

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550069
 研究課題名（和文） 単結晶X線構造解析による発光性金属錯体の光励起構造と
 発光挙動との相関の解明
 研究課題名（英文） Studies on photophysical properties and photoexcited structures of
 luminescent metal complexes by single crystal X-ray structure analyses.
 研究代表者
 小澤 芳樹 (OZAWA YOSHIKI)
 兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授
 研究者番号：20404200

研究成果の概要：d¹⁰ 電子配置をもつ発光性多核金属錯体における光励起状態での構造変化の観測と電子状態の相関関係の解明を目指した。ピリジンチオレート誘導体で架橋された銅六核錯体について、放射光X線を用いた単結晶光励起構造解析を行った。量子化学計算により予測された、光励起状態での銅六核クラスター中心が収縮する様子をX線回折実験により直接観測することに初めて成功した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |
| 2008年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：銅錯体, 銀錯体, 単結晶X線構造解析, 光励起構造, 放射光, 量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

(1)発光性多核金属錯体：紫外・可視光の照射により発光する金属錯体は、有機ELを初めとする発光デバイスや太陽電池などの増感材料として注目されており、地球温暖化や将来のエネルギー問題の解決への鍵を握る重要な技術開発に通じると考えられる。この中で、銅あるいは銀一価イオンを含む多核錯体の中には、紫外光照射により高い発光量子効率をもつ化合物がいくつか報告されている。発光過程の帰属は、複数の金属原子が集合することにより、多核金属クラスター中心(CC)の遷移状態が関与していると予測され

ている。金属は d¹⁰ 電子配置を持つため、金属原子同士は直接結合していないが、CC 遷移により光励起状態では、金属原子間の結合性軌道に電子が入り、クラスター骨格が収縮することによる、エネルギー準位の低下が、大きなストークスシフトを伴う吸収-発光の原因とされている。しかしながら、これら励起状態の電子状態について、その証拠となる遷移に伴う構造変化を直接観測した例は殆どない。

(2)単結晶光励起構造解析：金属錯体分子の光励起状態の構造を単結晶X線回折法により直接観測する試みは、これまで主に以下の理

由で困難だとされてきた：1. 結晶中の励起分子の濃度が低い。2. 励起寿命が短い。3. 基底構造に対する励起構造の変化量が非常に小さい。しかしながら、近年、研究代表者らのグループをはじめとして、精密なX線回折強度測定装置、励起構造解析手法の開発と大型放射光施設の強力なX線源を組み合わせることにより、光励起分子の立体構造をピコメートルオーダー（百分の一Å）の精度で検出することに成功してきている。これまでの研究結果からは、光照射に伴って原子間の結合距離や結合角に著しい変化が予測される分子では、光励起構造解析法により、原子の移動方向へ電子密度の偏る様子が精密なX線回折強度の差から計算されたさフーリエ図により検出され、原子の移動量と光照射による励起分子の濃度を定量的に解析できるところまで来ている (Ozawa, Y. et al, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 62-63).

(3)ピリジンチオール架橋銅(I)六核錯体：光励起構造解析に適した、対象試料の探索のなかで、ピリジンチオール誘導体のS原子を架橋配位子とする銅(I)六核金属錯体に注目した。この錯体は、固体状態で紫外線照射により、室温で赤色の強い発光を示す。液体窒素温度付近の低温では、発光色が青緑色に変化するルミネッセンスサーモクロミズムを示す(図1-1)。Xieらの研究 (H. Xie et al., *J. Phys. Chem., B.*, **2005**, 109, 9339-9345.) により、室温では 1.83 eV(660 nm)を極大とする発光バンドを示す。温度を下げると、150 K 以下では、より高エネルギー側 2.63 eV(471 nm) に発光バンドが出現する。さらに低温になると、低エネルギー側の発光バンドの強度が減少し、高エネルギー側の発光バンドの強度が増大し、そのピークは 2.60 eV(477 nm)にレッドシフトする。室温での発光の帰属は金属クラスター中心(CC)軌道間の遷移、低温ではこれに加えて金属-配位子電子移動(MLCT)遷移に帰属される。本研究では、この金属錯体を中心に単結晶光励起構造解析方により多核金属錯体の発光挙動と光励起構造の相関の解明を目指した。

