

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18973

研究課題名(和文)第2配位圏にルイス酸点を有する錯体触媒の開発と光触媒的CO<sub>2</sub>還元への応用研究課題名(英文)Development of metal complexes as catalysts having Lewis acids in the second coordination sphere and application of those to photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction

研究代表者

小島 隆彦(Kojima, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文):第2配位圏にルイス酸を導入するため、2つのピリジンペンダントを導入した第一周期遷移金属(MnII, FeII, CoII, NiII)錯体を合成した。それらの錯体は、溶液中で酢酸亜鉛(II)をルイス酸として受容し、1:1錯体を形成した。それらの2核錯体を触媒として用いて、電子源及び光増感剤としての[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>存在下、CO<sub>2</sub>の光触媒的還元による高選択的CO生成を達成した。また、2,2'-ビピリジンベンゼン環の1,3,5位に導入した配位子を有するルテニウム錯体を合成し、その錯体を自己光増感型光触媒とする高効率・高選択的CO<sub>2</sub>還元によるCO生成反応を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同じ配位子を有する汎用性の高い第一周期遷移金属錯体について、光触媒的CO<sub>2</sub>還元反応に関する系統的検討を行った例はなく、それぞれの金属イオンの反応特性に関する知見が得られた。また、耐久性の高い自己光増感型CO<sub>2</sub>還元触媒を開発し、これまでにない高効率かつ高選択的なCO生成を達成した。これらの成果は、今後の光触媒的CO<sub>2</sub>還元反応の開発に関する有用な指針を提供する点で学術的意義があると考えている。一方、本研究の成果は、SDGsに関連して環境・エネルギー問題の解決が求められる中で、光エネルギーを用いたCO<sub>2</sub>削減及びその資源化は、今後の持続可能社会構築にむけた取り組みとして社会的意義があると考えている。

研究成果の概要(英文):We synthesized first-row transition metal (MnII, FeII, CoII, NiII) complexes with two pyridine pendants to introduce a Lewis acid into the second coordination sphere. Those complexes reacted with zinc(II) acetate as Lewis acid to form 1:1 complexes. Using these binuclear complexes as catalysts, highly selective CO production was achieved by photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in the presence of an electron donor and [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> as a photosensitizer. In addition, we synthesized a ruthenium complex having a ligand with three 2,2'-bipyridine moieties at the 1,3,5 positions of the benzene ring, and used the complex as a self-photosensitizing photocatalyst to gain high efficiency and high selectivity in CO<sub>2</sub> reduction to produce CO.

研究分野：錯体化学

キーワード：光触媒的CO<sub>2</sub>還元 金属錯体 ルイス酸 第2配位圏 自己光増感作用

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の大量消費に起因する地球温暖化や環境汚染などの環境・エネルギー問題の解決は、持続可能社会の確立に向けた喫緊の課題である。その取り組みの中で、空気中に拡散している二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の資源化による削減は、極めて重要な位置を占めている。金属錯体による CO<sub>2</sub> の光触媒的還元反応は現在盛んに研究されているが、1 atm の CO<sub>2</sub> 雰囲気下での反応や還元剤に対する生成物の収率が低い反応が殆どである。空気中に分散された CO<sub>2</sub> を CO として資源化する場合、高効率な触媒への電子注入と CO<sub>2</sub> が配位した中間体を安定化することにより、低濃度の CO<sub>2</sub> を効率よく捕捉し、後続の脱酸素を円滑に行う仕組みが必要となる。

このような要請の下、我々は、天然に存在する CO<sub>2</sub> を CO に変換する金属酵素、一酸化炭素脱水素酵素(CODH)の活性中心において、直接 CO<sub>2</sub> と反応する Ni 中心の構造 (図 1; J. H. Jeoung, H. Dobbek, *Science* **2007**, *318*, 1461) に着想を得て、N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 型 4 座配位子(bpct; L1)を有する Ni 錯体を合成し、それを触媒として用いた光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元による CO の高効率・高選択的生成に成功した(*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6538)。さらに、CODH の Ni 中心近傍の Fe(II)イオンが Ni(II)中心に配位した CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>配位子の酸素とルイス酸として相互作用することに着目した(図 1)。さらに、その Ni(II)錯体触媒の第 2 配位圏にルイス酸を導入することにより、光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元をさらに高効率かつ高選択的に進行させることに成功した(*J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20309)。

