

固体の分子も動き、化学反応を起こす

目次

溶媒を使わない合成法や新しい材料を開発する

C	O	N	T	E	N	T	S
組織委員会挨拶						野依 良治	2
文部省挨拶						雨宮 忠	4
A セッション							
結晶の分子の動きと化学反応						戸田芙三夫	8
結晶の分子の反応を見る						大橋 裕二	24
B セッション							
結晶で分子をいっせいに動かすには						菅原 洋子	38
結合長の異常からわかる固体分子の動き						小川桂一郎	49
C セッション							
分子を超えた分子の化学 輪投げの化学						原田 明	58
分子の右と左を区別するラセン高分子						岡本 佳男	69
D セッション							
結晶の分子はおとなしくしているだろうか						黒田 玲子	80
E セッション							
レーザーで化学反応を見る						小尾 欣一	92
レーザー励起有機固体の新しい振舞い						増原 宏	106
F セッション							
有機結晶による生体受容体の再現						小倉 克之	118
結晶が見分ける右手の分子と左手の分子						西郷 和彦	128
G セッション							
光による結晶表面の構造変化 超親水性・超親油性						橋本 和仁	140
H セッション パネル討論会							
有機固体を用いる新しい化学						戸田芙三夫 他5名	152
演者紹介							164

起されるナノメートルスケールの構造変化に起因していることが明らかになりつつあります。ここでは、このミクロな光誘起構造転移と、それが表面の濡れ性というマクロな物性変化として現れる現象について解説することになります。

結晶表面の分子はよく動く

一般的に、結晶の反応性は低く、光を照射しても光化学反応が起こるのは稀です。ところが、結晶表面の構造は意外と動いています。今までは観察する方法がなかったため、それに気づけなかっただけです。最近、トンネル走査顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) SNOM などが開発され、結晶表面の構造が変化していることが明らかになってきました。

バルクでは、粒子間の相互作用が強いので構造変化をとまなう、光反応はなかなか起こりませんが、結晶表面の構成粒子は比較的容易に変化することができます (図 1)。

例えば、有機物であるチオインジゴ分子にはトランス体とシス体があり、溶液中のトランス体に 540nm の光を照射するとシス体になり、そのシス体に 480nm の光を照射するとトランス体に戻ります (図 2)。この反応が起こると溶液の色が急激に変化するため、肉眼でも反応を確認することができます (図 3)。し

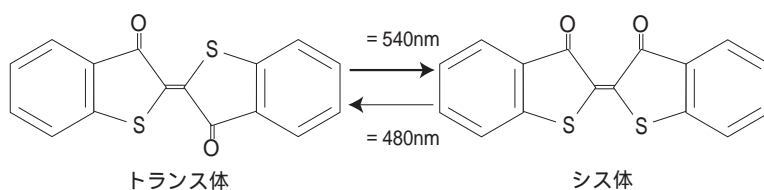


図 2 チオインジゴの光異性化反応

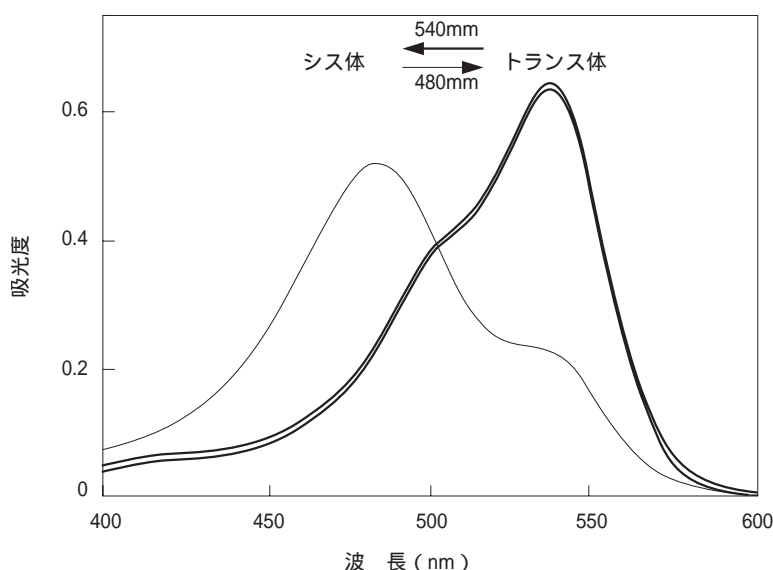


図 3 チオインジゴの吸収スペクトル

かし、この分子の単結晶に光を照射しても、ほとんど何も起きません。

この光反応は分子の大きな構造変化をとまなうため、結晶では反応が起こりにくいことにはある意味では当然のことです。しかし、結晶表面から第 2 層ぐらいまでの分子は反応しているのではないかと考え、AFM を用いて摩擦モード (FFM) で観察してみました (図 4)。