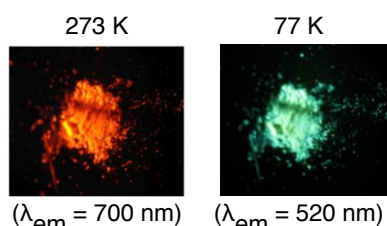


図1-1. $[\text{Cu}_6(6\text{-Mepyt})_6]$ (6-Mepyt = 6-methyl-pyridinethiolato)の発光(粉末結晶, 365 nm 紫外光照射下.)

2. 研究の目的

本研究では、多核核銅(I)錯体を中心として、発光性多核金属錯体の光励起状態での構造解析と、その基底状態の構造および化合物の発光特性との比較により、化合物の光励起過程の帰属と電子状態の光励起立体構造変化との相関関係の解明を目指す。具体的には、以下の3つの項目に焦点を絞って研究を行う。1. 同一中心金属コア構造を持つ類似化合物における、光励起構造の基底状態に対する変化の傾向およびその大きさの基底構造との相関の解明。2. 化合物の発光特性と基底構造との相関の解明。3. 量子化学計算による基底および励起状態の電子構造の検証と発光特性との相関の解明。

従来の研究では、物性と電子構造の相関関係については、Franck-Condonの原理に基づくエネルギーと一次元的な核間距離との相関図にあるような、かなり抽象的なダイアグラムを描くことによって表されているが、単結晶X線構造解析という三次元構造が直接解明できる手法の導入によって、化合物の立体構造とエネルギー遷移の関係がより具体的に描像化できると考える。また化合物の発光特性の応用し、機能発現をさせる時にも分子設計の段階で金属原子の配位環境の微小な違いを予測でき、機能性物質の設計指針に大きな役割を果たすものとする。単結晶X線回折法を用いた光励起構造解析の研究は国内外でもほんの2, 3の研究グループが行っているにすぎない。研究対象化合物も励起構造が検出しやすいという観点から選択されており、本研究のように一連の金属錯体化合物が系統的に研究された例はまだない。本研究の試みが成果をあげることができれば、光励起構造解析が、先端的なX線構造解析手法の1つから、物性評価の手段に広く応用できる可能性を示すことになると考えられる。

3. 研究の方法

結晶構造変化の時間分割による追跡をする実験は、構造生物学を中心に試みられている。強力な励起光と、X線源を用いた手法は、本研究に類似しているが、金属錯体のような小分子を対象とした研究はほとんどされていない。励起状態の分子の濃度が50%近くになるタンパク結晶などと異なり、多核金属錯体では、せいぜい1-5%程度しか見込まれない。さらに精度、特に解像度の点では、巨大分子の研究とは比較ならない程の精度が要求される。我々は、光照射時と非照射時のX線回折像を同じイメージングプレートに露光する「多重露光法」を考案し、光照射による単結晶からのX線回折強度の変化の検出精度を向上させることに成功している。さらに光照射にともなうX線回折強度の変化から光励起状態の構造変化を検出する光

差フーリエ合成と、最小二乗法で励起構造分子の構造とその濃度を定量的に精密化する手法を開発中である。以下にその詳細を述べる。

(1)検出器および検出手法：兵庫県立大学の鳥海教授が開発したイメージングプレート (IP) を利用した「低温真空X線カメラ」を強度のX線が得られる大型放射光実験施設 SPring-8 のBL02B1 ビームラインに設置して実験を行った。特に光照射時と非照射時のX線回折強度の変化を精密に検出するために、両者の回折像を同じIP上に記録する「多重露光機構」(図3-1)をカメラに組み込んだ。この機構は、時間分解能(数秒から数十秒)は犠牲になるが、光照射下で定常状態になった結晶からのX線回折強度を、光非照射時に対する変化量として正確に検出することにほぼ成功している。