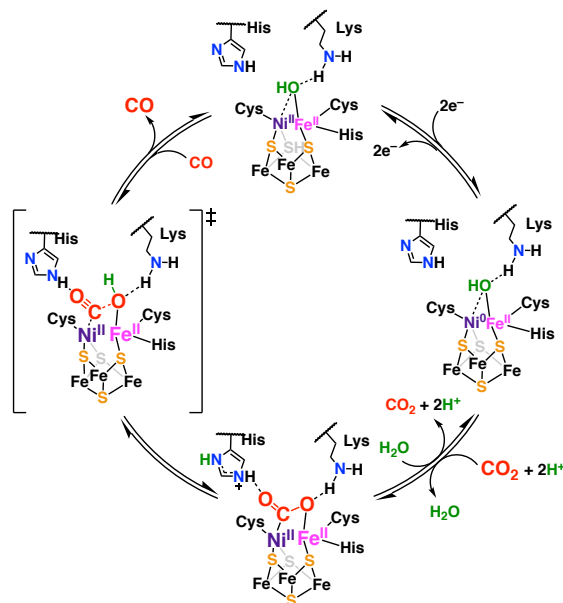


図 1. CODH による CO<sub>2</sub> 還元の推定反応機構。

### 2. 研究の目的

本研究では、可視光照射による低濃度の CO<sub>2</sub> の高効率・高選択的な CO への還元を可能とするため、第 2 配位圏にルイス酸点を有する第一周期遷移金属錯体触媒の開発とその金属イオンが光 CO<sub>2</sub> 還元反応に及ぼす影響を明らかにすること

(図 2)、及び分解生成物が触媒になってしまう [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>を必要としない、耐久性の高い自己光増感型錯体触媒の開発、そしてそれらを用いた触媒系の開発を目的とする。

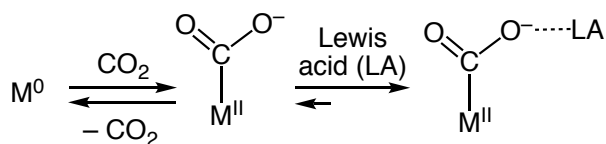


図 2. ルイス酸(LA)の相互作用による金属-CO<sub>2</sub> 錯体の安定化と CO<sub>2</sub> 分子の活性化。

### 3. 研究の方法

(1) 第 2 配位圏にルイス酸を導入した第一周期遷移金属錯体を触媒とする CO<sub>2</sub> の光還元反応

図 3 に示すように、N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 型 4 座配位子の 2 つのピリジン環の 5 位に 2-ピリジルメチル基を導入した配位子を有する各種第一周期遷移金属錯体を合成し、光増感剤である [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>、および犠牲還元剤である BIH (= 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]-imidazole) を含む DMA (= N,N-dimethylacetamide)/ H<sub>2</sub>O (9 : 1, v/v) 混合溶液に、CO<sub>2</sub> 雰囲気下で LED 光(中心波長: 450 nm)を照射し、それぞれの CO<sub>2</sub> 還元触媒活性の評価を行った。

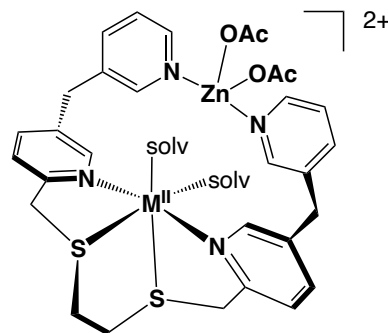


図 3. ピリジンペンダントを有する錯体触媒 [M<sup>II</sup>(L2)(solv)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M<sup>II</sup> = Mn<sup>II</sup> (1), Fe<sup>II</sup> (2), Co<sup>II</sup> (3), Ni<sup>II</sup> (4)) の構造模式図。

(2) 自己光増感型単核ルテニウム錯体触媒による光触媒的 CO<sub>2</sub>還元による CO 生成反応  
 既報に従って配位子 **5** を合成し、配位子 **5** と [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] をエタノール中で反応させ、配位子 **5** を持つ単核錯体 **6** を合成した(S. E. Stitzel and co-workers, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4368)。

