

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20110006

研究課題名（和文） 新しい電子機能を目指した分子内自由度の開発

 研究課題名（英文） Development of Intramolecular Degrees of Freedom
for New Functional Materials

研究代表者

矢持 秀起（YAMOCHI HIDEKI）

京都大学・低温物質科学研究センター・教授

研究者番号：20182660

研究成果の概要（和文）：

π 電子共役系の電子機能性を引出すため、共役系の形状や大きさ、組込むヘテロ原子の種類と位置、更には共役系外の置換基を自在に設計し、実際に多様な電子状態を持つ物質を合成した。環境変化や外部刺激に対する応答を検討し、パルス光照射に超高速に応答する分子性導体の電子状態と結晶構造の変化過程を0.1ピコ秒単位で計測するなど、基礎科学の新展開を促進する成果が得られた。さらに、実用電子材料の動作原理を与える成果も得られた。

研究成果の概要（英文）：

To bring out the functionalities of conjugated π -systems, the size and shape were designed along with the heteroatoms and substituents incorporated and attached to the system. The synthesized materials realized variety of electronic states. The structural and physical properties were investigated to reveal e.g. the modulation of electronic and crystal structures of the ultra-fast photo induced process were analyzed with a sub-pico second time resolution. The results facilitate not only the basic science of condensed matters but also provide the principles for applied sciences.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	25,100,000	7,530,000	32,630,000
2009年度	33,500,000	10,050,000	43,550,000
2010年度	40,300,000	12,090,000	52,390,000
2011年度	33,500,000	10,050,000	43,550,000
2012年度	32,300,000	9,690,000	41,990,000
総計	164,700,000	49,410,000	214,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性化学

キーワード：分子性固体・相転移・外場応答・多重不安定性・多段階酸化還元

1. 研究開始当初の背景

有機化合物に導電性を持たせるためには、イオンラジカル塩を含む電荷移動錯体を形成させることが一般的である。これら分子性導体と呼ばれる導電体は、有機分子の種類が多に加え、錯体を構成する対成分の選択に自由度があり、多様性に富んだ物質群を形成している。導電性以外の電子機能性を持つ物

質を含め、分子の内部構造とその分子が与える錯体の構造や物性との相関は常に興味を持たれてきた課題である。また、超伝導転移を含む相転移現象も基礎・応用両面から興味を持たれて来た。一方で、電子機能を持つ新規物質を開拓するための設計については、特定の物質群・機能性について限定的な指針が存在するものの、一般論が得られているとは

言い難い。より多様な物質群を開拓し、それらの機能性評価を行うことが必要であった。

2. 研究の目的

本研究項目は、分子間での電子移動が容易な π 共役電子系を持つ分子を用いて、電子機能性を持つ新規な物質を開拓する事を目的とした。それらの中でも温度、磁場、圧力、光照射等の外場変化に敏感に応答し、その電子物性に大きな変化を起こす機能性物質を主たる開拓対象とした。同時に、既知・未知を問わず、これら機能性物質の外場変化への応答機構の解析・解明に資する物質合成・開拓も目的とした。

3. 研究の方法

分子性物質の構成単位である分子の内部構造自由度に着目した分子設計を行った。 π 電子共役系の形状、大きさ、さらに、これに含まれるヘテロ原子の種類と共役系内での位置を自在に設計することにより、種々の機能性発現を目指した。さらに、共役系外に導入する置換基についても共役系同様の設計を行い、実際に物質を合成し、それらの構造と基本物性を検討した。

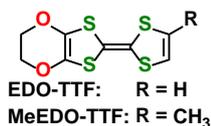
得られた機能性物質について、本研究領域内外の研究者との共同研究を進め、その機能性発現機構の詳細を探り、当該物質の新たな機能性発現の可能性を探った。

4. 研究成果

新規構造を持つ分子性導体や純粋有機超伝導体を得たのみではなく、相転移現象の動的過程を超高速度時間分解構造解析によって解析するなど、多様な物質を合成する事を基礎とし、分子性物質の電子機能開拓に関する新展開を得た。また、光機能や磁性と導電性が相関する物質や、 π 電子共役系が分子間で相互作用可能な中性ラジカル種でありながら室温・大気下で安定な物質の開拓にも成功した。これらは基礎・応用両面から重要な成果であり、総合科学雑誌での論文掲載などの形でも評価された。以下に、これら代表的な成果の概略を列挙する。