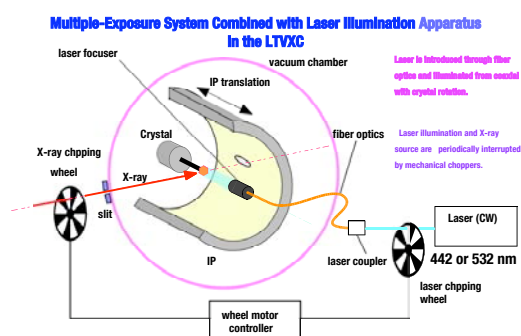


図3-1. 多重露光法および、チョッパーを備えた低温真空カメラ

Timing Sequences for X-ray and laser irradiation

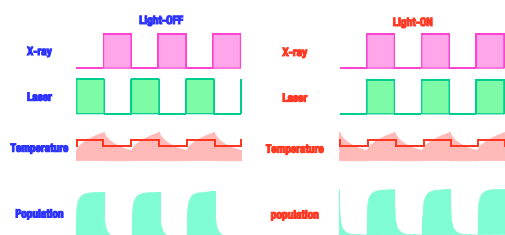


図3-2. チョッパーによるX線と励起光の断続と温度変化の時間依存

さらに精度をあげるには、結晶中の励起分子濃度を高める必要がある。実現には高強度の励起光による結晶の熱負荷を押さえるために、X線と励起光を励起寿命より長い時間(1-10 ms)で断続させるチョッパーを導入した。X線と励起光のチョッパーは、位相を同期させ、光照射時は同位相、光非照射時は逆位相で断続する(図3-2)。光照射時(light-ON)の結晶は、光非照射時(light-OFF)に比べて、

結晶の温度が上昇し、この影響で結晶格子の膨張に伴う分子位置の変化が大きくなり、励起分子の動きが分離できない恐れがあるが、この方法だと、光照射時、非照射時いずれのときも絶えず光照射が行われており、ON-OFF間の温度差を数K以下に押さえることが可能になっている。

(2)解析手法：実験から得られた光照射-非照射時のX線回折強度変化から、光照射にともなう温度上昇の補正をしたのち、変化量を元にした差フーリエ合成図により電子密度分布の変化を検出し、構造変化しうる原子を検出する「光差フーリエ合成」法、および、その原子の座標の変化X線回折強度の変化量をもとに最小自乗法で定量的に精密化する検出手法を確立している(Ozawa, Y.; et al. *J. Appl. Cryst.* **1998**, *31*, 128-135)。現時点では励起構造を精密化できるのは、重原子に限られているが、さらに精密な計測を行えば、分子全体の構造パラメータの精密化も可能になると考えられる。

4. 研究成果

2-ピリジンチオレート誘導体を配位子とする銅(I)六核錯体の光励起構造解析

(1)実験対象試料：S原子が μ_2 -、 μ_3 -、もしくは μ_4 -架橋配位子として振る舞うピリジン-2-チオレート(py^t)は、金属イオンへN原子およびS原子によって配位することにより、複数の金属イオンを近距離に集合させ、多核金属錯体を形成することができる。六核錯体 $[M_6(6-R-pyt)_6]$ ($M = Cu^I, Ag^I$)は、6つの金属原子が6つのピリジン-2-チオレート誘導体のS原子によって架橋されており、金属原子とS原子が交互に結合して六核構造を形成している。錯体はほぼ D_{3d} の対称性の構造を持ち、すべての金属原子は平面三角形型の配位構造をとっており、1つのN原子と2つのS原子が配位している。

(2)これまでの研究例：本研究室では、単結晶X線構造解析法を用いて、銅(I)六核錯体 $[Cu_6(6-Mepyt)_6]$ (6-Mepyt = 6-methyl-2-pyridinethiolato)の合成と結晶化を行い、SPring-8 BL02B1 ビームラインの定温真空カメラで光照射下でのX線回折実験を行なった。その結果、分子の三回反軸に垂直な Cu_3 の面内で、銅原子はお互いに近づく方向に移動して、銅の三角形が収縮する傾向が観測された(小澤 芳樹、平成 17-18 年度 科学研究費補助金 17550065 成果報告書, **2008**)。しかしながら電子密度分布のピークがあまり大きくないことと、分子が結晶格子の-3 対称要素に制限されていて、有意な変化が検出されたと

