

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26248003

研究課題名(和文)超原子化合物の創製

研究課題名(英文)Creation of superatomic compounds

研究代表者

佃 達哉 (Tsukuda, Tatsuya)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：90262104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、特定の数の金属原子からなる「超原子」の化合物群の創製を目指して、下記の成果を得た。

1) 貨幣金属原子負イオンやアルミニウムクラスターと有機分子の気相反応によって、新規生成物が得られることを見出した。チオール保護金クラスターではAu₁₄₄(SR)₆₀以下で、正20面体などの構造が発現し、電子構造が離散化することを明らかにした。Au₈Pd(6e)、Au₈(6e)、Au₁₁(8e)、Au₁₁(10e)などの金超原子を化学的に合成し、幾何構造・内部結合の硬さ、光学物性を評価した。2) 立方8面体のAu₁₄₇やAu₁₃が複数連結した超原子分子を合成し、近赤外-赤外域の強い吸収帯の起源を調べた。

研究成果の概要(英文)：This project aims to create new compounds based on “superatoms” composed of a given-number of metal atoms. The main achievements were listed below.

(1) Gas phase reactions of coinage metal atomic anion or aluminum clusters with organic molecules yielded new products. We revealed that the thiolate protected Au clusters smaller than Au₁₄₇(SR)₆₀ exhibited icosahedral structure motif and discrete electronic structures. A variety of Au superatoms, such as Au₈Pd(6e), Au₈(6e), Au₁₁(8e), Au₁₁(10e), have been synthesized and their electronic structures, bond stiffness and optical properties. (2) Superatomic molecules made of cuboctahedral Au₁₃ or Au₁₄₇ units have been synthesized and the origin of the intense photo absorption in the near IR and IR regions were studied.

研究分野：物理化学

キーワード：金属クラスター

1. 研究開始当初の背景

人類が直面する地球規模のエネルギー・環境・資源問題を克服するためには、革新的な機能性物質の開拓が不可欠である。新規の機能性物質の構成単位として、100 個以下程度の金属原子が会合した金属クラスターが注目されている。クラスターは、原子やバルクの状態では見られない特異的な構造を持つことから、元素に対する我々の通念を覆す機能を発現する。我々は、バルクでは触媒活性を示さない金を、直径 1nm 程度のクラスターとすることで空気酸化反応に対して触媒として機能することを見いだした[1]。さらに最近では、金クラスターの触媒作用に対して構成原子数や組成などの構造因子が及ぼす効果を解明しつつある[2]。しかし、金属原子同士の結合には指向性がなく、配位数も広範囲の値を取りうるため、金属クラスターの構成原子数や幾何構造を自在かつ高精度で規整することは技術的に極めて困難である。

一方、魔法数と呼ばれる特定の数の原子からなるクラスターは、閉殻の電子構造と幾何構造をとるために特異的な安定性を示すことが知られている(図1)。原子核との類似性からこれらの魔法数クラスターは「超原子(superatom)」と名付けられ、それらを単位とする物質群の創製の可能性が検討されてきた。アルミニウムについては、レーザー蒸発法による $Al_{13}I_2^-$, $Al_{12}B^+$, $Al_{12}Si$, $Al_{12}P^+$ などの生成や、真空蒸着を使って、配位子で保護された Al_{69} や Al_{77} などの単離が報告されている。しかし、これらは空気中で極めて不安定であり大量合成ができないことから、物質科学の研究対象とはなっていないのが現状である。これに対して、我々は 2005 年にチオラート(RS) 保護金クラスターの精密合成法を確立し、世界で初めて $Au_{25}(SR)_{18}$, $Au_{38}(SR)_{24}$, $Au_{144}(SR)_{60}$ などの単離と同定に成功し[3]、金属クラスターの物質科学研究にブレークスルーをもたらした。最小の $Au_{25}(SR)_{18}$ については、二十面体構造の Au_{13} コアをもつことが単結晶構造解析によって明らかになり、さらに Au_{13} コアが閉殻電子構造をもつことが理論計算によって示された(図1)。これらの結果は、配位子で保護することで超原子をコアとする物質群を合成できることを示唆している。

