変換素子を開発することができる可能性が示されました。軽くて非常に薄い分子膜からウェアラブルな熱電変換素子を作ることによって、身近にありふれた温度差から電力を得ることができるようになります。

これまで、長い鎖長でも高い電気伝導度を維持する分子については、その伝導機構がトンネル伝導なのか、ホッピング伝導なのか不明でした。本研究により、熱起電力の測定が伝導機構の決定に重要な役割を果たすことが示されました。また分子軌道準位と電極のフェルミ準位間のエネルギー差を制御することは、分子/金属界面でのエネルギー損

失を小さくすることにつながるため、不均一触媒や太陽電池などの分野にも影響を与えることが期待されます。

加えて、複雑な電気伝導機構の解明に光量子コンピュータを応用できる可能性の一端を示すことができました。

本研究は、科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 さきがけ（JPMJPR2115）の支援のもとで行われたものです。

## 【用語説明】

### 注 1) ゼーベック効果、熱起電力:

デバイスの両端に温度差を与えると、暖かい方のキャリアが冷たい方に移動することで電圧が発生する効果。デバイスに発生した電圧を、デバイスの両端に印加した温度差で割ったものをゼーベック係数または熱起電力と呼ぶ。

### 注 2) フェルミ準位、分子軌道準位:

金属においては、フェルミ準位と呼ばれるエネルギーまで電子が詰まっている。そのため、フェルミ準位近傍の電子が電気伝導に寄与する。分子が金属電極に接した場合、分子軌道のエネルギー（準位）がフェルミ準位とどのくらい離れているかが重要となる。

### 注 3) 自己組織化膜:

分子が金属表面上を埋めるように配列することで、稠密（ちゅうみつ）に掲載された膜。分子1つ分の厚みを持つ。

### 注 4) 第一原理伝導計算:

第一原理計算（ここでは密度汎関数法）とは、経験的パラメータを用いずに物理量を計算する手法。これに、電極の影響を摂動として取り扱う非平衡グリーン関数法を組み合わせることで、電極間のトンネル伝導度を求めることができる。ホッピング伝導は考慮することができない。

### 注 5) ランダウアー・ビュティカープローブモデル:

分子が仮想的な熱浴（プローブ）に接していると仮定し、周囲へのエネルギー散逸を考慮することで、トンネル伝導とホッピング伝導の両方の寄与を含んだ電気伝導度を求めることができるモデル。

### 注 6) ガウシアンボソンサンプリング:

干渉し合うボソンの確率分布を計算するアルゴリズムで、光量子コンピュータを用いると古典コンピュータよりはるかに高速に計算が行えるとされる。電子状態の変化に伴う分子振動の励起されやすさを示す、フランクコンドン因子の計算に応用した。

## Press Release

---

### 【論文情報】

雑誌名: Journal of American Chemical Society

論文タイトル: Seebeck Effect in Molecular Wires Facilitating Long-Range Transport

(長距離伝導分子ワイヤーのゼーベック効果)

著者: Jiung Jang, Jeong Woo Jo, Tatsuhiko Ohto(名古屋大学), and Hyo Jae Yoon

DOI: 10.1021/jacs.3c14012

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c14012>