

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288052

研究課題名(和文) 結合位置の高度制御を可能にする直接的アリール化重縮合法の開発

研究課題名(英文) Development of Site-Selective Direct Arylation Polycondensation

研究代表者

神原 貴樹 (Kanbara, Takaki)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：90204809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、芳香族化合物のC-H結合を直接反応点としてC-C結合へと変換する直接的アリール化反応を活用して、結合位置が高度に制御された共役高分子を合成する手法を開発することを目標とした。芳香族モノマーの特定位置のC-H結合でのクロスカップリング反応を効率よく進行させるために、モノマーの設計と反応条件の選択の2つの観点から、重合反応を精査した。これらの最適化より、架橋反応やホモカップリング反応などの副反応が抑制され、結合位置が高度に制御された共役高分子が得られることを明らかにした。

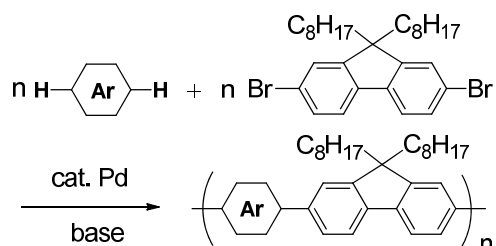
研究成果の概要(英文)：Polycondensation via direct arylation of C-H bond in aromatic monomers afforded the corresponding conjugated polymers. However, the C-H functionalization sometimes occurs at undesired positions of the aromatic monomers, which affords the irregular structure in the polymer chains. To suppress the undesired side reactions, we focused on development of site-selective direct arylation polycondensation. The introduction of directing group into the aromatic monomer was effective for ortho-selective C-H bond functionalization and gave well-defined conjugated polymers. On the other hand, we examined the relationship between the reaction conditions and the nature of thiophene monomers; the optimal reaction conditions were applicable to site-selective direct arylation polycondensation and afforded well-defined conjugated polymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子半導体 導電性高分子 直接的アリール化反応 結合位置 反応制御 配向基

1. 研究開始当初の背景

芳香族化合物のC-H結合を直接官能基化してC-C結合へと変換する直接的アリール化反応(Direct arylation)は、“ポスト”クロスカップリング反応として省資源・環境調和の観点から注目され、国内外で活発な研究が展開されている。我々は、この直接的アリール化反応を利用した高分子合成法の開発に取り組んでいる。例えば、テトラフルオロベンゼンやピチオフェン、ピチアゾールなどの芳香族化合物のC-H結合が高い反応性を示すことに着目し、高分子量の共役高分子を収率良く得る重合反応を明らかにした。



H-Ar-H : テトラフルオロベンゼン、ピチオフェン、ピチアゾールなど

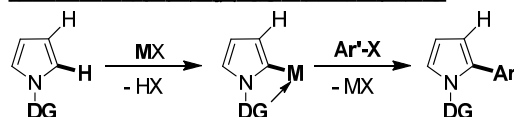
この重合反応では、化学量論量の有機金属化合物を事前調製することなく芳香族化合物を直接モノマーとして利用することができるため、合成工程数を減らすと共に、副生成物の低毒性化や処理工程の軽減化が実現可能となる。従って、有機光電子デバイス素材となる共役高分子半導体の実用的な製造プロセスに繋がる有用な合成法として期待され、これまでの高分子半導体材料の製造プロセスを一新できる可能性を秘めている。しかしながら、一般に芳香族モノマーにはC-H結合が多数存在し、直接的アリール化反応ではそれらがいずれも反応点となるため、望まない架橋構造や分岐構造が生成する可能性がある。例えば、チオフェンモノマーの場合、反応性に差があるものの、位だけでなく位も反応点となりうる。さらに、重縮合では重合の進行に伴って反応点となる位のC-H結合は減少する。従って、重合時に架橋反応を防ぎ且つ高分子量のポリマーを合成するためには、現時点では位を置換基で保護すると共に、カップリングパートナーとなるジハロゲン化芳香族モノマーのC-H結合の反応性にも注意する必要がある。