(1) 多重不安定性を持つ $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の相転移の制御と解析: 標題物質は室温直下の 280 K で、電荷秩序 (CO) 転

移、Peierls 転移、対イオンの秩序化 (AO) 転移の 3 種の機構が共同した金属-絶縁体転移を起す。この多重不安定性を持つ錯体中のドナー分子の一部をメチル置換した $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{MeEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ は $x \leq 0.55$ で母物質 ($x = 0$) と同形構造を持つ。 $x = 0.13$ の場合、188 K で単位格子の 2 倍化を伴う絶縁化転移を起すが 7



K まで CO は見られなかった。この混晶化による多重不安定性因子の部分的抑制の一因として、EDO-TTF の π 共役系上の陽電荷と対イオンがメチル基によって引き離され CO 状態での静電的安定化が抑制されることが考えられる。さらに、この CO の様相を失った絶縁体相では AO の様相も失われていることを明らかにした。[Chem. Mater. 22 (2010) 3121-3132]

母物質の低温相へパルス光を照射すると、超高速・高効率な光誘起相転移が起きる。この初期過程では電荷分布パターンが変化し、その後、高温相と同様な状態に移行することが判った[J. Phys. Chem. C 116 (2012) 5892-5899]。さらに電子線回折法を用いて約 0.4 ps の時間分解能で構造変化を追跡した。低温相から高温相に転移する際の主な構造変化として、Charge-rich な EDO-TTF の並進、PF₆ 陰イオンの回転を伴う並進、および、Charge-poor な EDO-TTF の湾曲した形状の平面化が起きる。それぞれの進行割合を ζ_F , ζ_P , ζ_B で表示し、光誘起相転移の過程ではこれらが独立に経時変化すると仮定した。励起光照射後の各時刻での電子線回折 (Bragg 反射) の強度を最もよく再現する値を求め図 1 を得た。 ζ_F , ζ_P が優先的に変化した後、遅れて ζ_B が顕著に変化した。即ち、平面的な EDO-TTF と陰イオンの変位が先行して起こり、湾曲した EDO-TTF の平坦化はその後に起きている。この実験により標題物質の光誘起相転移過程で分子の持つ位置と形状の自由度が発揮される順序が明らかになった。[Nature 496 (2013) 343-346]

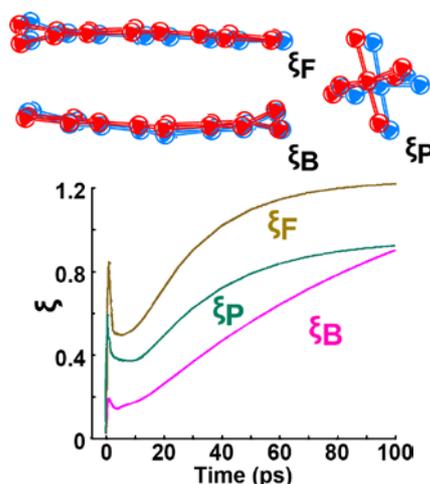


図1: $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の (上) 構成成分の低温相 (青色; $\zeta_i = 0$) と高温相 (赤色; $\zeta_i = 1$) における位置と形状の差異 ($i = F, B, P$) と (下) 光誘起相転移過程における構造パラメータ ($\zeta_F, \zeta_P, \zeta_B$) の時間変化。

(2) ヨウ素置換ドナー分子を用いた擬1次元 π -d 系の新しい磁気輸送現象: ドナー分子のヨウ素と陰イオンのハロゲンとの間にヨウ素結合が存在する擬1次元 π -d 系 (DIETSe)₂MX₄ [M = Fe, Ga, X = Cl, Br] を検討した。これらの内、FeCl₄ 塩は常圧下約 12 K でスピンドensity波 (SDW) 転移し、さらに 2.5 K で d 電子スピンの反強磁性 (AF) 転移が起きる。AF 状態では 1.5 T で d 電子スピンのスピフロップ転移が起き、急激に正の磁気抵抗変化が現れた。スピフロップ転移後に磁場をゼロに戻しても抵抗が元のゼロ磁場の値に戻らない、新規なスピフロップメモリー現象が観測された (図 2)。[J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 17452-17455]

