

## P603

### ジアリールエテン単結晶表面の光誘起可逆的モルフォロジー変化

CREST・九大院工 ○小島誠也・堀地昌志・入江正浩

【目的】 ジアリーールエテンは、光閉環・光開環反応に際して分子容がわずかに変化することがX線構造解析から明らかになっている。本研究では、ジアリールエテン結晶表面の光誘起モルフォロジー変化をAFMにより観察し、反応に伴う分子の動きとの相関について検討した。

【実験および結果と考察】 AFMはDigital Instruments社製のNanoScopeIIIaを用いて、Tappingモードで測定した。ヘキサンから再結晶して得た無色の単結晶**1a**に紫外光を照射すると青く着色した。偏光吸収スペクトルを測定したところ、**1b**に相当する吸収極大波長630nmの吸光度には異方性が観測され、結晶内部まで光閉環反応が進行していることが確認された。結晶表面をAFMにより観察したところ、光閉環/開環反応にともない結晶表面に約1nmの高さのステップが可逆的に生成することが認められた。図1は、結晶表面に対して横方向から見た分子配列を示している。ステップの高さは、ジアリールエテン長軸方向の長さに相当する。X線構造解析および偏光吸収スペクトル解析の結果、光閉環反応の際に長軸方向に収縮し、そのことがステップ生成の原因であることが確認された(図2)。結晶表面モルフォロジーがフォトクロミック反応に伴って変化することが、はじめて見いだされた。結晶の壁開面においては、閉環反応に伴い溝が生成した。この溝も可視光照射により消失した。

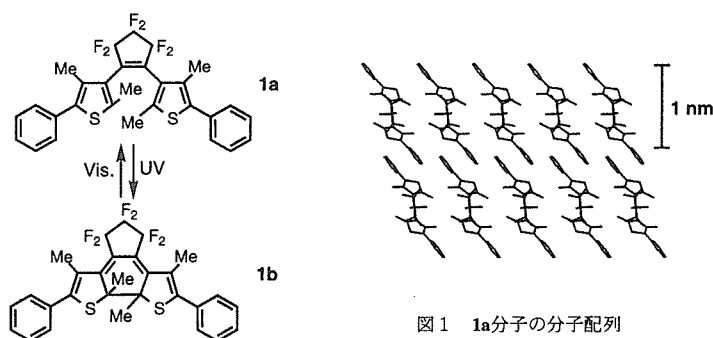


図1 1a分子の分子配列

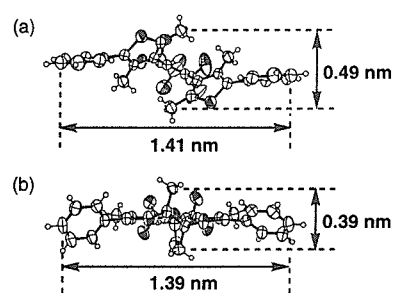


図2 1a (a)および1b (b)のORTEP図

## P604

### 1,2-ビス(2,5-ジメチル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテン 単結晶フォトクロミズムのX線構造解析

九州大学大学院工学研究院 山田太郎・小島誠也・入江正浩

【序】 表題の化合物1の単結晶は、紫外光により赤色に変化し、可視光により消色する。この単結晶フォトクロミズムが結晶格子を保って進行していることを示すことを目的としてX線結晶構造解析を行った。単結晶は高密度で光が内部まで透過しない内部フィルター効果があり、さらにこの光生成物である閉環体が照射紫外光により再び開環体に戻る逆反応があるために、結晶中の閉環体の濃度をX線構造解析で構造決定できるまでに上げることは通常困難である。本研究では、光源として偏光を用いることによりこの問題を解決した。すなわち、二つの結晶面について光反応前後の可視紫外の吸収を直線偏光を用いて測定し比較することにより、光照射に適した結晶面、直線偏光の向きと波長を選択し、光照射を行なった。

【実験・結果・考察】 光照射に適した(011)面のc軸方向における直線偏光の吸収スペクトルを図1に示す。このスペクトルから吸収端である360nmの直線偏光をこの結晶面と方向に対して24時間照射した。24時間後、115KにおけるX線結晶構造解析を行った。光生成した閉環体の構造は、元の開環体との乱れ構造として得られた。分子構造図を図2に示す。占有率から閉環体への変換率は約8%と見積もられた。この結晶に対し650nmの光を照射し退色させた後のX線結晶構造解析では、この閉環体構造が消失し、結晶格子を保ってフォトクロミズムが進行していることを明らかにすることができた。

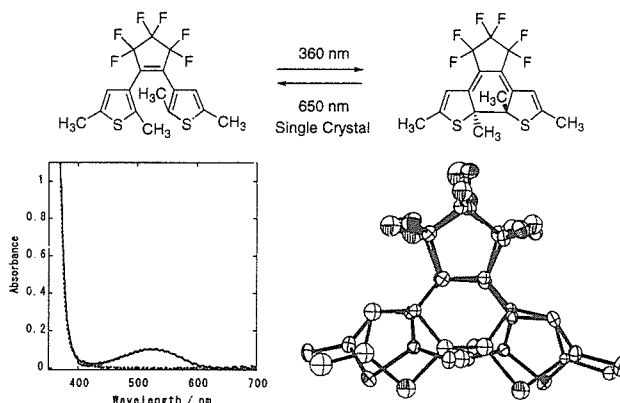


図1 結晶の吸収スペクトル

図2 光照射後の分子構造図