

# 1P020 バナジウム錯体における光励起構造のX線解析

(東工大院理工) 星野 学, 植草秀裕, 大橋裕二

【序】近年の単結晶X線構造解析は、測定技術の進歩により結晶中に僅かにしか存在しない不安定な分子であっても、その三次元構造を解析することが可能になってきており、結晶学的に新たな研究分野が開拓されつつある。光励起構造のX線解析はその新たな研究分野の一つであり、今までは分光学的手法や理論計算でしか得ることができなかった励起分子の構造を直接的に観測することが可能だと考えられている。

このことは、励起分子構造を探る上で分光学・理論計算に匹敵する研究手法が確立しつつあると期待できる。本研究では、第一遷移金属錯体を研究する上で非常に重要な位置を占めるバナジウム錯体の代表例である bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV) 錯体 {VO(acac)<sub>2</sub>; acac=C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>; Fig. 1} を対象化合物として、分子の励起による三次元構造の変化を光照射下单結晶X線構造解析によって調べることを目的とした。

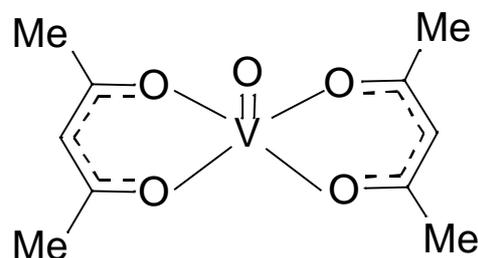


Fig.1 VO(acac)<sub>2</sub>

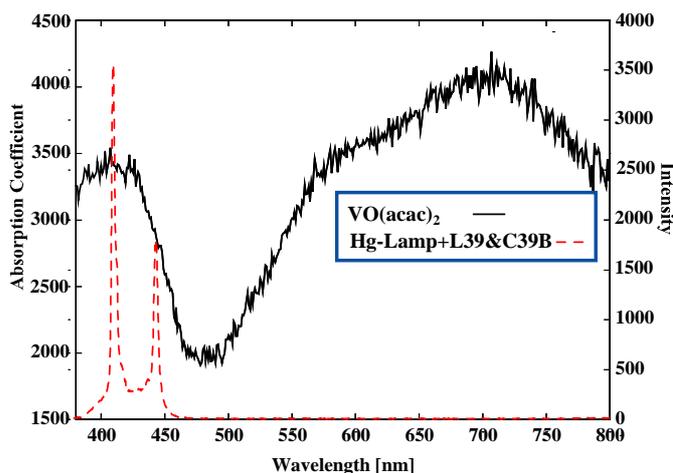


Fig.2 VO(acac)<sub>2</sub>の吸収スペクトルと励起光の波長分布

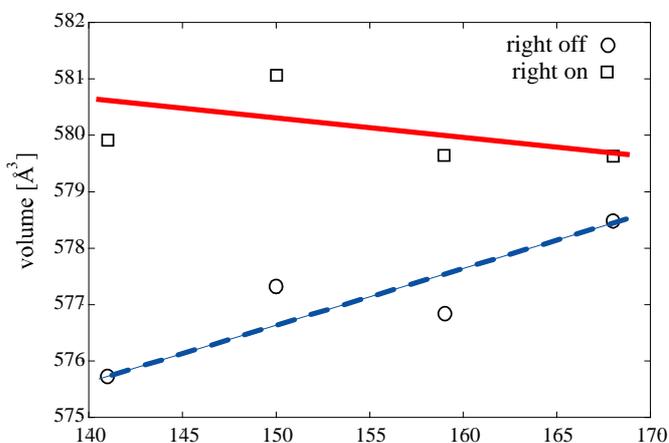


Fig.3 光 off と光 on での格子体積の変化

【実験】回折強度測定はCCD型回折計を用いて、168, 159, 150, 141Kの4点の低温条件下で行った。光照射については、結晶中で基底状態と励起状態の分子の数を平衡状態にするために、Hg光源から光学フィルタを通した 410, 442nmの励起光を照射しながら行った(光on)。分光測定の結果から、この励起光によりVO(acac)<sub>2</sub>錯体はd<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道からd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道への遷移を起こすと考えられる(Fig.2)。また比較のために、回折計内を暗室にした条件下(光off)でも測定を行った。