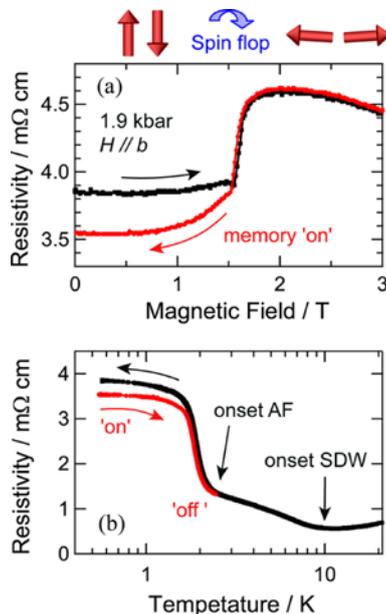
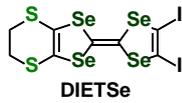
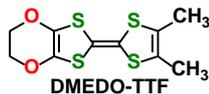


図2: (DIETSe)₂FeX₄の(左)0.6 Kでの磁気抵抗の磁場依存性、および(右)比抵抗の温度依存性。右図ではゼロ磁場冷却後、左図の磁気抵抗実験を行い、その後ゼロ磁場での加温過程の結果を記してある。

(3) (DMEDO-TTF)₂X_F₆ (X = P, As, Sb)の構造相転移: 多重不安定性を持つ(EDO-TTF)₂PF₆の類似物質として(DMEDO-TTF)₂X_F₆ (X = P, As, Sb)を検討した。先行研究によりPF₆塩が130 Kで構造相転移を起す事のみが報告されていたが、本研究により、これらの物質群には高温金属(M_{HT})相、低温金属(M_{LT})相、非磁性絶縁(I)相が存在する事が判った。M_{HT}相でドナー分子は(EDO-TTF)₂PF₆に類似した配列を持ち、分子長軸に沿って投影すると3角格子型に分類される。M_{LT}相では、従来の分子性導体では見られなかった、4角格子型であった(図3)。M_{HT}相からM_{LT}相への転移温度は陰イオンの体



積が大きいほど高くなったが、金属-絶縁体転移温度は陰イオンに依存しなかった。PF₆塩のM_{HT}-M_{LT}相転移については、C-H...F型水素結合が関与するドナーと陰イオンの協同的な変位がこの劇的な構造相転移の鍵であることを明らかにした。本研究では、合成化学的に分子内部自由度を制御する事により、劇的な構造相転移と新規な分子配列を実現した。[J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 13330-13340]

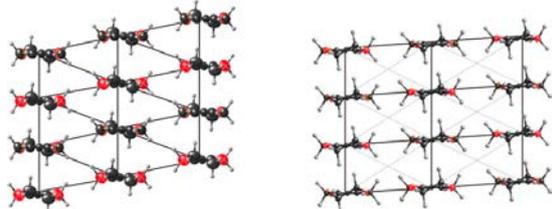
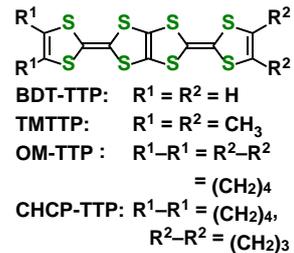


図3: (DMEDO-TTF)₂PF₆中の(左)高温金属(M_{HT})相と(右)低温金属(M_{LT})相におけるドナー分子配列。何れも分子長軸に沿った投影図。

(4) TMTTP および関連分子を用いた分子性導体の開拓: 金属的錯体を与える能力に富むBDT-TTPに置換基を導入し分子間相互作用を抑制する事は、新規超伝導体開拓にとって有望な分子内自由度の利用指針である。本研究では、従来、合成の困難さから報告例のなかった、分子両末端に置換基を持つBDT-TTP誘導体の合成に成功した。



(TMTTP)₂X (X = PF₆, AsF₆, ReO₄)は同型構造で、均一なドナー積層構造を持っていたPF₆, AsF₆塩は約7 Kまで金属的であり、ReO₄塩は126 Kで陰イオン秩序-無秩序転移によると考えられる金属-絶縁体転移を起した。