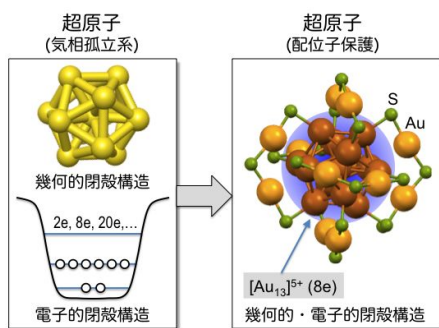


図1. 超原子：孤立系から配位子保護系へ。

2 つの超原子 $Au_{13}(8e)$ からなる超原子分子については、結合様式の異なる 3 種類の双二十面体構造が知られている(図2)。さらに、 Au_{13} および Au_{23} の中心原子のみを Pd, Ag, Cu で選択的に置換した例が報告されている。さらに高次の会合体について、結合様式と光学特性や電気伝導性との関係が理論的に予想されている。これらの研究成果は、有機配位子で安定化することで、原子の種類と数が規定された超原子や超原子分子を構築できる可能性を示唆しているが、系統的な研究はなされていない。

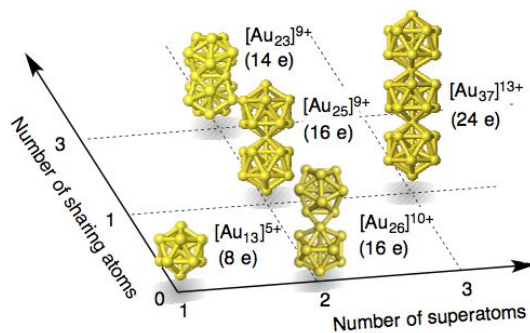


図2. 金の超原子と超原子分子。

2. 研究の目的

本研究ではまず、特定の数の原子の会合体が電子的・幾何的に閉殻構造をとることで安定化された「超原子」やそれらが会合した「超原子分子」を、有機配位子によって修飾した状態で化学的に合成する手法の確立を目指す。特に、超原子を構成する原子数と組成に加えて、超原子の結合様式や結合数を制御することで新規かつ多様な物質群(「超原子化合物」)の創製を目指す。次に、それらの幾何・電子構造と基本的な物性との相関を明らかにすることで、超原子を単位とする新しい次元の物質科学を切り開く。本研究の成果は、周期表に対して構成原子数・組成という新たな軸を加える(周期表の3次元化)ものであり、化学分野に対してメンデレーフ以来の革新的な概念を与えることが期待される。

3. 研究の方法

本研究では、貨幣金属(金・銀・銅)やアルミニウムを主な対象として、以下の課題に取り組む。

(1) 新規超原子の構造・安定性の予測と解明

自作の現有装置を利用して、新しい超原子の候補の探索、空気中での安定性、小分子との反応性をあらかじめ調査する。まず、レーザー蒸発などによって金属クラスターを真空中に孤立した状態で生成し、安定組成を質量分析法で探索する[3]。得られた魔法数・魔法組成クラスターに対して光電子分光法や理論計算を併用することで構造や安定性の起源を明らかにする。併せて、空気中での安定性に対する知見を得るために、酸素などの小分子との反応性についても、高压反応セル中を利用して調査する。

(2) 新規超原子の精密合成と構造評価

上記で得られた情報を念頭に、新しい超原子を、表面を有機配位子で保護することで安定化合物として合成する。合成法としては、配位子の共存下で金属イオンを還元する一般的な方法に加えて、配位子交換法、化学的なエッチング、熱処理などによって化学的・熱力学的に安定な超原子へと変換する。最終的にはクロマトグラフィーや再結晶法によって、化学的に単一な超原子を単離する。単離された超原子の組成を質量分析法によって決定し、幾何構造を単結晶 X 線構造解析によって調べる。単結晶が得られない場合には、大型放射光施設 SPring-8 で微結晶や粉末試料を対象とした高分解能 XRD や EXAFS 解析を駆使して幾何構造を明らかにする。