2. 研究の目的

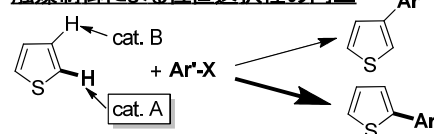
本研究では、配向基(directing group: DG)による位置選択的なC-H結合の活性化と結合位置選択性の向上を指向した制御系重合触媒の構築の2つの観点から、直接的アリール化反応に基づく重合反応の高度化を図ることを目標とする。具体的には、芳香族モノマーに配向基を組み込むことでモノマーの特定のC-H結合を位置選択的に官能基化することを可能にし、さらにこのオルトメ

タル化反応を経由するカップリング反応の最適化を図る。また、触媒に添加する配位子を選択することで芳香族モノマーの脱プロトン化の過程を制御し、結合位置選択性の向上を図る。これらによって特定位置のC-H結合で直接的アリール化反応が効率よく進行する活性点と反応場を構築して架橋反応などの副反応を抑制し、結合位置が高度に制御された共役高分子を合成する手法を確立する。

配向基による位置選択的なカップリング反応



触媒制御による位置選択性の向上



3. 研究の方法

結合位置が高度に制御された共役高分子を合成する手法を確立するために、基質となる芳香族モノマーの分子設計による制御と制御系重合触媒の構築の2つの観点から、特定位置のC-H結合で直接的アリール化反応が効率よく進行する重合法(Site selective polycondensation)の検討を行う。

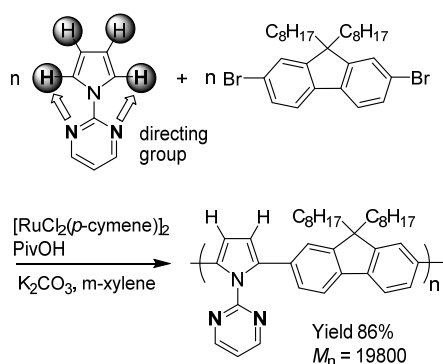
モノマーの設計では、配向基(DG)を導入することで位置選択的なC-H結合の官能基化を可能にし、さらにこのオルトメタル化反応を経由するカップリング反応の最適化を行う。

制御系触媒の構築では、芳香族モノマーの脱プロトン化の過程に注目して触媒への配位子の添加効果を精査し、反応点となるC-H結合の位置選択性の制御因子を明らかにするとともに、選択性の向上を図る。さらには、得られた高分子半導体の電子・光機能評価を行い、高分子の構造と物性の相関性を見出すことによって、結合位置が高度に制御された共役高分子を合成する意義を明確にする。

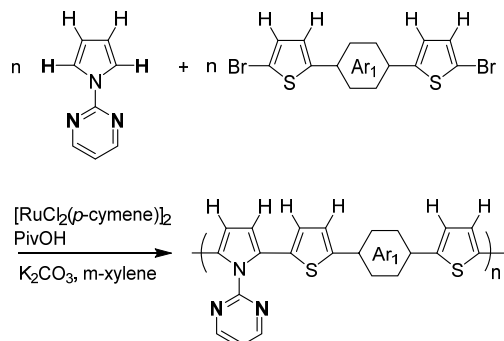
4. 研究成果

(1) 配向基を利用した位置選択的な直接的アリール化重縮合

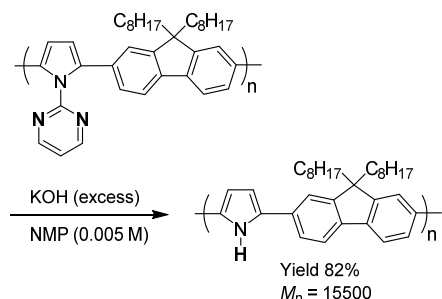
配向基を導入したモノマーとして、1-位に2-ピリジニル基を導入したピロール誘導体を選択した。このモノマーでは、Ru錯体触媒を用いることによりオルトメタル化反応を経由して位での直接的アリール化反応が効率よく進行することを確認した。そこで、ジプロモフルオレン誘導体をカップリング反応として選択し、重合反応の最適化を行った。その結果、ピロールの位での副反応が抑制され、結合位置が高度に制御された共役高分子が得られた。