(OMTTP)₂[Au(CN)₂]_{0.75}については、分子の形状や半導体的挙動から、ドナー分子内の電荷不均化が起きていると考えられる(図4)。

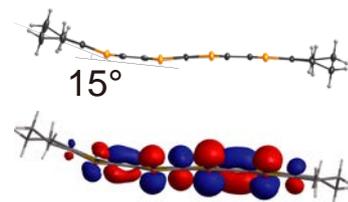


図4: (OMTTP)₂[Au(CN)₂]_{0.75}におけるOMTTP分子構造とHOMO。

CHCP-TTPはClO₄, ReO₄, PF₆とドナー:陰イオンの組成比が3:1で結晶溶媒を含む塩を与えた。ドナー積層カラム中での2量化的度合いが比較的大きく、それぞれ30 K, 25 K, 31 Kまで金属的挙動を示した。

(5) 新規純有機超伝導体(EtDTET)(TCNQ): BDT-TTPの持つ分子内自由度として、末端の

1,3-ジチオール環を π 共役系を持たないアルキル基で置換することが可能である。本研究では一方のジチオール環をふたつのエチル基に置換した EtDTET に着目し、(EtDTET) (TCNQ) を検討した。

結晶中で EtDTET は *b* 軸方向に head-to-tail 型の積層しカラムを形成し、TCNQ は *a* 軸方向に積層していた。両分子の結合長から見積もった電荷はそれぞれ +0.43 (15), -0.53 (13) であった。バンド構造を計算すると、EtDTET は 2 次元的な、TCNQ は 1 次元的な Fermi 面を与えた。それぞれのバンド幅を比較すると、導電性を担っているのは主に EtDTET であると考えられる。

磁化率 (5.0 K で反磁性転移) と電気抵抗 (3.5 K で減少) の測定結果から超伝導転移を確認した。純粋な有機物からなる超伝導体の報告例は極めて少なく、本物質が第 3 の例である。

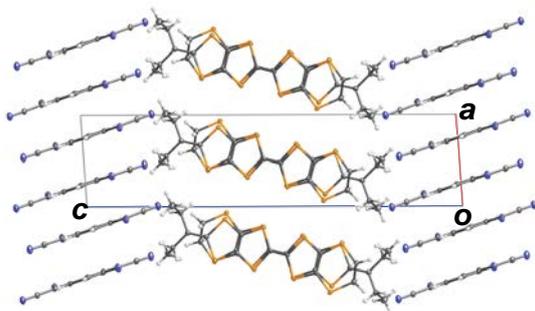
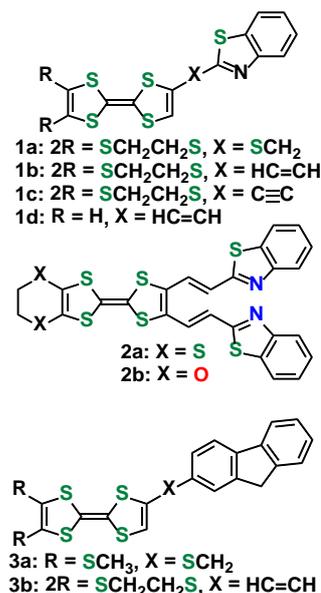


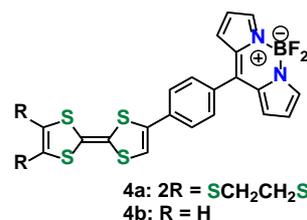
図5: (EtDTET) (TCNQ) の結晶構造 (*b* 軸投影)。

(6) 蛍光性部位を有する TTF 誘導体を用いた光誘起伝導性物質の開拓: 導電性と光機能が融合した新しい機能性を持つ物質の開発を目指し、蛍光性部位を持つ TTF 誘導体を開発した。このような複合分子では蛍光性部位を光励起することによって TTF 部位から蛍光性部位へ光誘起電子移動が起こり、過渡的な電荷分離状態で光伝導性の発現などの機能が期待できる。

蛍光部位として 1,3-ベンゾチアゾール (BTA) (1, 2), フルオレン (3), BODIPY (4) を各種スペーサーを介して TTF 骨格と連結した化合物を合成した。スピコート法により ITO 上



