

氏 名	成 豊 路 家
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2786 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	微視的スケールでの表面形態観察による有機結晶相変化機構の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 磯 田 正 二 教 授 佐 藤 直 樹 教 授 中 原 勝

論 文 内 容 の 要 旨

熱や光などの外部刺激により起こる有機分子結晶の固相-固相変化について、結晶構造学的な解析から分子の回転や短距離の並進運動による固相-固相転移機構が提案されているが、結晶構造が劇的に変化する場合などはその変化機構を十分に理解されてはいない。そこで、本研究では別の視点から相変化機構を検討することを試みた。固相変化の反応過程はまず外部刺激による固体表面変化に始まり、固体中への変化として進行する過程が想定される。表面に生じる変化を時系列として研究することで従来は説明が困難であった固相変化機構を明らかにできる可能性に着目し、表面を実空間で直接かつ微視的に観察することのできる原子間力顕微鏡を利用することで固相表面の形態情報を得て、X線法や電子顕微鏡法などを相補的に組み合わせて固相変化を探索した。

N-(2,4-dinitrophenyl)-*o*-anisidine は構造多形としてオレンジ相とレッド相結晶があり、加熱によりオレンジ相からレッド相へ固相-固相転移を起こすと考えられていた。しかし、それぞれの相の分子構造は互いに回転異性体でまた変化の前後では複数の配向関係が見られることなどから、単純な固相-固相転移でないと考え、両相が共存した状態の結晶を作製し、各相及びその境界領域の表面を原子間力顕微鏡により精密に解析し、それぞれの表面形態の特徴から相変化機構を検討した。その結果、両相の境界領域においては必ずオレンジ相の (010) 面を縁とする三角形のくぼみが見出され、また生成したレッド相にはオレンジ相の形態不整の影響を受けた形態が存在していた。これらの結果やX線回折の結果から、加熱によりオレンジ相分子は熱的な揺らぎの大きい (010) 面においてレッド相分子に変化することで昇華し、低指数オレンジ相表面に再付着することによる相変化であるとの新しい変化機構を提案した。その際、レッド相の結晶はオレンジ相結晶を基板としたエピタキシャル成長をしていると結論し、実測される両相間の複数の配向関係を気相を経由した結晶成長として捉えることに成功した。

Bis(1,2-benzoquinonedioximato)platinum (II) はバルク結晶ではアルファ形構造のみが存在するが、アルカリハライド単結晶基板に蒸着された薄膜では基板表面の効果でベータ形が見られる。基板上で加熱することでベータ形からアルファ形へ相変化を起こすが、相変化温度は基板材料に依存する。本研究では、加熱時間をパラメータとして試料表面の形態変化を調べ相変化機構を検討した。原子間力顕微鏡像観察から、生成したアルファ相はベータ相に比べ巨大な結晶を形成しており、そのアルファ相結晶付近のベータ相の結晶は消失し、両相には結晶学的な関係が明確に見られた。このような観察結果や電子回折の結果から、単純な固相-固相転移ではなく気相を経由した相変化が主機構であることを示した。また、生成するアルファ相の結晶はベータ相の結晶に対し、あるいはアルカリハライド結晶に対しエピタキシャル成長したものであることも示し、*N*-(2,4-dinitrophenyl)-*o*-anisidine と同様な変化機構を提案した。

更に、熱や光などの外部刺激でトポケミカルな固相重合を起こす 1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne や bis(*p*-toluenesulfonate)-1,6-diol-2,4-hexadiyne 結晶について、結晶内に生じる応力の緩和過程により引き起こされる固体表面の形態変化に着目し、応力緩和での結晶学的なすべり面との関連を明らかにした。重合方法や重合での格子サイズ変化との

相関関係、表面拡散に依存したエピタキシー新規ナノ構造出現を見出した。

論文審査の結果の要旨

固相変化の反応過程は、まず外部刺激による表面変化に始まり、固体中への変化として進行すると考えられる。そこで、申請者は表面に生じる変化を時系列として微視的に観察することで、これまで十分には理解されていなかった固相変化機構を明らかにできる可能性に着目した。原子間力顕微鏡を利用することで固相表面の情報を得て、X線法や電子顕微鏡法などを相補的に組み合わせて固相変化を探索した。

N-(2,4-dinitrophenyl)-*o*-anisidine ではオレンジ相とレッド相結晶があり、加熱によりオレンジ相からレッド相へ固相-固相転移を起こすと考えられていた。しかし、それぞれの相の分子は互いに回転異性体でまた複数の配向関係が見られることなどから、単純な固相-固相転移でないと考え、各相及びその境界領域の表面を原子間力顕微鏡により解析し、それぞれの表面形態の特徴から相変化機構を検討した。両相の境界領域においては昇華容易面が露出したり、母相の形態不整の影響を受けた構造が出現していることを見出した。それらの結果から、加熱によりオレンジ相分子は熱的な揺らぎの大きい(010)面においてレッド相分子に変化することで昇華し、低指数オレンジ相表面に再付着することによる相変化であるとの新しい変化機構を提案した。その際、実測される両相間の複数の配向関係を、気相を経由したエピタキシャル結晶成長として説明することに成功した。

Bis(1,2-benzoquinonedioximato)platinum(II) をアルカリハライド単結晶基板に蒸着すると、バルクのアルファ形とは異なったベータ形構造が見られた。加熱によりベータ形からアルファ形へ相変化を起こすが、相変化温度は基板に依存する。本研究では、加熱時間をパラメータとして試料の形態変化を調べ相変化機構を検討した。原子間力顕微鏡像観察から、生成したアルファ相は巨大な結晶を形成しており、そのアルファ相結晶付近のベータ相の結晶は消失し、両相には結晶学的な関係が明確に見られた。このような観察結果から、単純な固相-固相転移ではなく気相を経由した相変化が主機構であることを示した。また、生成するアルファ相の結晶はベータ相の結晶に対し、あるいはアルカリハライド結晶に対しエピタキシャル成長したものであることも明らかにした。

更に、熱や光などの外部刺激でトポケミカルな固相重合を起こす 1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne や bis(*p*-toluenesulfonate)-1,6-diol-2,4-hexadiyne 結晶について、結晶内に生じる応力の緩和過程により引き起こされる固体表面の形態変化に着目し、応力緩和での結晶学的なすべり面との関連を明らかにした。重合方法や重合での格子サイズ変化との相関関係、表面拡散に依存したエピタキシー新規ナノ構造出現を見出した。

本論文は、外部刺激により引き起こされる有機分子結晶の固相-固相変化機構の解明を表面構造変化の視点から行った独創的なものである。また、構造変化が起こっている分子結晶での相変化について、気相を経由した新規なエピタキシャル相変化機構を提案したことは高く評価される。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。