確定できなかった。

そこで、今回は配位子の6位の置換基をエチル基に換えた、 $[\text{Cu}_6(6\text{-Etpyt})_6]$ (6-Etpyt = 6-ethyl-2-pyridinethiolato) (図4-1)の単結晶を作製を試みた、置換基を換えることにより、分子の対称性を低下させるとともに、有機溶媒への溶解性を向上させて、より良質の単結晶が得られると考えた。

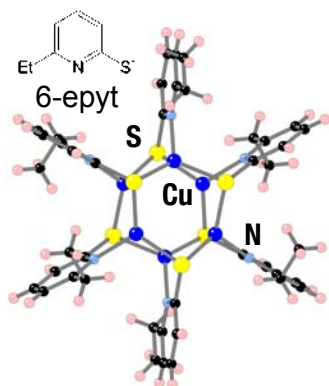


図4-1 $[\text{Cu}_6(6\text{-Etpyt})_6]$ の分子構造

(3)実験： $[\text{Cu}_6(6\text{-Etpyt})_6]$ 、 $[\text{Ag}_6(6\text{-Etpyt})_6]$ のを合成し、単結晶を作製した。これらの結晶は、結晶格子による対称性は対称中心(-1)のみであり、光励起構造解析において金属原子のうち3つが独立に動くパラメータとして扱うことが可能となった。比較のため、同族の銀一価の六核錯体 $[\text{Ag}_6(6\text{-Etpyt})_6]$ についても光照射下での単結晶X線構造解析を試みた。単結晶を30K以下に冷却し、He-Cd レーザー光(442 nm, 0.1 W)を励起光として照射しながらX線回折強度測定をおこなった。僅かな結晶構造の変化を精密に検出するために、光を照射したとき(light-ON)と非照射時(light-OFF)の回折強度の差を精密に測定した。光照射時と非照射時の構造因子をもとに、「光」差フーリエ合成の計算を行った。計算結果から光励起に伴う結晶内の電子密度分布の変化より、分子構造の変化の検出を試みた。

(4)新たに得られた知見：銅錯体の場合、光差フーリエ図より、銅原子の近傍に正と負の電子密度分布のピークの対が見られた(図4-2)。このことは光照射時に銅原子が電子密度分布のピークの負から正の方向に移動した事を示す。銅原子は分子の三回軸に垂直な三つのCu原子が作る2組の面内で他の銅原子に近づく方向に移動している。この動きは、銅原子間の距離が短縮される構造変化が起こっていると見ることができる(図4-3)。これらの結果から、CuとSがつくる六角形内のCu-Cu原子間距離が収縮する傾向を直接観測することができた。

GAUSSIAN03を用いたDFT計算による錯体の電子状態の検討により、HOMOはCu原

子のd軌道、LUMOはピリジン環の π^* 軌道に相当することが分かった(図4-4)。CC(クラスター中心)遷移に関与すると考えられるCu原子のs軌道とS原子のp軌道で構成される軌道はそれより高エネルギー順位(LUMO+12)にあり、HOMOとそれらの軌道との2つのエネルギー差は、吸収スペクトルとそれぞれよい一致を示した。紫外光吸収によるCC遷移に伴い、クラスター中心の結合性軌道に電子が移動すると、骨格が収縮することによって軌道のエネルギーが安定化して軌道のレベルが下がり、低エネルギーの可視光の発光を伴う基底状態への電子移動が起こると説明できる。単結晶光励起構造解析により観測されたCu原子の動きは、このCC遷移に由来するCu₆クラスター骨格の変形が初めて実際に観測されたものと考えられる。一方、銀錯体については顕著な光差電子密度分布のピークが現れず、有意な構造変化は検出されなかった。