非希ガスの超電子配置の実現

金クラスターに異種元素をドーブする、あるいは金コアの構造の対称性を低下させることで、非希ガスの電子配置の超原子を創生する。

表面修飾

チオールやホスフィン以外に末端アルキンなどの多様な有機配位子を保護剤として用いて界面の化学状態を制御することで、超原子の電子構造の制御を目指す。また、キラルな骨格をもつ配位子を用いて、光学活性な超原子の合成を試みる。

触媒への応用

配位子保護超原子を担体上で焼成することで、表面修飾状態が制御された触媒を創製し、機能と構造の相関を明らかにする。

(3) 超原子分子の精密合成と構造評価

準安定状態のナノ構造体をエッチングによってトップダウン的に削り込むか、原子をボトムアップ的に凝集させることで、超原子分子の精密合成に取り組む。後者では、オレイルアミンやチオラートなどのソフトな鑄型中で安定化された金(I)ポリマーをゆっくり還元することで、異方的な金構造体の合成に取り組む。

(4) 超原子化合物の物性評価・機能探索

得られた超原子や超原子分子の基礎物性や新しい機能を探る。超原子については、光学的な機能を探るとともに、サイズや有機修飾による変調の可能性を検討する。超原子分子については、対応する超原子との比較を通して、結合様式と物性・機能変調の相関を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 新規超原子の構造・安定性の予測と解明

気相に孤立した Al_{13}^- は、正 20 面体構造をもち閉殻電子構造を持つことから、代表的な安定超原子として知られている。PVP のモノマーであるエチルピロリドン (EP) の Al_{13} への逐次的な吸着構造を理論計算によって検討した。その結果、EP がカルボニル基を介して配位することによって Al_{13} を安定化することがわかった[論文 10](図 3)。この結果は、

PVP で保護することで Al_{13}^- 超原子を合成できる可能性を示唆している。また、魔法数クラスター Al_{23}^- が面共有の双 20 面体構造を持つ可能性を理論計算によって見出し、原子価結合法に基づいてその結合様式を提案した[論文 14](図 3)。

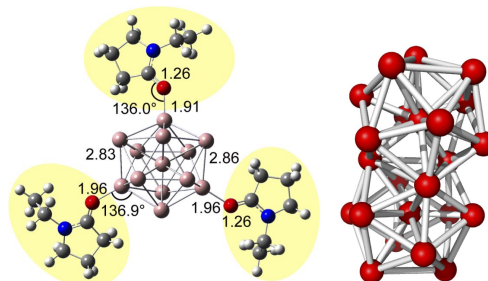


図 3. $Al_{13}(EP)_3$ (左) および Al_{23}^- (右) の構造。

最も単純な超原子に対応する貨幣金属原子負イオンが、炭素-ハロゲン結合を活性化できることを見出した。レーザー蒸発法により生成した Au^- を高圧ヘリウムキャリアガス中で CH_3I と反応させたところ、付加体 $AuCH_3I$ が検出された。この電子束縛エネルギーを光電子分光法による実測値と、密度汎関数 (DFT) 法計算による計算値と比較することで、酸化的付加生成物 $[I-Au-CH_3]^-$ が生成していることを明らかにした[論文 5](図 4)。また、 Ag^- や Cu^- でも同様の構造体の生成が確認された[論文 1]。さらに、反応経路自動探索プログラムを用いて反応経路を探索したところ、 Au^- による CH_3I への求核置換攻撃と脱離した I^- の回り込みによって進行することを明らかにした(図 4)。

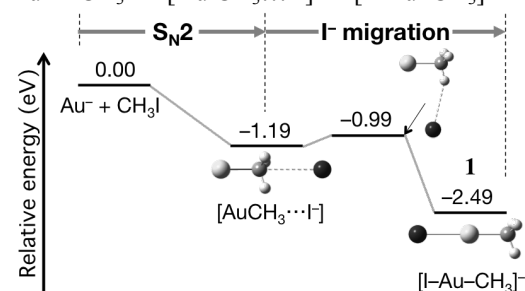
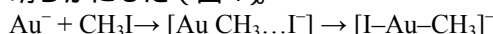