に作製した薄膜試料はいずれの化合物でも正の光電流の生成が観測された。単結晶が得られた化合物については、TTF 部位同士



と蛍光性部位同士が分離積層した構造をとり、TTF 部位による導電性カラムが形成されていることが明らかになった。これらの単結晶について、室温で分子積層方向に沿って電圧を印加しながら白色光を照射したところ、数%~数 10%の電流値の増加が見られ、光電流値の大きさが分子間相互作用の強さに対応する傾向が見られた (図 6)。

さらに 3b と 4b については電解酸化法により陽イオンラジカル塩 (3b)₂Au(CN)₂ および (4b)₂PF₆ を得た。これらの結晶中では TTF 部位同士の重なりによる 1 次元性の強い導電経路が形成されていた。半導体的な導電挙動を示すこれらの塩についても、白色光照射に応じた光電流の発生が観測された。[Physica B 405 (2010) S15-S18, Tetrahedron Lett. 54 (2013) 1251-1255]

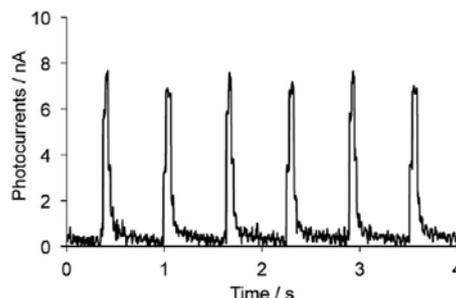


図6: 4a の単結晶試料への白色断続光 (300-600 nm) 照射に伴う *b* 軸方向での光電流変化。

(7) ベンゾチアゾールが置換した TTF 誘導体を用いた磁性遷移金属錯体の開発: BTA 基の配位能を利用し、磁性遷移金属イオンを組み込んだ磁性導電体の開発を目指した。

ドナー分子 1d が M(hfac)₂ (M = Cu, Co, Mn, Ni) へ配位した中性の遷移金属錯体 (1d)₂M(hfac)₂ を作製した。構造解析の結果、いずれの場合も 2 つのドナー部位 M(hfac)₂ を囲んでいた。TTF 部位は導電カラムを形成しておらず、本物質は絶縁体であった。銅躯体について磁気的性質を検討した結果、本錯体中で銅は Cu²⁺ の形でのみ存在しそれらのスピン間には相互作用は見られなかった。

この (1d)₂Cu(hfac)₂ 錯体を電解酸化することにより、陽イオンラジカル塩を得た。(1d)₂Cu(hfac)₂(AsF₆)₂ は、その結晶構造中で TTF 部位同士が強く 2 量化しており、絶縁体であった。一方、ReO₄ 塩は hfac 陰イオンを含んでおらず、Cu 原子に 2 つのドナー分子の窒素原子が直線 2 配位した錯体分子 (1d)₂Cu を

含む $(1d)_2Cu(ReO_4)_2$ であった。磁化率の測定結果を考え合わせると、この錯体の電荷分布は $[(1d)_2]^+Cu^+[(ReO_4)^-]_2$ となった。TTF 部位同士は 2 量化しているが、2 量体間には比較的短い硫黄原子間接触が存在し、室温導電率 $6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ の半導体であった。本物質自体は Cu に局在 d スピンを持たない部分電荷移動塩であるが、今後の磁性導電体開拓の鍵を与える構造を持つ事が判った。[Inorg. Chem. (2013) 印刷中]

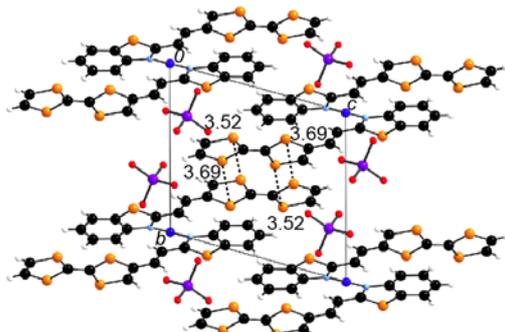


図7: $(1d)_2Cu(ReO_4)_2$ の結晶構造。

(8) 25 π 電子系縮合多環型中性ラジカルの分子内自由度設計と機能開拓: 縮合多環型平面 π 電子系物質であるグラフェンからすべての辺が zigzag 型になるように三角形に切り取ると、フェナレニルやトリアンギュレンと呼ばれる分子が設計できる。これらは閉殻構造が描けない非 Kekulé 型中性分子であり、中性状態では分子骨格全体に非局在化した不対電子を持つラジカルとなる。本研究では、トリアンギュレンに 3 つの酸素原子を置換したトリオキソトリアンギュレン (TOT) 誘導体の新規合成を行い、電子スピンの非局在性に起因する特異かつ多様な電子的・動的機能を実現した。