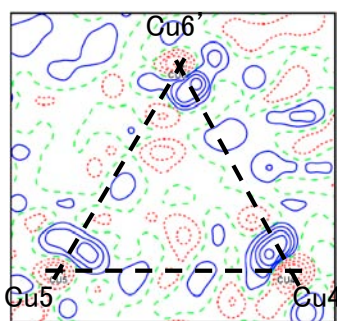


図4-2. light-ON -OFFのX線回折強度の差から導かれた「光」差フーリエ図。分子のもつ三回軸に垂直な三つの銅原子を含む断面を表す。電子密度分布の等高線(正：青実線；負：赤点線)は $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 間隔で描いている。

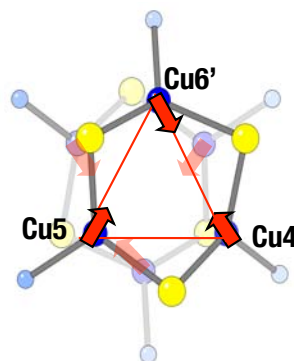


図4-3. 図4-2から推定される、光照射時の銅原子の動き。矢印方向に原子が移動し、Cu₃の三角形が縮小されるような分子の変形が起きていると考えられる。

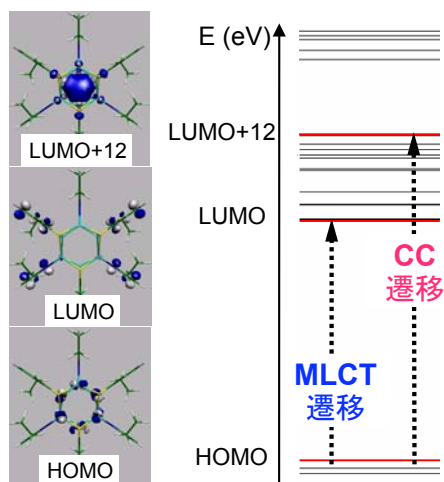


図 4-4. 量子化学計算による発光に関連する分子軌道とエネルギーダイアグラム。

なおこの研究結果は、石田 通 氏、平成 20 年度修士論文(兵庫県立大学, 2009)としてまとめられている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Sheu, C.-F.; Chen, K.; Chen, S.-M.; Wen, Y.-S.; Lee, G.-H.; Chen, J.-M.; Lee, J.-F.; Cheng, B.-M.; Sheu, H.-S.; Yasuda, N.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.; Wang, Y., Structure and Electronic Configuration of an Iron(II) Complex in a LIESST State: A Pump and Probe Method. *Chemistry - A European Journal*, **2009**, *15* (10), 2384-2393, 査読有。
- ② Sadakane, M.; Yamagata, K.; Kodato, K.; Endo, K.; Toriumi, K.; Ozawa, Y.; Ozeki, T.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Sakaguchi, N.; Pyrz, W. D.; Buttrey, D. J.; Blom, D. A.; Vogt, T.; Ueda, W., Synthesis of Orthorhombic Mo-V-Sb Oxide Species by Assembly of Pentagonal Mo₆O₂₁ Polyoxometalate Building Blocks. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (21), 3782-3786, 査読有。
- ③ Umakoshi, K.; Kojima, T.; Saito, K.; Akatsu, S.; Onishi, M.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Ozawa, Y., "Heteropolynuclear Complexes of 3,5-Dimethylpyrazolate [Pt₂M₄(Me₂pz)₈] (M = Ag, Cu). Highly Luminescent Character of the Triplet Excited State Based on Mixed-Metal Cores." *Inorganic Chemistry*, **2008**, *47* (12), 5033-5035, 査読有。
- ④ Sekiguchi, S.; Akagi, M.; Naito, J.; Yamamoto, Y.; Taji, H.; Kuwahara, S.; Watanabe, M.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.;

Harada, N., "Synthesis of Enantiopure Aliphatic Acetylene Alcohols and Determination of Their Absolute Configurations by ¹H NMR Anisotropy and/or X-ray Crystallography.", *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 2313-2324, 査読有。