次にカップリングパートナーをチオフェン誘導体に変更し、同様な条件で重合を行った。得られたポリマーの構造解析の結果、結合位置が高度に制御された共役高分子が得られていることが確認され、配向基の導入により、ピロールの位だけでなく、カップリングパートナーのチオフェンの位での副反応も抑制できることが分かった。これらの結果から、配向基を導入したモノマー設計が、位置選択的な直接的アリール化重合に有効であることが明らかとなった。また、配向基の導入はカップリングパートナーに導入が必要な官能基もカルボキシル基やピニル基などに拡張できることが分かった。



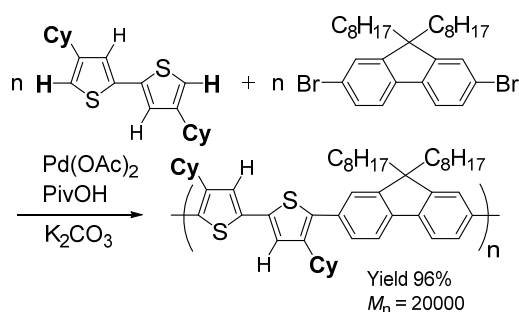
さらに、重合後の配向基の脱離反応について検討した。強塩基による高分子反応で2-ピリジニル基はほぼ定量的に脱離し、主鎖の切断などの副反応もほとんど起こっていないことを確認した。配向基の脱離により、ポリマーの吸収極大は大きくレッドシフトした。これは、配向基の脱離に伴い、立体障害の緩和によるポリマー主鎖の共役長の伸長のためと判断できる。



(2) 置換基による反応制御

これまでの合成では、置換基は望まないC-H結合を保護する役目を担ってきた。ここではチオフェンユニットの位に嵩高いシクロヘキシル基を導入することで、隣接するC-H基の反応性への影響を調べた。

対象モノマーとして、3,3'-ジシクロヘキシルピチオフェンと4,4'-ジシクロヘキシルピチオフェンを選択し、直接的アリール化重合を行った。その結果、4,4'-ジシクロヘキシルピチオフェンとジプロモフルオレン誘導体の重合では、嵩高いシクロヘキシル基の立体障害により、隣接するチオフェンの位での副反応が抑制され、高分子量のポリマーが高収率で得られた。これによって、配向基以外の置換基でも副反応を抑制できることが明らかとなった。



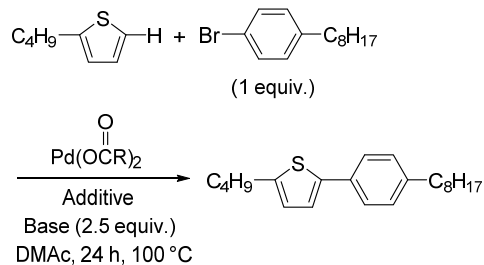
一方、3,3'-ジシクロヘキシルピチオフェンの場合、モノマーとしての反応性の低下とともに、位でのわずかな副反応が確認された。これは、嵩高い置換基の重なりによりチオフェン環同士の捻じれが生じ、位のC-H結合の反応性も低下させているためと判断した。

(3) 重合条件による反応制御

Pd(II)種を触媒前駆体とする直接的アリール化重合では、Pd(0)種を生成する際に対象モノマーのホモカップリングが起こる。一方で、カップリングパートナーが酸化的付加して生じるアリールハロゲノ Pd 中間体の不均化反応ではカップリングパートナー同士のホモカップリングが生じる。これらはいずれも直接的アリール化重合では構造欠陥を生じる副反応となる。