結晶に 540nm の光を照射すると、図 4b のような構造になり、それに 480nm の光を照射するとともに戻ります (図 4c)。この反応は可逆的ですが、それがトランス・シス体になっているかどうかは不明です。しかし、分子間の相互作用がそれほど強くないため、光を照

射すると、何層までかはわかりませんが、普通の溶液中の反応と同じように自由度が違って変化しているのです。

C₆₀ フラーレンの構造変化

C₆₀ の単結晶をつくるには2つの最密充填法が考えられます。ひとつはfccといわれる方法で、丸い分子を並べて、分子間に上の分子をのせるものです。その上の分子は下とは違った隙間にのり、ABC・ABC構造をとります。もうひとつは、2番目まではfccと同じですが、3番目は一番下と同じ位置にのり、AB・AB構造をとるhcp法です。

C₆₀ は丸い分子であるため、fccとhcpの間にはエネルギー差はほとんどありませんが、fccのほうが少し安定です。C₆₀ できれいな単結晶をつかってX線回折などで調べるとfcc

構造をとっており、このことからC₆₀を最密充填させると完全なfcc構造をとることがわかります。その単結晶(111)面をAFMで観察してみました。

表面にはC₆₀の大きさ(約1nm)と一致する高さのステップ、すなわち単分子のステップが存在していました。このステップ間のテラスは分子レベルで平らであり、fccにパッチングした分子がきれいに並んでいます。ここに50 μWの弱い632nmの光を照射すると吸収され、光があたった部分に規則的な構造ができます(図5)。それは平均的に起こるのではなく、ある種のか変わった構造転移が起こり、(111)面のうちの[112]方向に60度の角度をもった構造が現れます。このような構造は、約300に加熱するとともに戻り、この変化は可逆的です。

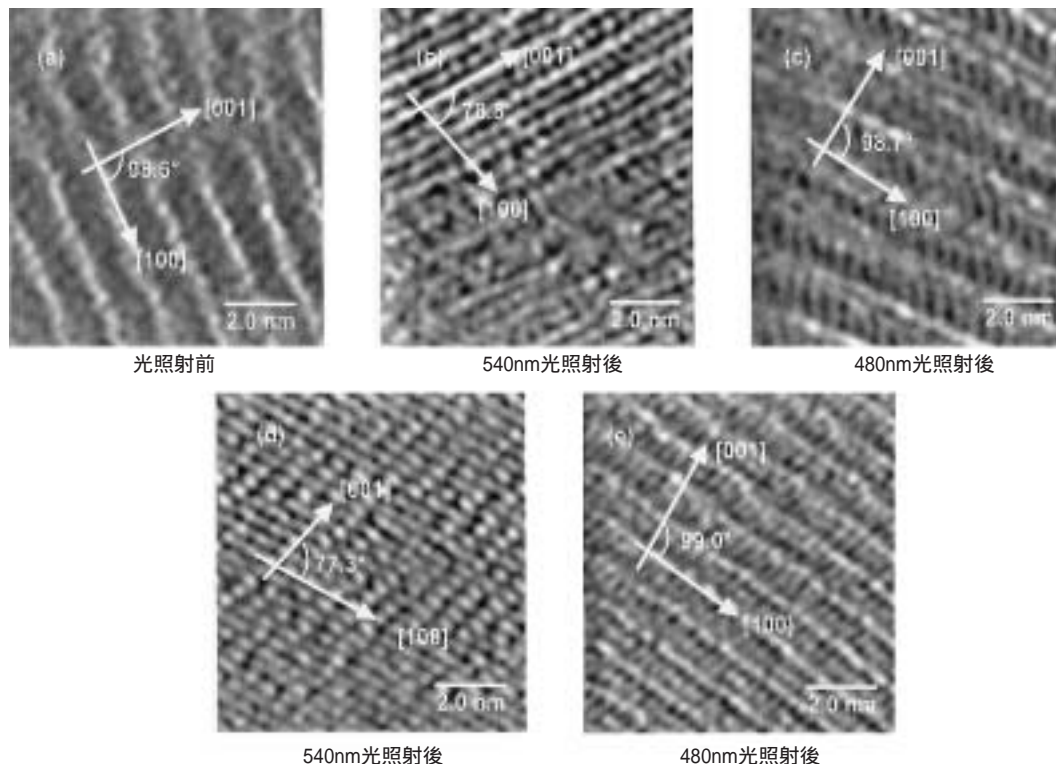


図4 チオインジゴ結晶表面のAFM像