大気や湿気に対するラジカル種の安定化を図るため、先ず *tert*-ブチル置換体 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の合成を試み、その単離に成功した。この中性ラジカルは、室温・大気中でも取り扱えるほどの高い安定性を持っていた (図 8)。また、3 回対称性の分子構造に由来する縮退したフロンティア分子軌道を有す

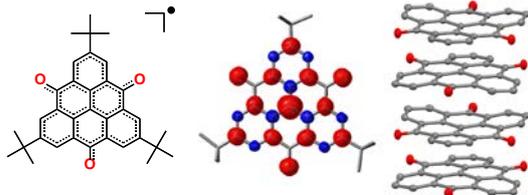


図8: $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の分子構造(左)、電子スピン密度分布(中央)、および、結晶中における一次元カラム構造(右)。

ることから、中性ラジカルからラジカルテトラアニオンに至る 4 段階の酸化還元能を示した。この中性ラジカルを正極活物質に用いた 2 次電池を作成したところ、市販リチウムイオン 2 次電池の約 2 倍程度の容量を有する電池セルの作製に成功した。[Nature Chem. 3 (2011) 197-204, Nature Mater. 10 (2011) 947-951]

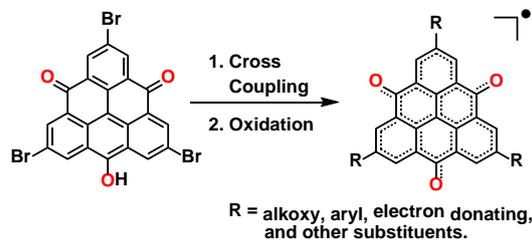


図9: 各種TOTの収束的合成手法

さらに、軌道エネルギー準位や電子スピン構造、ならびに分子間相互作用の多様化を目指し、TOT の化学修飾を行った。化学合成の鍵反応として、 Br_3TOT の合成前駆体を鍵となる中間体として用いて種々の化合物を得る収束的合成手法の開拓に成功した (図 9)。ここで得られた各種の中性ラジカルはいずれも空気中・室温で扱えるほどの高い安定性を有していた。*tert*-ブチル基のような立体的にかさ高い置換基が分子骨格周辺に存在しなくても高い安定性を有していることは、驚くべき基礎的知見である。また、置換基の種類や導入位置が TOT の軌道エネルギーや電子スピン構造の制御に効果的であることも示せた。さらに、TOT の 3 つのカルボニル基の酸素を強い電子吸引力を持つジシアノメチレン基で置換した誘導体の合成にも成功した。この場合、中心骨格と置換基双方が電子授受に関与することにより、電子受容性が向上すると同時に、酸化還元過程がさらに多段階化していた。

また、上述の中性ラジカル $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の結晶中では強い SOMO-SOMO 間の相互作用により、報告者らが π 積層ラジカルポリマーと呼ぶ 1 次元カラム構造が形成されていた。TOT 誘導体が構成する 1 次元カラム内の電子状態を制御し導電性物質を開発することに挑戦した。 Br_3TOT の陰イオンを電解酸化することにより、1 次元カラム中に陰イオン種と中性ラジカル種が共存した混合原子価塩の作製に成功した。半導体ではあったが、室温でカラム方向に約 1 S cm^{-1} の高い導電率が観測された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 110 件)

[1] H. Fujiwara (6 番目), 他 5 名, "Cu^{II} and Cu^I Coordination Complexes Involving Two Tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole Hybrid Ligands and their Radical Cation Salts", Inorg. Chem. [査読有] (2013) 印