これらのホモカップリングを最小化するためには、触媒前駆体の使用量を抑えとともに、協奏的メタル化-脱プロトン化機構 (concerted metalation-deprotonation, CMD) に基づく主反応を効率よく進行させることが重要である。ここでは、まず、モデル反応の経時変化の追跡から、反応条件の最適化を検討した。その結果、C-H結合の切断を補助するカルボキシラト配位子や塩基の選択、並びに触媒添加量の最小化がホモカップリング反応の抑制に効果的であることが確認された。

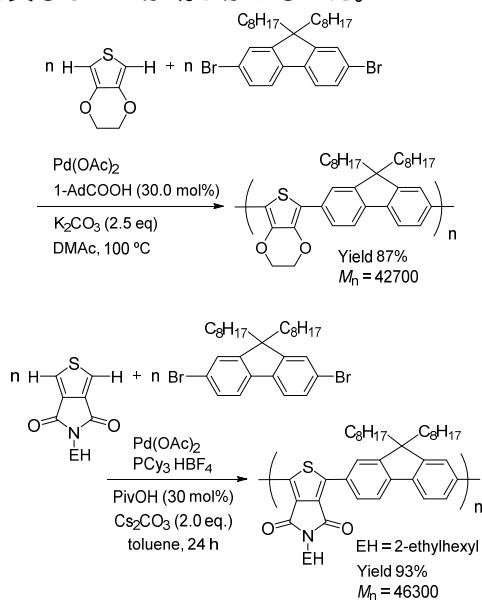
Table 1 Results of the catalytic reaction^a



Entry	Pd precursor	Base	Additive	Yield/% ^b
1	Pd(OAc) ₂	KOPiv	-	74
2	Pd(OAc) ₂	K ₂ CO ₃	PivOH	96
3	Pd(OPiv) ₂	KOPiv	-	80
4	Pd(OPiv) ₂	K ₂ CO ₃	PivOH	90

^a 0.50 mmol of substrates, 2.0 mol% of Pd precursor, 2.0 mL of DMAc. ^b The yields were determined by ¹H NMR using ferrocene as internal standard.

次に、対象モノマーの選択と重合条件の選択から副反応の抑制を試みた。直接的アリール化重合に対するこれまでの一連の研究から、同じチオフェン誘導体でも電子過剰系のエチレンジオキシチオフェン(EDOT)と電子不足系のチエノピロールジオン(TPD)では反応性が異なり、それぞれ最適重合条件が大きく異なることが明らかとなった。



これらの知見に基づき、TPD に対して電子供与性チオフェン誘導体をカップリングパートナーとして用いることで、副反応の抑制を試みた。その結果、TPD に最適化された重合条件では、カップリングパートナーのチオフェンの位での副反応が抑制され、結合の制御された 共役ポリマーが合成された。

(4) デバイス特性評価

直接的アリール化重合では、化学量論量の有機金属化合物をモノマーとして使用することなく、芳香族化合物を直接モノマーとし

て利用できるため、合成工程数を減らすとともに、副生成物の低毒性化や残存不純物の低減が期待できる。これらの特長は、共役高分子半導体ではデバイス素材としての高純度化に繋がる。

実際に、上述の PEDOTF と同じ化学構造を有するポリマーを鈴木 - 宮浦クロスカップリング反応で合成したところ(S- PEDOTF)、分子量は 17000 程度に留まり、ハロゲンやリンの残存が確認された。これらの分子量及び純度の違いがデバイス素材としての特性に及ぼす影響を調べるために、有機電界効果トランジスタ(OFET)並びに有機薄膜太陽電池(OPV)に実装して、デバイス特性を評価した。その結果、直接的アリール化重合で合成した高分子量且つ高純度のポリマー試料(H-PEDOTF)を用いて作成された OFET、OPV はいずれも従来のクロスカップリング法で合成された試料より高いデバイス特性を示すことが確認された。

