

ミクロな分子運動をマクロな力学的応答に変換する

分子性結晶の創製

代表研究者 武田 貴志
東北大学 多元物質科学研究所 助教

共同研究者 芥川 智行
東北大学 多元物質科学研究所 教授

研究要旨

外部刺激を運動に変換する材料はセンサーやメモリー、運動素子などへの応用が期待される。熱を運動に変換する分子性結晶(サーモサリエント結晶)の報告例はごく僅少でありかつ散発的である。また、熱を運動に変換するメカニズムの議論については相転移前後の単結晶 X 線構造解析という間接的な手法に依存しており、実際の運動を引き起こす由来の特定には至っていない。サーモサリエント効果を示す分子性結晶の詳細な現象の理解と更なる応用の可能性の探索を実現するためには、結晶・分子の設計手法を確立することが必須である。

研究代表者は最近、折れ曲がった分子構造を有するジシアノメチレン化アクリドン誘導体の単結晶がサーモサリエント効果を示すことを明らかにした。このサーモサリエント効果は分子のフリッピングが結晶中で共同的かつ異方的に起きたことにより引き起こされたことが確かめられた。上記の発見より研究代表者は分子の構造・集積を制御し共同的な運動を誘起できれば、ミクロな分子運動をマクロな力学的応答に変換するサーモサリエント結晶を創製できると着想した。本研究では、上記の戦略を基盤とし、有機化学的手法と物理化学的手法を組み合わせることでサーモサリエント結晶の分子設計・分子集積手法の確立を実現することをめざした。

ジシアノメチレン化アクリドンと同様に折れ曲がった構造を有するテトラシアノアントラキノジメタンに着目し研究を行った。テトラシアノアントラキノジメタンの単結晶を作成し、加熱したところ、結晶がジャンプすることが確かめられ、サーモサリエント効果を示すことが分かった。この単結晶はジシアノメチレン化アクリドンの単結晶とは異なり、高い熱安定性を示した。温度可変単結晶 X 線構造解析の結果、単結晶の異方的な伸縮が確かめられた。この異方的な伸縮はサーモサリエント効果の起源となるが、それが分子の結晶中におけるコンフォメーション変化に由来するということが確かめられた。このことからこの結晶のサーモサリエント効果は分子運動をマクロな力学的応答に変換しているといえる。類似の系でも同様の機構に基づくサーモサリエント結晶を見出しており、合理的なサーモサリエント結晶の分子設計の実現が今後期待される。