- 刷中 [doi: 10.1021/ic4005246]
- [2] Y. Nakano(8 番目), H. Yamochi(12 番目), 他 14 名, "Mapping Molecular Motions Leading to Charge Delocalization with Ultrabright Electrons", *Nature* [査読有] **496** (2013) 343-346 [doi: 10.1038/nature12044]
- [3] Y. Morita(1 番目), 他 2 名, "Cooperation of Hydrogen-Bond and Charge-Transfer Interactions in Molecular Complexes in the Solid State", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* [査読有] **86** (2013) 183-197 [doi: 10.1246/bcsj.20120241]
- [4] H. Fujiwara(3 番目), 他 2 名, "Photocurrent generation based on new tetrathiafulvalene-BODIPY dyads", *Tetrahedron Lett.* [査読有] **54** (2013) 1251-1255 [doi: 10.1016/j.tetlet.2012.12.097]
- [5] M. Maesato(1 番目), T. Shirahata(6 番目), 他 6 名, "Spin-Flop Switching and Memory in a Molecular Conductor", *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **134** (2012) 17452-17455 [doi: 10.1021/ja308471u]
- [6] T. Shirahata(1 番目), Y. Nakano(7 番目), H. Yamochi(8 番目), Y. Misaki(9 番目), 他 6 名, "Structural Transitions from Triangular to Square Molecular Arrangements in the Quasi-One-Dimensional Molecular Conductors (DMEDO-TTF)₂XF₆ (X = P, As, and Sb)", *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **134** (2012) 13330-13340 [doi: 10.1021/ja303435n]
- [7] T. Shirahata(3 番目), Y. Misaki(7 番目), 他 5 名, "Dimeric and Trimeric Tetrathiafulvalenes with Strong Intramolecular Interactions in the Oxidized States", *Org. Lett.* [査読有] **13** (2011) 3122-3125 [doi: 10.1021/ol201025g]
- [8] Y. Morita(1 番目), 他 8 名, "Organic Tailored Batteries Materials Using Stable Open-shell Molecules with Degenerate Frontier Orbitals", *Nature Mater.* [査読有] **10** (2011) 947-951 [doi: 10.1038/NMAT3142]
- [9] Y. Morita(1 番目), 他 3 名, "Synthetic Organic Spin Chemistry for Structurally Well-defined Open-shell Graphene Fragments", *Nature Chem.* [査読有] **3** (2011) 197-204 [doi: 10.1038/nchem.985]
- [10] Y. Nakano(3 番目), H. Yamochi(4 番目), 他 6 名, "Tuning of Multi-instabilities in Organic Alloy, [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆", *Chem. Mater.* [査読有] **22** (2010) 3121-3132 [doi: 10.1021/cm100051b]
- [11] H. Fujiwara(1 番目), 他 4 名,

"Development of Photofunctional Materials Using TTF derivatives Containing a 1,3-Benzothiazole Ring", *Physica B* [査読有] **405** (2010) S15-S18 [doi: 10.1016/j.physb.2009.11.055]

- [12] Y. Misaki, "Tetrathiapentalene-based organic conductors", *Sci. Technol. Adv. Mater.* [査読有] **10** (2009) 024301-1-22 [doi: 10.1088/1468-6996/10/2/024301]

[学会発表] (計 463 件)

[図書] (計 8 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 9 件)

[その他]

ホームページ等

<http://mms.ltm.kyoto-u.ac.jp/index.html>

<http://www.misaki-lab.jp/public.html>

<http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~hfuji/>

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/nakasuji/morita/index.html>

<http://www.mdf.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢持 秀起 (YAMOCHI HIDEKI)

京都大学・低温物質科学研究センター・教授
研究者番号: 20182660

(2) 研究分担者

御崎 洋二 (MISAKI YOHJI)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 90202340

藤原 秀紀 (FUJIWARA HIDEKI)

大阪府立大学・理学系研究科・准教授

研究者番号: 70290898

森田 靖 (MORITA YASUSHI)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号: 70230133

(3) 連携研究者

大塚 晃弘 (OTSUKA AKIHIRO)

京都大学・低温物質科学研究センター・助教
研究者番号: 90233171

前里 光彦 (MAESATO MITSUHIKO)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号: 60324604

中野 義明 (NAKANO YOSHIKI)

京都大学・低温物質科学研究センター・助教
研究者番号: 60402757

白旗 崇 (SHIRAHATA TAKASHI)

愛媛大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 40360565