Table 2. OFETs^{a)} and OPVs^{b)} characteristics

Polymer	$\mu_{th}^{a)}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	$J_{sc}^{c)}$ [mAcm ⁻²]	$V_{oc}^{c)}$ [V]	$FF^{c)}$	$PCE^{c)}$ [%]
H-PEDOTF	$1.2 \pm 0.1 \times 10^{-3}$	9.41	0.83	0.52	4.08
L- PEDOTF	$7.7 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	7.65	0.78	0.42	2.55
S- PEDOTF	$3.2 \pm 0.2 \times 10^{-5}$	2.58	0.59	0.31	0.48

^{a)} The average values with standard error were calculated from the results of six or more OFET samples. OFET configuration; Glass/Au gate electrode/Parylene-C insulator/Polymer/Au source-drain electrodes. ^{b)} OPV configuration; ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/Polymer:PC₇₀BM (1:4) /LiF (1 nm)/Al (80 nm). Illuminated at 100 mWcm⁻² of AM 1.5; ^{c)} Average values at least two runs.

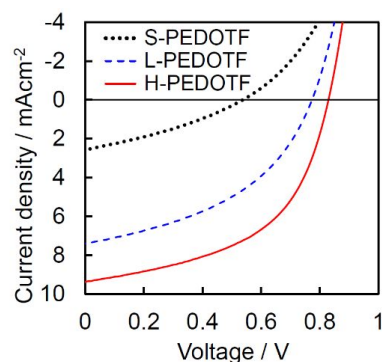


Figure 1. Current density-voltage characteristics of PEDOTF:PC₇₀BM (1:4) BHJ solar cells under AM1.5G illumination.

OFET の正孔移動度の向上は正孔の移動を阻害する不純物や末端プロモ基が少ないことに起因しているものと判断できる。この正孔や励起子のトラップの削減が OPV の変換効率の向上にも繋がったものと考えられる。これらの結果は、合成法の改善がデバイス特性向上に貢献できることを示すものであり、本

研究の意義を示す重要な結果ととらえている。

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 10 件)

1. Synthesis of Conjugated Polymers Possessing Diketopyrrolopyrrole (DPP) Units Bearing Phenyl, Pyridyl, and Thiazolyl Groups by Direct Arylation Polycondensation: Effects of Aromatic Groups in DPP on Physical Properties
Junpei Kuwabara, Naoto Takase, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, in press.
DOI: 10.1002/pola.28105
2. Effects of the Terminal Structure, Purity, and Molecular Weight of an Amorphous Conjugated Polymer on Its Photovoltaic Characteristics
Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Naoto Takase, and Takaki Kanbara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 1752-1758 (2016).
DOI: 10.1021/acsami.5b09482
3. Selectivity of Reaction Sites for Direct Arylation Polycondensation in Bithiophene Derivatives
Yohei Fujie, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **622**, 14-18 (2015).
DOI: 10.1080/15421406.2015.1096493
4. Direct Arylation Polycondensation of Thienothiophenes with Various Dibromoarylenes
Tatsuya Kumada, Yuta Nohara, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1530-1535 (2015).
doi:10.1246/bcsj.20150235
5. Direct Arylation Polycondensation of Bithiazole Derivatives with Various Acceptors
Masahiro Kuramochi, Junpei Kuwabara, Wei Lu, and Takaki Kanbara, *Macromolecules*, **42**, 7378-7385 (2014).
dx.doi.org/10.1021/ma5014397
6. The Effect of Solvent in Direct Arylation Polycondensation of Substituted Thiophenes
Junpei Kuwabara, Kohtarō Yamazaki, Takuya Yamagata, Wataru Tsuchida, and Takaki Kanbara, *Polym. Chem.*, **6**, 891-895 (2015).
DOI: 10.1039/c4py01387e
7. Mechanistic Studies and Optimisation of a Pd-catalysed Direct Arylation Reaction Using Phosphine-free Systems
Junpei Kuwabara, Masaru Sakai, Qiao Zhang and Takaki Kanbara, *Org. Chem. Front.*, **2**, 520-525 (2015).
DOI: 10.1039/c4qo00351a
8. Two-Step Direct Arylation for Synthesis of Naphthalenediimide-Based Conjugated Polymer
Yuta Nohara, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Liyuan Han, and Takaki Kanbara, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **52**, 1401-1407 (2014).
DOI: 10.1002/pola.27140
9. Direct Arylation Polycondensation: A Promising