図 4. $[I-Au-CH_3]^-$ の生成経路。

(2) 新規超原子の精密合成と構造評価

逆相 HPLC を用いることで、 n -ドデカンチオラート保護金クラスター $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ ($n, m = (38, 24), (104, 45), (130, 50), (144, 60), (187, 68), (\sim 226, \sim 76), (\sim 253, \sim 90), (329, 84), (\sim 356, \sim 112), (\sim 520, \sim 130)$) の単離に成功した(図 5)。それらの吸収スペクトル、及び PXRD パターンから Au_{187} と Au_{144} の間を境として、金属的な電子構造が分子的な電子構造へと転移するとともに、最密充填構造から正 20 面体や 10 面体など 5 回対称性をもつ構造へと転移することが明らかになった[論文 11]。

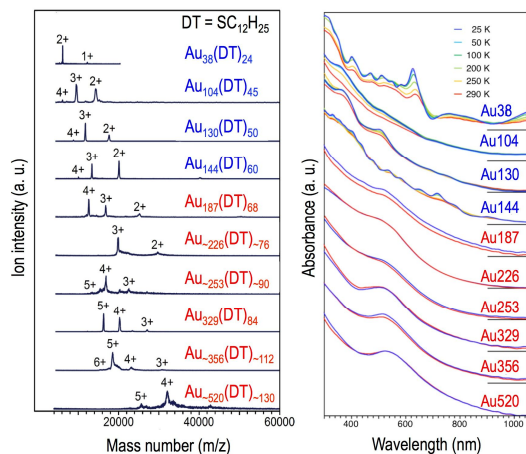


図5. チオラート保護金クラスター $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ の安定組成(左)とその吸収スペクトル(右).

$Au_{25}(SR)_{18}$, $Au_{38}(SR)_{24}$, $Au_{144}(SR)_{60}$ の X 線吸収スペクトルを、SPring-8 (兵庫県播磨) において 8 - 300 K の範囲で測定した。得られた X 線吸収スペクトルを解析し、金原子に隣接した原子の種類・数・距離(結合長)、および各結合の硬さの指標となる熱振動因子を求めた。その結果、表面の金 - 硫黄結合が、 Au_{13} 核の金 - 金結合よりも硬いことがわかった[論文 6] (図 6)。また、 Au_{13} 核の法線方向に分布した金 - 金結合はバルクの金での金 - 金結合よりも長くかつ柔らかく、一方動径方向に分布した結合は短く硬いことがわかった。さらに、堅い金 - 金結合は Au_{13} 核の動径方向だけでなく法線方向にも一部分布しており、これが表面の金 - 硫黄結合と剛直な環状構造を形成していることを見出した(図 6)。チオラート保護金クラスターの特異的な安定性は、この剛直な環状構造の形成によるものと考えられる。

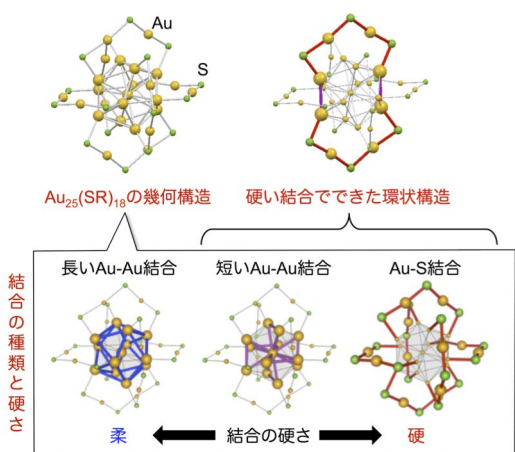


図6. $Au_{25}(SR)_{18}$ の幾何構造(左上)とその内部の結合の種類と強さの序列(下段)。 Au_{13} 核の表面上の短いAu-Au結合とAu-S結合をつないでできる剛直な環状構造(右上)が、 $Au_{25}(SR)_{18}$ の構造のなかに埋もれていることがわかる。Rの部分は簡略化のため省略している。

