

環状分子ナノカーボンにおける負熱膨張挙動

¹JST-ERATO, ²名大院理, ³名大WPI-ITbM
 ○尾崎仁亮¹, 坂本裕俊¹, 伊丹健一郎^{1,2,3}

Negative Thermal Expansion of ring-shaped molecular nanocarbons

○Noriaki Ozaki¹, Hirotohi Sakamoto¹, Kenichiro Itami^{1,2,3}
¹ERATO Itami molecular nanocarbon project, JST
²Graduation School of Science, Nagoya University, Japan
³Nagoya University, WPI-ITbM

【Abstract】 Usual materials show expansion/contraction on heating/cooling. Actually, this effect called positive thermal expansion (PTE) causes heat shock problem, i.e., damage to materials due to sudden temperature change and consequent collapse of devices. To overcome this, a concept of zero-thermal expansion (ZTE), in which no volume changes occur upon heating/cooling, was proposed. ZTE materials are to be prepared by mixing PTE materials and materials showing contraction upon heating (negative thermal expansion; NTE). Nanocarbon, such as carbon nanotubes and graphenes, are one of the representative classes of NTE materials. However, structurally pure nanocarbons are yet to be prepared, and studies on NTE behavior are somewhat limited due to impurities. In this work, cycloparaphenylenes (CPP) and isocyclophenacene (ICP), which possess partial structures of (6,6) nanocarbon and synthesized as pure crystals, were used as model molecules of nanocarbons. Precise structural study using single crystal X-ray diffraction technic was applied.

【序】昇温による膨張と冷却による収縮(PTE)は、多くの物質が有する性質であるが、このような熱応答を示す材料は、急激な温度変化にさらされると、物質内部での温度差によって応力が生じ、破損する(熱衝撃)。これは、あらゆる材料や装置に不可避の問題であり、熱衝撃に対する高い耐久性を実現することは、材料開発における重要な課題である。この課題に対する解決策の一つとして、熱膨張係数(CTE)を小さくするというものがある。理想的には、温度変化に対して、全く熱膨張を示さない、零熱膨張(ZTE)材料であれば、温度変化に対して、非常に高い耐久性を有することが期待できる。ZTE材料は、通常のPTE材料と、昇温により収縮する(NTE)材料を混合すれば作ることができると考えられているため、NTE材料の研究が盛んに行われている。NTEを示す代表的な物質に、カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンなどのナノカーボンがある。中でも、CNTのNTE挙動は、カイラリティへの依存性やドープによる挙動の制御なども含め、実験・理論の両面から、盛んに研究が行われている。しかし、構造的に均一なCNT試料は、これまでに得られておらず、不純物を含まない試料を用いた実験を行うことは困難であり、特に、X線回折(XRD)に基づく厳密な構造解析に基づく実験は不可能であった。本研究では、(6,6)CNTの部分構造を有する分子ナノカーボンである、[6]シクロパラフェニレン([6]CPP)、および、[12]イソシクロフェナセン([12]ICP)^[1] (Figure 1)の単結晶試料を用い、XRDによってCTEの検討を行い、さらに電子密度解析を通

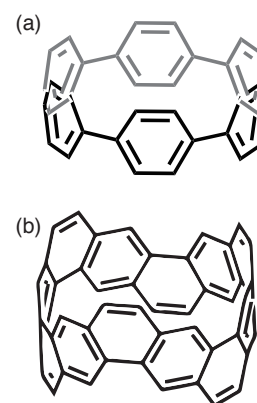


Figure 1. Molecular structures of (a) [6]CPP and (b) [12]ICP.

じて、CTE の違いについて検討した。

【方法】 [6]CPP および[12]ICP の単結晶試料は、溶媒の乾固、または蒸気拡散により得られた。得られた単結晶試料を用い、単結晶 X 線回折実験を行い、得られた回折パターンに基づく構造解析から、環径の温度依存性を調べた。また、最大エントロピー法(MEM)を用いた電子密度解析から、構造中に含まれる溶媒分子の温度変化に対する挙動を調べた。