【結果と考察】構造解析結果を比較すると、各温度において光 off に比べて光 on では格子体積の増加が見られた。この体積増加量は低温になるほど大きくなっており、この結果光 off と光 on での格子体積の熱的変化挙動に違いが現れていると考えられる(Fig.3)。次に結晶格子の変化について、最も変化の大きかった 141K での光 off から光 on への変化量と、

光 off における 168K から 141K へと 28K 昇温したときの変化量を比較したところ (Table 1)、*c* 軸が光照射では 0.0299(3) 増加しており、光 off で 28K 昇温させたときの 0.0038(3) の増加と比べて極めて大きい変化をしていた。また 角が光照射したときは減少するのに対し、昇温させたときは増加するという異なる挙動を示していた。これらの理由から、光照射による結晶格子の変化は熱的要因によるものではなく、結晶中に光励起分子が生成したことが要因になっていると考えられる。

	on-off (at 141K) [光変化]	168K-141K(光off) [昇温変化]	on-off (at 141K) / 168K-141K(光off) [昇温変化に対する光変化の割合]
$V [ \text{\AA}^3 ]$	+4.18(2)	+2.79(2)	150%
$a [ \text{\AA} ]$	+0.0202(2)	+0.0279(2)	72.4%
$b [ \text{\AA} ]$	+0.0205(2)	+0.0111(2)	185%
$c [ \text{\AA} ]$	+0.0299(1)	+0.0038(3)	789%
$\beta [ ^\circ ]$	-0.044(1)	+0.069(2)	-63.8%
$\gamma [ ^\circ ]$	-0.051(1)	-0.105(1)	48.6%
$\delta [ ^\circ ]$	-0.045(1)	-0.072(1)	62.5%

Table 1 光照射 (on-off) 及び昇温 (168K-141K) による変化と変化の割合 (on-off / 168K-141K)

そこで、141Kにおける分子中の各結合長を結合の種類ごと(V=O, V-O, C-O, C-C)に平均化したものと結合角及びねじれ角について、光onと光offで比較したところ、結合角とねじれ角については有意な変化は見られず、平均結合長のうちV=O結合長とV-O結合長がそれぞれ+0.0043(8)

と+0.0045(7) というesdに対して有意な増加をしており、C-O結合及びC-C結合には有意な変化は見られなかった (Table 2)。以上のことから、V0(acac)<sub>2</sub>錯体が $d_{x^2-y^2}$ 軌道から $d_{z^2}$ 軌道へ励起したときの三次元構造の変化を、結晶中で励起分子と基底分子の数が平衡状態になっているときの格子体積の増加及びV=O結合とV-O結合の伸長 (Fig. 4) という形で明らかにすることができた。

平均結合長	on-off (at 141K)
V=O [ $\text{\AA}$ ]	+0.0043(8)
V-O [ $\text{\AA}$ ]	+0.0045(7)
C-O [ $\text{\AA}$ ]	+0.0028(12)
C-C [ $\text{\AA}$ ]	+0.0035(14)

Table 2 光照射による平均結合長の変化

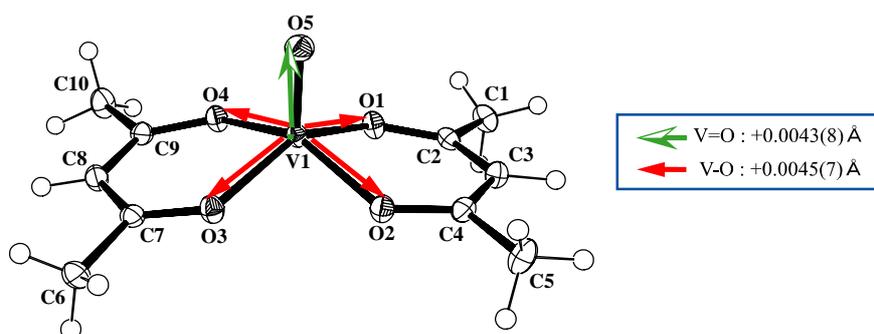


Fig.4 光励起による分子構造の三次元変化