$Au_{68}(SR)_{32}$ を対象として、低ドーズ収差補正電子顕微鏡法によって原子分解能で構造

を決定できることを示した[論文 15]。単結晶 X 線回折法にかわる汎用的な精密構造解析法につながる可能性がある。

非希ガスの超電子配置の実現

形状や原子配列を変えたり、異種原子をドーピングしたりすることで、新しい超原子を合成し、単結晶 X 線回折法や極低温での EXAFS 解析によって構造を決定した[論文 2, 4, 7, 16]。王冠構造の $Pd@Au_8$ (図 7 左)、 Au_9 、扁平円板構造の Au_8 では、3 つの 1P 軌道のうち圧縮方向の $1P_z$ 軌道が不安定化され、6 電子で $(1S)^2(1P)^4$ という閉殻構造をとる。一方、正 20 面体型 Au_{13} の中心が Pd で置換された $Pd@Au_{12}$ (図 7 中央) では、Pd が s 電子を持たないことから $(1S)^2(1P)^4$ の電子配置をとる。また、10 電子系の Au_{11} 超原子の合成・単離に初めて成功した(図 7 右)。

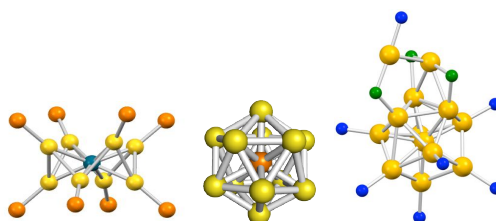


図7. $Pd@Au_8$ (左), $Pd@Au_{12}$ (中央), Au_{11} (右)。

表面修飾

軸不斉をもつジホスフィン配位子 DIOP および BINAP (構造は図 8 参照) を使って、キラルな $Au_{11}(8e)$ と $Au_8(6e)$ 超原子を合成し、その鏡像異性体の幾何構造を単結晶 X 線構造解析によって初めて決定した[論文 6]。鏡像異性体の金コアの構造を重ね合わせてみると、ともにキラルな構造をもつこと、および Au_{11} の方が Au_8 よりも構造変形の程度が大きいことがわかる(図 8)。これらの金超原子は可視～紫外光に対して円 2 色性を示すが、興味深いことにキラリティーの小さい Au_8 のほうが Au_{11} よりも 1 桁近く大きな円 2 色性を示した。この円 2 色性の増強は、BINAP のピナフル基の π 電子系が超原子に近接していることによるものと推察した。この結果は、超原子自体の構造変形に加えて、表面の配位子の構造を設計することで、さらに新しい光応答性を付与できる可能性を示している。

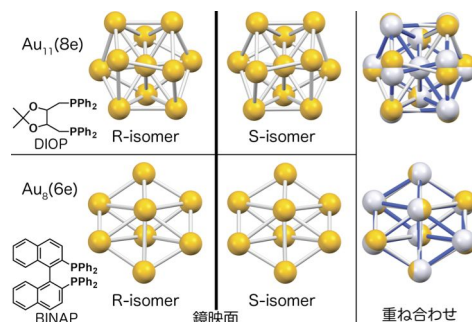


図8. キラルな超原子の例. DIOP 保護 Au_{11} (上)と BINAP 保護 Au_8 (下)。

触媒への応用

配位子で保護された金や銀のクラスター

を担体上で焼成することで、サイズや表面被覆率が規定された炭素担持触媒を合成した。 Au_{25} 上にチオラートを一部残すことでベンジルアルコールの部分酸化選択性が向上し[論文 19]、 Ag_{44} ではアンモニウムボランから 1 当量の水素が発生する[論文 12]ことを見出した。