【結果・考察】 本研究で用いた[6]CPP、[12]ICP は、いずれも結晶化条件の違いにより、2 つずつ結晶多形を有する。このため、構造が同一な分子でも、異なる環境に置かれたものについては、別々に CTE の検討を行った。[6]CPP は六方晶系([6]CPP-h)または単斜晶系で結晶化し、単斜晶系では、結晶学的に異なる 2 種類の分子が存在していた([6]CPP-m-1 および[6]CPP-m-2)。一方、[12]ICP は立方晶系([12]ICP-o)または直方晶系([12]ICP-c)で結晶化した。これらの環状分子それぞれについて、分子直径の温度依存性を調べた。すると、いずれの分子も NTE の挙動を示したが、CTE の絶対値は、ほぼ 0 に近い値から、 10^{-5} K^{-1} 程度という、有機物としては大きな値まで様々であった。まず、[6]CPP では、[6]CPP-m-1 の CTE が最も負に大きく、 $-1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ の値を示した。次いで、[6]CPP-m-2 は $-4.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、[6]CPP-h は、ほぼ 0 に近い $-4.1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ であった。一方、[12]ICP はいずれも同程度の CTE を有し、[12]ICP-o では $-1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、[12]ICP-c では $-1.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であった。本研究で本研究で観測された NTE は、環状分子の直径方向への分子振動に起因すると考えられる。すなわち、昇温に伴い、環の内方向の振幅の増加が、外方向への振幅の増加を上回る時、負熱膨張が生じる。このような振動は、近接する分子に影響をうけることが知られているため、本研究では、温度変化に対する溶媒分子の挙動に注目した。[6]CPP および[12]ICP 中では、溶媒分子のディスオーダーが大きいため、MEM を用いて電子密度分布を調べると、[6]CPP については、[6]CPP-m-1 は内部に溶媒を含まず、他の 2 分子は溶媒を含むことがわかった。さらに、[6]CPP-m-2 に含まれる溶媒分子は昇温によって、少しずつ分子の環の外に抜けていく一方で、[6]CPP-h に含まれる溶媒は、分子内にとどまることがわかった。これら結果より、[6]CPP-m-1 において最も大きな負の CTE が見られたのは、分子の内方向の振動が阻害されないためであり、次いで[6]CPP-m-2 では昇温に伴い溶媒による振動の阻害の効果が弱まるためと考えられる。一方、[12]ICP-o および[12]ICP-c は、いずれの分子も内部に溶媒に由来する電子密度が分布していた。また、この電子密度は、昇温によっても分子の内側から脱離しなかった。このような挙動にかかわらず、いずれの[12]ICP においても比較的大きな負の CTE が観測されたのは、[12]ICP では、近接する分子による、伸長方向への振動が阻害される効果が大きいためと考えられる。

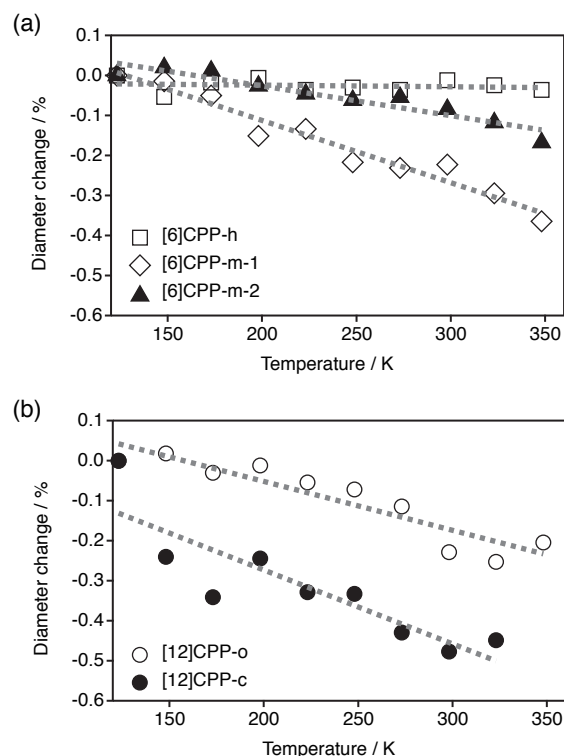


Figure 2. Temperature dependence of the diameters of (a) [6]CPP and (b) [12]ICP in different crystal packing.

【参考文献】 [1] G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, *Science* **356**, 172 (2017).