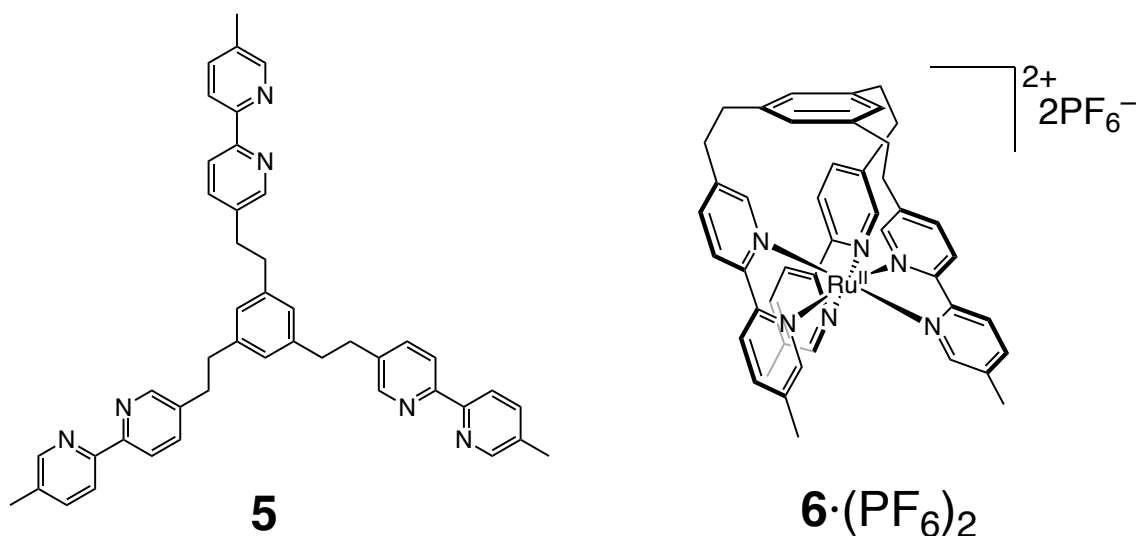


図 4. 本研究で用いた 2,2'-ビピリジン誘導体(bpy<sub>3</sub>Bz; **5**)、それを配位子とする Ru(II)単核錯体([Ru(bpy<sub>3</sub>Bz)]<sup>2+</sup>; **6**)。

#### 4. 研究成果

(1) 第 2 配位圏にルイス酸を導入した第一周期遷移金属錯体を触媒とする CO<sub>2</sub> の光還元反応

反応溶液中に光増感剤として加えた [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> の濃度を低く抑えた条件では、図 3 に示す錯体 **1-4** では、光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応において、中心金属によってピリジンペンダントを導入したことの触媒活性への影響が異なった。Ni<sup>II</sup>錯体および Mn<sup>II</sup>錯体では、ピリジンペンダントの有無にかかわらず、高効率・高選択的に CO が生成したが、Co<sup>II</sup>錯体では、ピリジンペンダントを導入したことにより、生成物選択性が H<sub>2</sub> 優位から CO 優位となり、Fe<sup>II</sup>錯体では選択性が CO 優位から H<sub>2</sub> 優位へと変化した。これらの結果から、光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応における各錯体に関する第二配位圏の効果の差異が明らかになった。

次に図 3 に示す錯体 **1-4** を触媒に用いて、光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応における Zn<sup>2+</sup>イオンの添加効果を検討した。その結果、いずれの錯体においても、酢酸亜鉛(II)を添加することで、CO 生成量が増加し、光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応における酢酸亜鉛(II)の添加効果が認められた。錯体ごとに CO 生成量を比較すると、Co 錯体 **3** を触媒として用いた場合、酢酸亜鉛(II)添加前後で CO の生成量が、4.23 μmol から 10.3 μmol へと 2.4 倍に向上した。この増加率は、4 種類の 3d 遷移金属錯体のうちで最も高く、次いで Fe 錯体 **2** の 2 倍、Mn 錯体 **1** の 1.75 倍、Ni 錯体 **4** の 1.3 倍という結果となった(Figure 2)。さらに低濃度の錯体 **1**、**2** および **3** を触媒として用いた場合でも、光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応が高効率に進行した。4 時間の光照射を行った際の触媒回転数(TON)はそれぞれ、875、331 および 351 となり、CO の選択性は、それぞれ 95%、75% および 99% となった。いずれの錯体を触媒に用いた場合でも、高効率・高選択的な CO<sub>2</sub>還元に対する光触媒系として作用することが示された。さらに、Xe ランプ(中心波長: 450 nm)を用いて決定した、錯体 **1**、**2** および **3** を用いた CO 生成の量子収率は、それぞれ 1.95%、0.78% および 1.00% となった。