(3) 超原子分子の精密合成と構造評価

チオール存在下で金イオンをゆっくり還元することで、緑色をした金クラスターを得た。粉末 X 線回折によって構造を解析したところ、立方八面体の金 13 量体が(100)面を共有して 5 つ連結した異方的な構造をもつことがわかった[論文 13] (図 9)。この極細金ナノロッド (太さ 0.8 nm、長さ 2.4 nm) は、赤外領域に強い吸収帯をもつなど特異的な光学特性を示した(図 9)。

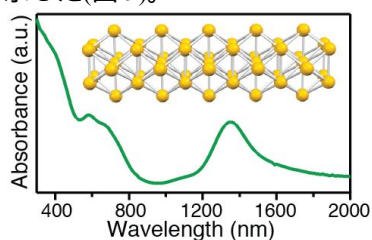


図 9. 立方八面体 5 量体の推定構造と吸収スペクトル。

また、太さが 1.6 nm の極細の金ナノロッド・ワイヤーの長さを 20 nm ~ サブ μm の範囲で制御することにも成功した[論文 18] (図 10)。この極細ナノロッド・ワイヤーでは、長さに応じて赤外領域に長軸方向のプラズモン共鳴による強い吸収帯が観測された(図 10)。さらに高分解能透過型電子顕微鏡観察によって Au_{147} 相当の立方 8 面体構造が双晶を介して連結した重合体に相当する構造をもつことがわかった[論文 3]。保護剤を除去することによって自発的に長さが短くなるレイリー不安定性[論文 9]の原因もこの構造に由来するものと考えられる。

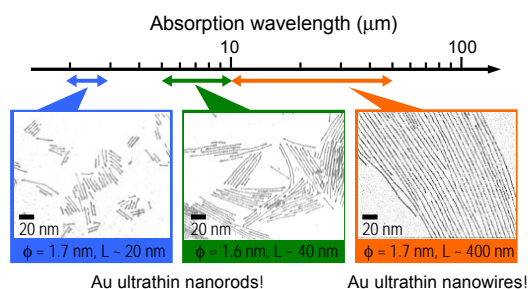


図 10. 極細金ナノロッド・ワイヤーの長さとお吸収波長。

引用文献

- H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374–9375 (2005).
 S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Acc. Chem. Res.* **47**, 816–824 (2014).
 Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261–5270 (2005).

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 43 件) 以下すべて査読有
 “Formation of Grignard reagent-like complex $[\text{CH}_3\text{MI}]^-$ via oxidative addition of CH_3I on coinage metal anion M^- ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) in the gas phase” S. Muramatsu, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Chem. Lett.* **46**, 676–679 (2017). DOI:10.1246/cl.170108
 “A gold superatom with 10 electrons in $\text{Au}_{13}(\text{PPh}_3)_8(p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_3$ ” S. Takano, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *APL Mater.* **5**, 053402 (2017). DOI: 10.1063/1.4976018
 “Structural model of ultrathin gold nanorods based on high-resolution transmission electron microscopy: twinned 1D oligomers of cuboctahedrons” R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **121**, 10942–10947 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12198
 “Amplification of optical activity of gold clusters by the proximity of BINAP” S. Takano, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4509–4513 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b02294
 “Oxidative addition of CH_3I to Au^- in the gas phase” S. Muramatsu, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. A* **120**, 957–963 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b10168
 “Hierarchy of bond stiffnesses within icosahedral-based gold clusters protected by thiolates” S. Yamazoe (7 人中 1 番目), T. Tsukuda (7 人中 7 番目) 他, *Nat. Commun.* **7**, 10414 (2016). DOI: 10.1038/ncomms10414
 “Selective and high-yield synthesis of oblate superatom $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ ” S. Matsuo, S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *ChemElectroChem* **3**, 1206–1211 (2016). DOI: 10.1002/celec.201600115
 “The electrooxidation-induced structural changes of gold di-superatomic molecules: Au_{23} vs. Au_{25} ” S. Matsuo, S. Yamazoe, J.-Q. Goh, J. Akola, T. Tsukuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4822–4827 (2016). DOI: 10.1039/C5CP06969F
 “Rayleigh instability and surfactant-mediated stabilization of ultrathin gold nanorods” R. Takahata, S. Yamazoe, C. Warakulwit, J. Limtrakul, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **120**, 17006–17010 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03113
 “Density functional theory study on

stabilization of Al₁₃ superatom by PVP” T. Watanabe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10904–10909 (2015). DOI: 10.1021/jp5107718