- ⑤ Konaka, S.; Ozawa, Y.; Yagasaki, A., [HTeV₉O₂₈]⁴⁻: A new vanadotellurate with decavanadate structure. *Inorganic Chemistry Communications*, **2008**, *11* (10), 1267-1269.
- ⑥ Konaka, S.; Ozawa, Y.; Yagasaki, A., Tetrahedral Tellurate. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (4), 1244-1245, 査読有。
- ⑦ Bényei, A. C.; Gulyás, H.; Ozawa, Y.; Kimura, K.; Toriumi, K.; Kégl, T.; Bakos, J., "X-ray structures of the tris(2,4-xylyl) phosphane and its trisulfonated derivative: Molecular architecture of a water-soluble sulfonated phosphane with propeller chirality.", *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, *692* (9), 1845-1851, 査読有。

[学会発表] (計 16 件)

- ① 北川 白馬, 小澤 芳樹, 満身 稔, 鳥海 幸四郎, "キューバン構造を持ちトリフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)四核錯体の新奇多形結晶の結晶構造と発光特性", 日本化学会第 89 春季年会, 3PB-190, (日本大学 船橋キャンパス, 2009)
- ② 石田 通, 小澤 芳樹, 満身 稔, 鳥海 幸四郎, "6-エチルピリジン-2-チオラト銅(I)および銀(I)六核錯体の単結晶光励起構造解析", 日本化学会第 89 春季年会, 2PA-015, (日本大学 船橋キャンパス, 2009)
- ③ 鳥海 幸四郎, 橋本 将一, 金物 浩史, 藤原 冨佳, 小澤 芳樹, 満身 稔, 中井 英隆, 宮野 洋祐, 林 宜仁, 磯辺 清, "ジチオナイト基をもつロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応と光誘起相転移", 第 58 回錯体化学討論会, 2PC-001, (金沢大学, 2008)
- ④ 石田 通, 木村 公洋, 小澤 芳樹, 満身 稔, 鳥海 幸四郎, "6-エチルピリジン-2-チオラト銅(I)及び銀(I)六核錯体の合成、構造と単結晶光励起構造解析 / Synthesis and crystal structure analysis at photoexcited state of hexanuclear Cu(I) and Ag(I) 6-ethylpyridine-2-thiolato complexes.", 第 58 回錯体化学討論会, 3Bb-10, (金沢大学, 2008)
- ⑤ 石田 通, 小澤 芳樹, 満身 稔, 鳥海 幸四郎, 馬越 啓介, "3,5-ジメチルピラゾレートで架橋された白金-銀多核錯体 [Pt₂Ag₄(μ-dmpz)₈] の単結晶光励起構造解析 / Single crystal structure analysis at photoexcited state of 3,5-dimethylpyrazolato platinum(II)-silver(I) complex