これらの結果は、光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応において、ピリジンペンダントとルイス酸を存在させることで、反応を高効率に進行させられることを示唆し、光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応におけるルイス酸の添加効果が確かめられた。さらに、遍在する 3d 遷移金属錯体において、同一配位子を有する複数種の金属錯体を用いた、高選択的に CO を生成する光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応系の構築に成功した。

(2) 自己光増感型単核ルテニウム錯体触媒 **6** による光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元による CO 生成反応  
BIH を還元剤として CO<sub>2</sub> 還元反応を行ったところ、光増感剤を必要とせず、高い量子収率 (22.5%) で CO のみが選択的に生成することを見いだした。この場合、1 つの bpy 部位が解離して反応点が形成され、CO<sub>2</sub> 還元が進行すると考えられる。また、反応終了後の <sup>1</sup>H NMR スペクトルから、錯体 **6** は全く分解せず、極めて耐久性の高い自己光増感型 CO<sub>2</sub> 還元触媒として機能することが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishizuka Tomoya, Sugimoto Hideki, Itoh Shinobu, Kojima Takahiko	4. 巻 466
2. 論文標題 Recent progress in oxidation chemistry of high-valent ruthenium-oxo and osmium-oxo complexes and related species	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214536 ~ 214536
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214536	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ishizuka Tomoya, Grover Nitika, Kingsbury Christopher J., Kotani Hiroaki, Senge Mathias O., Kojima Takahiko	4. 巻 51
2. 論文標題 Nonplanar porphyrins: synthesis, properties, and unique functionalities	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 7560 ~ 7630
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CS00391K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujisaki Hiroto, Okamura Masaya, Hikichi Shiro, Kojima Takahiko	4. 巻 59
2. 論文標題 Selective alkane hydroxylation and alkene epoxidation using $H_2O_2$ and $Fe(iii)$ catalysts electrostatically attached to a fluorinated surface	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3265 ~ 3268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC06998A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 80
2. 論文標題 Recent Development of $\beta$ -Expanded Porphyrin Derivatives by Peripheral Ring Fusion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 583 ~ 594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaisi.80.583	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishizuka Tomoya, Saegusa Yuta, Kojima Takahiko	4. 巻 25
2. 論文標題 Syntheses and characteristics of push-pull derivatives for quadruply fused porphyrins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 1039 ~ 1047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621500942	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Araki Haruka, Hagiwara Shota, Shinomiya Ryosuke, Momotake Atsuya, Kotani Hiroaki, Kojima Takahiko, Ochiai Takuro, Shimada Naohiko, Maruyama Atsushi, Yamamoto Yasuhiko	4. 巻 9
2. 論文標題 A cationic copolymer as a cocatalyst for a peroxidase-mimicking heme-DNAzyme	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Biomaterials Science	6. 最初と最後の頁 6142 ~ 6152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1BM00949D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小島隆彦、小谷弘明	4. 巻 52
2. 論文標題 ニッケル錯体を触媒とする光触媒的CO2還元反応の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 54 ~ 59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catalytic and Photocatalytic Functionality of Diprotonated Porphyrins
3. 学会等名 241st ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic Energy Conversion Using Metal Complexes and Porphyrins
3. 学会等名 J-FAST kick-off meeting (Japanese - French laboratory for Semiconductor physics and Technology) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Highly efficient photocatalytic H <sub>2</sub> evolution using a deprotonated porphyrins as a NIR photosensitizer
3. 学会等名 ICPP-12 (Twelfth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 機能性融合物質の開発とその環境・エネルギー問題の解決に向けた応用
3. 学会等名 第6回TIAかけはし成果報告会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Ruthenium-Oxygen Species in Oxidation Reactions: Characteristics and Mechanistic Insights
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8 Taipei, Taiwan) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroto Fujisaki, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Highly selective oxidation by molecular iron catalysis with hydrophobic pockets in aqueous media