“A critical size for emergence of nonbulk electronic and geometric structures in dodecanethiolate-protected Au clusters” Y. Negishi, S. Yamazoe (9人中7番目), T. Tsukuda (9人中8番目), H. Häkkinen 他, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1206–1212 (2015). DOI: 10.1021/ja5109968

“Synthesis and catalytic application of Ag₄₄ clusters supported on mesoporous carbon” M. Urushizaki, H. Kitazawa, S. Takano, R. Takahata, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **119**, 27483–27488 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08903

“Slow-reduction synthesis of a thiolate-protected one-dimensional gold cluster showing an intense near-infrared absorption” S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7027–7030 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b03251

“A face-sharing bi-icosahedral model for Al₂₃” K. Koyasu, T. Tsukuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 21717–21720 (2014). DOI: 10.1039/C4CP03199G

“Electron microscopy of gold nanoparticles at atomic resolution” M. Azubel, T. Tsukuda (11人中8番目), R. D. Kornberg 他, *Science* **345**, 909–912 (2014). DOI: 10.1126/science.1251959

“Preferential location of coinage metal dopants (M = Ag or Cu) in [Au_{25-x}M_x(SC₂H₄Ph)₁₈]⁻ (x~1) as determined by extended X-ray absorption fine structure and density functional theory calculations” S. Yamazoe, W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **118**, 25284–25290 (2014). DOI: 10.1021/jp5085372

“Au₂₅ clusters containing unoxidized tellurolates in the ligand shell” S. Yamazoe (7人中2番目), T. Tsukuda (7人中6番目), Y. Negishi 他, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2071–2076 (2014). DOI: 10.1021/jz500901f

“Surface plasmon resonance in gold ultrathin nanorods and nanowires” R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8489–8491 (2014). DOI: 10.1021/ja503558c

“Thiolate-mediated selectivity control in aerobic alcohol oxidation by porous carbon-supported Au₂₅ clusters” S. Yamazoe (7人中2番目), T. Tsukuda (7

人中7番目)他, *ACS Catal.* **4**, 3696–3700 (2014). DOI: 10.1021/cs501010x

[学会発表](計36件)

T. Tsukuda, “Gold superatoms and superatomic molecules protected by ligands” International Symposium Research Unit 1282, 2017/2/22–24, Berlin (Germany).

佃達哉「化学修飾された超原子と超原子分子」第10回分子科学討論会, 2016/9/13–15, 神戸ファッションマート(兵庫県神戸市).

T. Tsukuda, “Ligand-protected gold superatoms and superatomic molecules” International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters XVIII (ISSPIC XVIII), 2016/8/14–19, Jyväskylä (Finland).

T. Tsukuda, “Ligand-protected gold superatoms and superatomic molecules” 251th ACS National Meeting & Exposition, Nanometals: Synthesis, Structure, Property & Application, 2016/3/13–17, San Diego (USA).

[図書](計3件)

“Protected Metal Clusters; From fundamentals to applications”, eds. T. Tsukuda and H. Häkkinen (Elsevier, 2015), 総ページ356.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

佃 達哉 (TSUKUDA, Tatsuya)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号: 90262104

(3)連携研究者

小安 喜一郎 (KOYASU, Kiichirou)
東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号: 20508593

(3)連携研究者

山添 誠司 (YAMAZOE, Seiji)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号: 40510243

(4)研究協力者

高野 慎二郎 (TAKANO, Shinjiro)
東京大学・大学院理学系研究科・博士研究員
研究者番号: 40783957