Method for the Synthesis of Highly Pure, High-Molecular-Weight Conjugated Polymers Needed for Improving the Performance of Organic Photovoltaics

Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Seong Jib Choi, Wei Lu, Koutarou Yamazaki, Shigehiro Kagaya, Liyuan Han, and Takaki Kanbara, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3226-3233 (2014).

DOI: 10.1002/adfm.201302851

10. Synthesis of π -Conjugated Polymer Consisting of Pyrrole and Fluorene Units by Ru-Catalyzed Site-Selective Direct Arylation Polycondensation
Wei Lu, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.*, **34**, 1151-1156 (2013).
DOI: 10.1002/marc.201300303

〔総説解説〕(計 1 件)

Development of Synthetic Method for π -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation
Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, (有機合成化学協会誌, Special Issue in English, Accounts) **72**, 1271-1278 (2014).
dx.doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.72.1271

〔学会発表〕(計 26 件)

1. Junpei Kuwabara, Naoto Takase, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, "Effects of impurity in amorphous conjugated polymer for organic thin-film solar cells", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii, USA, December 16, 2015.
2. Takaki Kanbara, Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, "Facile synthesis of fluorene-based conjugated polymers via direct arylation polycondensation", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii, USA, December 16, 2015. (Invited)
3. 神原貴樹「新しい高分子半導体合成法の開発研究—有機デバイスの実用化に向けて—」第13回環境研究シンポジウム、一橋大学一橋会館(東京都千代田区)、2015年11月10日。
4. 土田渉、桑原純平、神原貴樹「ジクロロアアリーレンを基質とした直接アリアル化重縮合反応」第64回高分子討論会、東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)、2015年9月15日。
5. 桑原純平、高瀬直人、安田剛、神原貴樹「共役高分子材料の純度や分子量が光電変換機能に及ぼす影響」第64回高分子討論会、東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)、2015年9月17日。
6. 神原貴樹「直接的アリアル化反応を利用した共役高分子の合成と機能」ポリマーフロンティア21、東工大蔵前会館(東京都目黒区)、2015年6月12日(招待講演)。
7. 藤江陽平、桑原純平、神原貴樹「直接的アリアル化重縮合法におけるチオフェン環の電子密度の違いに基づく反応位置制御」第64回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)、2015年5月27日。
8. 王志安、桑原純平、安田剛、神原貴樹「直接アリアル化反応によるベンゾジピロリドンユニッ