- [Pt2Ag4(μ -dmpz)8].", 第 58 回錯体化学討論会, 2BP-019, (金沢大学, 2008)
- ⑥ 石田 通, 小澤 芳樹, 満身 稔, 鳥海 幸四郎, "ピリジン-2(1H)-チオン架橋 Cu(I)および Ag(I) 中性二核錯体の合成と構造 / Syntheses and structures of novel Cu(I) and Ag(I) neutral dinuclear complexes with pyridine-2(1H)-thione $[M_2(\text{pyt})_2(\text{pytH})_4]$ (M=Cu(I), Ag(I))", 日本化学会第 88 春季年会, 4PA-071, (立教大学 池袋キャンパス, 2008)
- ⑦ 星野 学, 植草 秀裕, 藺田 新太郎, 大塚 拓洋, 海津 洋行, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, "結晶構造解析と理論計算の比較による 3 配位金(I)錯体[AuCl(PPh₃)₂]の光励起構造の解明", 日本化学会第 88 春季年会, 3E5-49, (立教大学 池袋キャンパス, 2008)
- ⑧ 北川 白馬, 小澤 芳樹, 満身 稔, 鳥海 幸四郎, "キューバン構造を持つハロゲン化銀(I)四核錯体の合成、構造と単結晶光励起構造解析", 第 58 回錯体化学討論会, 2BP-017, (金沢大学, 2008)
- ⑨ Ozawa Yoshiki, Yoshida Shingo, Kitayama Nobuyuki, Mitsumi Minoru, Toriumi Koshiro, Tsuge Kiyoshi, Araki Hiromi, Sasaki Yoichi, "Single crystal structure analysis of photo-excited state of halogen-bridged dicopper(I) complexes", XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, (Grand Cube, Osaka, Japan, 2008)
- ⑩ Hoshino Manabu, Uekusa Hidehiro, Ishii Satoshi, Otsuka Takuhiro, Kaizu Youkoh, Ozawa Yoshiki, Toriumi Koshiro, "Different emission colors and photoexcited structures of $[AuCl(PPh_3)_2]$ in two polymorphic crystals", XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, P20.12.32, (Grand Cube, Osaka, Japan, 2008)
- ⑪ 金物 浩史, 小澤 芳樹, 満身 稔, 鳥海 幸四郎, 中井 英隆, 宮野 洋佑, "ジチオナイト基をもつロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応における光強度依存性", 第 57 回錯体化学討論会, 1PC-012, (名古屋工業大学, 2007)
- ⑫ 星野 学, 植草 秀裕, 藺田 新太郎, 大塚 拓洋, 海津 洋行, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, "単結晶 X 線構造解析による 3 配位金(I)錯体[AuBr(PPh₃)₂]の光励起電荷移動の直接観察", 第 57 回錯体化学討論会, 2Ba-17, (名古屋工業大学, 2007)
- ⑬ 星野 学, 植草 秀裕, 藺田 新太郎, 大塚 拓洋, 海津 洋行, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, "X 線構造解析および理論計算による 3 配位金(I)錯体[AuCl(PPh₃)₂]の光励起構造変化の解明", 第 57 回錯体化学討論会, 1PB-002, (名古屋工業大学, 2007)
- ⑭ 安田 伸広, 金物 浩史, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, 村山 美乃, 木村 滋, 金 廷恩, 福山 祥光, 加藤 恵一, 佐藤 直樹, 黒岩 芳弘, 田中 義人, 守友 浩, 高田 昌樹, "放射光マイクロビームによる極微小結晶内での結晶相反応解析手法の開発", 日本化学会第 87 春季年会, 2C5-40, (関西大学 吹田キャンパス, 2007)
- ⑮ 北山 喬之, 吉田 真悟, 小澤 芳樹, 満身 稔, 鳥海 幸四郎, 荒木 宏美, 柘植 清志, 佐々木 陽一, "無限鎖構造を持つ臭化銅(I)錯体の光励起構造解析", 第 57 回錯体化学討論会, 1PB-012, (名古屋工業大学, 2007)
- ⑯ Ozawa Yoshiki, Yoshida Shingo, Kitayama Nobuyuki, Mitsumi Minoru, Toriumi Koshiro, Tsuge Kiyoshi, Araki Hiromi, Sasaki Yoichi, "Single crystal structure analysis of photo-excited states of halogen-bridged dicopper(I) complexes", Conference of the Asian Crystallographic Association, (Taipei, Taiwan, 2007)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 芳樹 (OZAWA YOSHIKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号：20404200

(2) 研究協力者

本研究では、所属研究室の兵庫県立大学鳥海 幸四郎 教授、ならびに満身 稔 助教には常々多大な協力と助言を頂いた。研究室所属学生の北山喬之さん、石田通さん、山中宏晃さん、北川白馬さんには実際の研究実験を遂行していただいた。学外では、大阪大学の柘植 清志 准教授、大阪市立大学の木下 勇 教授、西岡 孝訓 准教授、ならびに金沢大学の磯辺 清 教授、中井 英隆 助教、長崎大学の馬越啓介 准教授にも、試料の提供等を通じて共同研究をさせていただいた。大型放射光実験施設 SPring-8 を利用した X 線回折実験は、財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の「利用者指定 (パワーユーザ) 重点課題 (責任者 小澤芳樹)」支援によるものである。特に同センターの伊藤 崇芳 研究員 (当時)、杉本 邦久 研究員には放射光実験で多大な協力を頂いた。これらの方々に感謝する。

(以上)