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 下村隼生、Shin ; Bongki、小島隆彦
2. 発表標題 酸素を末端酸化剤とするガス状アルカンの光触媒的酸化反応
3. 学会等名 第55回酸化反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤崎寛人、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 疏水場を有する鉄N H C触媒を用いた水溶液中における疎水性有機基質の高選択的二電子酸化反応
3. 学会等名 第55回酸化反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic CO <sub>2</sub> reduction and H <sub>2</sub> production using metal complexes
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu, Sabah, Malaysia (ICPAC 2022 KOTA KINAVALU) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Metal-Promoted Reactions Based on Proton-Coupled Electron Transfer: Bioinorganic Relevance to Enzymatic Redox Reaction
3. 学会等名 10th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC 10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 疎水性第2配位圏を有する鉄錯体による触媒的メタン酸化反応
3. 学会等名 CREST「革新的触媒」領域 公開成果報告会 『メタン利用革新触媒創生への挑戦から生まれたもの』
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 魏蓮玉、田中翔悟、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 基質捕捉部位を有するポルフィリンを配位子とする鉄(IV)-オキソ錯体による基質酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福田明日香、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 分子内にカルボキシキャップを有するドデカフェニルポルフィリン誘導体の合成とカルボキシ基を有する電子ドナー性分子との水素結合超分子の形成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱口明日香、石塚智也、河西拓也、小島隆彦
2. 発表標題 ルイス酸結合部位としてのピリジンペンダントを有するS <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 型3d金属錯体を用いた光触媒的二酸化炭素還元反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎祐太、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)-オキソ錯体による基質酸化反応における溶媒効果
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 世田悠、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 酸化触媒としての耐久性向上を志向したRu-NHC錯体の固体表面上への固定化
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西太一郎、石塚智也、名村七星、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム錯体上の複素環配位子を活性点とした光触媒的基質酸素酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 下村隼生、Shin; Bongki、小島隆彦
2. 発表標題 酸素を酸化剤とする温和な条件下でのガス状アルカンの光触媒的酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomoya Ishizuka, Keiyu Komamura, Yuta Saegusa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Redox Properties of Transition Metal Complexes Bearing a Quadruply Fused Porphyrin Ligand
3. 学会等名 ICPP-11 VIRTUAL MEETING (International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines - Virtual Meeting) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Mechanistic insights into C-H oxidation by Ru(IV)-oxo complexes
3. 学会等名 eBIC 2021, The SBIC Electronic Biological Inorganic Chemistry Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Oxidation of organic substrates by high-valent ruthenium complexes in water
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic CO2 reduction using Ni(II)-N2S2 complexes
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 プロトン共役電子移動を基盤とする環境・エネルギー問題の解決に向けた酸化還元化学
3. 学会等名 2021年度TIAかけはし「機能性融合物質の開発とその環境・エネルギー問題の解決に向けた応用」報告会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 小林修、北之園拓	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 319
3. 書名 水中有機合成の開発動向	

1. 著者名 杉本 裕	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 342
3. 書名 二酸化炭素有効利用技術	

1. 著者名 小林修、北之園拓（監修）、小島隆彦（著書：第5章）	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 319
3. 書名 水中有機合成の開発動向（第5章 高原子価金属 オキソ錯体による水中酸化反応）	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 アルカン酸化物の製造方法	発明者 小島隆彦、シンボンギ、石塚智也、小谷弘明	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-077098	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

筑波大学数理物質系化学域 小島研究室 <a href="http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Site/Home.html">http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Site/Home.html</a>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	石塚 智也  (Ishizuka Tomoya)  (20435522)	筑波大学・数理物質系・准教授   (12102)	
研究協力者	小谷 弘明  (Kotani Hiroaki)  (10610743)	筑波大学・数理物質系・助教   (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------