- トを有するポリマーの合成と物性評価」第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター（北海道札幌市）2015 年 5 月 27 日。
9. Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Seong Jib Choi, Wei Lu, Koutarou Yamazaki, Shigehiro Kagaya, Liyuan Han, Takaki Kanbara. ” Synthesis of Highly Pure, High-Molecular-Weight Conjugated Polymers by Direct Arylation Polycondensation for Improving the Performance of Organic Photovoltaics”, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), Tsukuba, Ibaraki, December 4, 2014.
 10. 神原貴樹「直接的アリール化反応を利用した高分子半導体の合成」高分子学会関東支部第 58 回湘北地区懇話会講演会、神奈川大学横浜キャンパス（神奈川県横浜市）2014 年 11 月 21 日（招待講演）。
 11. 桑原純平、野原雄太、神原貴樹「高純度な π 共役高分子の合成と太陽電池特性の評価」第 63 回高分子討論会、長崎大学文京キャンパス（長崎県長崎市）2014 年 9 月 26 日。
 12. Yohei Fujie, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara. “Selectivity of reaction sites for direct arylation polycondensation in bithiophene derivatives”, KJF-ICOME2014, Tsukuba, Ibaraki, September 23, 2014.
 13. Masahiro Kuramochi, Junpei Kuwabara, Wei Lu, Takaki Kanbara. “Direct Arylation Polycondensation of Bithiazole Derivative with Various Acceptors”, KJF-ICOME2014, Tsukuba, Ibaraki, September 23, 2014.
 14. Junpei KUWABARA, Masaru SAKAI, Takuya YAMAGATA, Takaki KANBARA. “Mechanistic Study and Optimization of Pd-catalyzed Direct Arylation Reaction Using Phosphine-free System”, 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Hokkaido, July 17, 2014.
 15. 藤江陽平、倉持政宏、桑原純平、神原貴樹「直接的アリール化重縮合におけるピチオフエンの反応位置選択性」第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2014 年 5 月 29 日。
 16. 志水大和、野原雄太、桑原純平、神原貴樹「直接アリール化重縮合における複素 5 員環化合物の反応性の評価」第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2014 年 5 月 28 日。
 17. 桑原純平・酒井優・神原貴樹「リン配位子を用いない直接アリール化反応に対する機構調査」日本化学会第 94 春季年会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2014 年 3 月 29 日。
 18. 氏家義人、盧葦、桑原純平、神原貴樹「結合位置選択的な直接的アリール化反応による π 共役高分子の合成」第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、タワーホール船堀（東京都江戸川区）2013 年 10 月 22 日。
 19. 酒井優、桑原純平、神原貴樹「リン配位子を必要としない C-H 直接官能基化反応の機構解明と最適条件の追及」第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、タワーホール船堀（東京都江戸川区）2013 年 10 月 21 日。
 20. 藤江陽平、倉持政宏、桑原純平、神原貴樹「直接的アリール化重縮合法における結合位置制御を可能にする反応系の探索」第 62 回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス（石川県金沢市）2013 年 9 月 12 日。
 21. 桑原純平、崔星集、山崎光太郎、安田剛、韓礼元、加賀谷重浩、神原貴樹「直接アリール化重縮合による共役高分子材料の高純度化と高分子量化 - 光電変換効率向上への寄与 - 」第 62 回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス（石川県金沢市）2013 年 9 月 11 日。
 22. Wei Lu, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara. “Synthesis of Pyrrole-based π -Conjugated Polymer by Ru-catalyzed Site-selective Direct Arylation Polycondensation”, The 15th Asian Chemical Congress, Singapore, Singapore, August 21, 2013 (Invited).
 23. 盧葦、桑原純平、神原貴樹「直接的アリール化反応を利用した π 共役高分子の合成における脱離可能な配向基の導入効果」第 62 回高分子学会年次大会、京都国際会館（京都府京都市）2013 年 5 月 31 日。
 24. 桑原純平、野原雄太、山崎光太郎、崔星集、神原貴樹、安田剛、韓礼元「EDOT の直接アリール化反応を用いて合成した共役高分子の特性評価」第 62 回高分子学会年次大会、京都国際会館（京都府京都市）2013 年 5 月 31 日。
 25. 熊田達也、野原雄太、桑原純平、神原貴樹「直接的アリール化反応を用いたチエノチオフェン骨格を有する D-A 型ポリマーの合成」第 62 回高分子学会年次大会、京都国際会館（京都府京都市）2013 年 5 月 29 日。
 26. 倉持政宏、盧葦、桑原純平、神原貴樹「直接アリール化反応を用いたピチアゾールと種々のアクセプターの重縮合反応」第 62 回高分子学会年次大会、京都国際会館（京都府京都市）2013 年 5 月 29 日。
- 〔図書〕(計 0 件)
- 〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)
取得状況 (計 0 件)
- 〔その他〕
ホームページ等
http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kanbara_lab/index.htm
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
神原 貴樹 (KANBARA, Takaki)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：90204809
 - (2) 連携研究者
桑原 純平 (KUWABARA, Junpei)
筑波大学・数理物質系・講師
研究者番号：70466655