

単結晶X線回折法による光励起分子の構造解析

小澤芳樹 (兵庫県立大学 物質理学研究科)

序：単結晶構造解析法の先端研究は、結晶内の原子分子配列の静的な構造から動的な構造の観測へと展開しつつある。特に光照射を始めとして、電場、電流、磁場、圧力等、物理的な摂動を結晶に加えた時の構造変化や、結晶内分子の化学反応の直接観測の研究に興味を持たれている。単結晶X線構造解析法は分子の三次元構造が実空間で得られことに大きなメリットがある。しかしその情報に対し、空間的、時間的に高精度の分解能を追求すると、いわゆる逆格子空間全体の回折強度を短時間で十分な精度をもって観測することが必須となる。

単結晶X線構造解析法による光励起分子の観測を困難にしている主な問題点は以下の通りである：1. 結晶内の励起分子の濃度が低い。2. 励起分子の構造変化は小さい。3. 結晶構造は励起状態と基底状態が混在したディスオーダーでしか得られない。われわれは、これらの問題を克服し、高精度で構造変化を検出するために、まず結晶が光に連続照射され、励起分子濃度が一定と考えられる

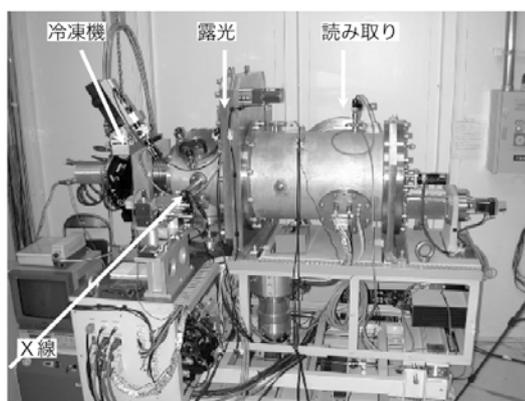


図1. 低温真空 IP カメラ

「光励起擬平衡状態」と光非照射時のX線回折強度の差を精密に測定する目的で、SPring-8 BL02B1の低温真空IPカメラ(図1)を用いて光照射下での単結晶X線回折実験を行ってきた。

光照射X線回折実験と光励起構造解析：多数のBragg回折点を精度よく測定できる点で、イメージングプレート(IP)二次元検出器は優れている。これを用いて光照射時(light-on)と光非照射時(light-off)の強度の差をより精密に測定するために、それぞれの条件

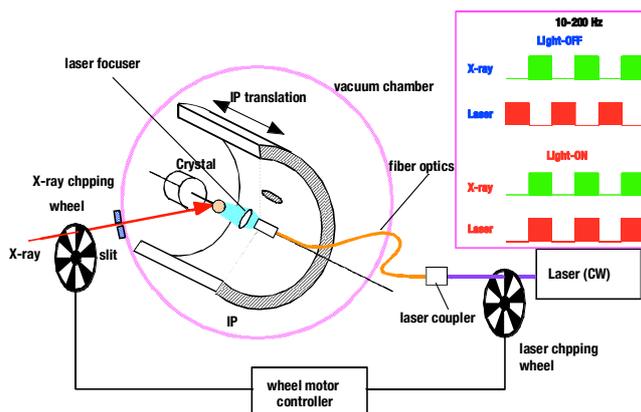


図2. 光照射多重露光IP法

下の回折像を、IPを少しずつすることによって1枚のフレームに二重に露光し、一度に読み取りを行なう「多重露光法」を考案した。これにより読み取り時の系統誤差を減らし、格子定数と強度の微小な変化の検出を可能にした。さらに光照射による結晶の温度上昇とそれに伴う結晶構造の変化の影響を極力排除す

るために励起光と X 線を短時間で断続させるチョッパーを導入した (図 2)。測定された light-on, -off 時の X 線回折強度から求めた構造因子の差と, light-off の結晶構造パラメータを使い, フーリエ合成 (光差フーリエ) を行なうと, 光照射にともなう構造変化の様子が, 電子密度分布の差として検出できる。構造変化の定量化は, 各指数の回折強度の変化量に対し最小二乗法による原子座標等の構造パラメータの精密化によって可能である。

多核金属錯体の光励起構造解析例： 発光性のヨウ化銅(I) 錯体 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(4,4'\text{-bpy})]_\infty$ (図 3) は, 銅(I)がヨウ素によって架橋された $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ ひし形ユニットが, さらにジイミン配位子 4,4'-bipyridine によって架橋され無限鎖構造をとっている。この化合物は, 室温, 固体状態で可視光照射により強い黄色の発光を示す。発光の起源は Cu あるいは I から bipyridine への MLCT, XLCT によるものと帰属されている。化合物の単結晶を約 30K に冷却し, He-Cd レーザ (442 nm, 0.1 W) を照射して X 線回折強度測定を行なった。light-on と off の構造因子の差をもとに光差フーリエ合成を行なうと, Cu と I 原子の付近に大きな正負の電子密度分布のピークが現れ, Cu_2I_2 ユニットが変形している様子が観測された (図 4)。

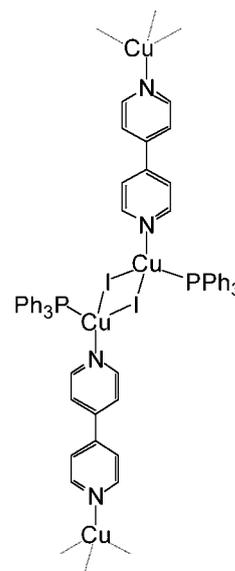


図 3 $\{\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpy})\}_\infty$ の無限鎖構造

光照射に伴う, 銅およびヨウ素原子の原子座標の変化とその占有率を最小二乗計算により求めた。その結果, 励起分子は結晶中に約 1%の占有率で存在し, Cu_2I_2 骨格構造は I...I 原子間距離が, 4.41 Å から 3.82 Å に短縮し, 一方 Cu...Cu は 3.04 から 3.09 Å 僅かに伸長する変化していることがわかった。今後の展望：時間分解能をもった観測を実現するためには, X 線源, 励起光, 検出器のいずれもが時分割に対応し, かつ高精度の X 線回折強度が得られる装置が必要となる。放射光 X 線のバンチ構造とパルスレーザーを組み合わせた測定を試みている

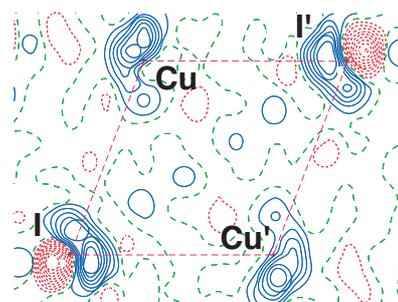


図 4 光差フーリエ合成図。
 Cu_2I_2 面内での断面図。実線, 等高線(0.2e/Å³ 間隔)を示す。

る例もあるが, 静的な高精度解析用のデータと比較するとまだ精度は不十分である。近い将来, 精密構造解析用の実時間二次元検出器が実用化される可能性があり, 動的構造の時分割高精度観測も現実のものとなろう。

- 1) Ozawa, Y. et al., *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 62-63.
- 2) Araki, H. et al., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9667-9675.
- 3) Ozawa, Y. et al., *J. Appl. Cryst.*, **1998**, 31, 128-135.