

氏 名 Ahmed Farghaly Mabied

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1551 号

学位授与の日付 平成24年9月28日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Time-Resolved Powder Diffraction Study of $(4\pi + 4\pi)$
Photodimerization of Anthracene Derivatives

論文審査委員 主 査 教授 河田 洋
教授 足立 伸一
教授 熊井 玲児
准教授 中尾 裕則
准教授 野澤 俊介
准教授 植草 秀裕 東京工業大学

論文内容の要旨

Anthracene derivatives are considered as typical examples of photoreactive molecule, which exhibit $(4\pi+4\pi)$ photodimerization reaction upon illumination with light of wavelength greater than 300 nm to form dimer phase, and dissociate into its initial monomers thermally or by the illumination of light of wavelength less than 300 nm. Based on their photodimerization properties, many applications were developed, such as fabrication of photo-switchable devices, biological reactions controlling and optical storage memory devices.

In order to reveal the reaction kinetics and mechanism of the photodimerization reaction, time-resolved powder diffraction study of anthracene derivatives, 1-chloroanthracene (1-chA) and 9-methylanthracene (9-MA), in the course of solid state $(4\pi+4\pi)$ photodimerization reaction was performed. The study was carried out *in-situ* using synchrotron X-ray source. To analyze the significant information of the collected data, Rietveld refinement was applied. The results of traditional sequential Rietveld refinement showed that the evolution of the dimerization process can be analyzed based on the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) model. The parameters of the JMAK equation were obtained successfully by Rietveld refinement and suggested that the reaction follows heterogeneous nucleation and one-dimensional growth with a decreasing nucleation rate.

Time-dependent diffraction data of 9-MA monomer and dimer phases were analyzed based on the averaged structure in each phase. The monomer molecules have two important movements during the reaction, in which the adjacent reactant molecules shifted relatively each other and at the same time rotate mutually until reaching the distance and angles of conforming the dimer phase. In the dimer phase, the changes of the lattice constants indicate that the molecular arrangement of dimer phase was affected by the movement of monomer molecules and have movements during the dimerization. To see the effect of dimerization process on the molecular arrangement of dimer molecules, two different distances between the adjacent dimer molecules were measured in the time course. The measured distance of C_5-C_{5i} decrease with the time progress while the distance of $C_{15}-C_8$ mutually increase giving similar behavior of the mutual rotation of angle 1 and angle 2 of the adjacent monomer molecules. The results were supported by IR and UV-Vis spectroscopic measurements.

In conclusion, it is clearly demonstrated that time-resolved powder diffraction is a powerful tool to reveal the kinetics and mechanism of the photodimerization of anthracene derivatives in the course of *in-situ* solid state $(4\pi+4\pi)$ photodimerization reaction.

博士論文の審査結果の要旨

Ahmed Farghaly Mabied氏は高エネルギー加速器科学研究科・物質構造科学専攻で、これまで3年間に亘って行ってきた研究成果に基づき、博士論文の発表を行った。

同氏の博士論文は全5章から構成されている。第1章では研究の動機について、また第2章では研究の背景について述べている。アセン系多環芳香族炭化水素であるアントラセンの誘導体は、 $[4\pi+4\pi]$ 光環化反応により共有結合で繋がった二量体を形成する。同氏は、アントラセン誘導体の固相光反応を粉末X線回折法で時間分解測定することにより、反応の速度論的な解析と構造学的な解析を両立させることを目指して研究を展開した。第3章では、詳細に試料と測定方法について述べている。アントラセン誘導体である9-メチルアントラセンの粉末結晶を試料として、紫外光照射による固相での光二量化反応について、時間分解放射光X線粉末回折を用いた研究を行った。18keVの放射光単色X線と2次元X線CCD検出器を用いてX線粉末回折プロファイルの時間変化データを測定し、この一連の粉末回折データに対してリートベルト解析を適用することにより、単量体と二量体それぞれについて、時間分解構造解析と二量化反応の速度論的解析を行った。続く第4章では、結果と考察について言及している。測定およびデータ解析の結果、9-メチルアントラセン結晶への光照射下、約10時間の光反応により約60%の単量体が二量体に変化することを見出し、さらに、固相反応モデルとしてJohnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)モデルを適用し、二量体化反応の速度論的解析に基づいて、単量体結晶相から二量体結晶相へと相転移が、一次元的な結晶ドメイン成長を伴って進行していることを初めて明らかにした。またリートベルト解析による単量体と二量体の時間分解結晶構造解析に基づいて、単量体結晶格子内における分子配置の時間変化について解析し、単量体の分子配置の見かけの変化と光反応によるマイクロドメインの形成に関して議論するとともに、結晶中の単量体が二量体に変化する際の反応機構について考察した。これらの考察に基づき、最後に第5章で固相光反応のドメイン成長モデルと固相光反応の反応機構について得られた結論と考察結果を整理している。

発表は予備審査の指摘事項を踏まえて改善されており、研究の背景と研究への動機についての導入から始まり、放射光 X 線を用いた粉末回折測定の手法と粉末回折データの解析方法の理論的な背景について言及したのち、JMAK モデルに基づく速度論的な解析と、リートベルト解析に基づく 2 つの結晶相の結晶構造解析を両立した研究内容として明確に提示された。研究の意義、結果、考察が示され、JMAK モデルの理論的な背景や、2 成分系のリートベルト解析における構造解析の任意性に関する質問に対しても的確に答えるなど、研究内容に対して十分な理解と知識があることを示した。したがって、委員全員一致で博士論文本審査会において合格と判定した。