

## 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24年5月23日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550014

研究課題名（和文）生体内多核遷移金属錯体の電子構造、化学反応性および機能発現に関する理論的研究

研究課題名（英文）Theoretical studies of electronic structure, chemical reaction and function of multi-nuclear transition-metal complexes in biological systems

研究代表者 山口 兆（YAMAGUCHI KIZASHI）

公益財団法人 豊田理化学研究所・フェロー

研究者番号：80029537

研究成果の概要（和文）：本研究では光合成水分解反応の触媒サイトである  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターなどの生体内多核遷移金属錯体の電子構造の理論的解析法を提案しその有効性を検証した。さらに、これらクラスターの電子構造に基づいて水分解反応機構などの化学反応性の解明、混合原子価状態での電子移動現象などの機能発現の理論的解明を実行した。研究成果は種々の論文、国際会議での講演などにより公表した。

研究成果の概要（英文）：We have developed theoretical methods for elucidation of electronic and spin structures of multi-nuclear transition-metal complexes in biological systems such as  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  cluster in the oxygen-evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII). The electronic and spin structures elucidated by theoretical calculations have been applied for investigation and prediction of chemical reactivity such as water oxidation mechanism at OEC of PSII and biological functions such as electron transfer.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：生体内多核遷移金属錯体、電子構造、化学反応性、機能発現、理論的研究、p-450、MMO、OEC、PSII

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) 第一周期遷移金属と強相関電子系

生体内の遷移金属酵素系の反応サイトにはマンガン、鉄、コバルト、銅など第一周期遷移金属元素（第四周期金属）イオンより構成される多核遷移金属錯体が存在する場合が多い。これ等のイオンでは3d電子が主要な役割をするが、その特徴は電子間の反発効果（この効果を電子相関という）が強い場合が多く電子相関の効果を無視出来ないことである。特に、これ等のイオンが高原子価に

なるとその酸素化合物（例えば高原子価オキソン  $\text{M}=\text{O}$  化合物）は酸素添加反応の触媒、あるいは水の分解触媒などの異常ともいえる化学反応性を示すことが実験的に判明して来ている。一方、理論化学の視点ではこれ等の遷移金属酸化物は強電子相関系であるがゆえに従来の弱電子相関系で有効であった取り扱いが極めて困難になるという背景がある。例えば、これ等の遷移金属化合物では強電子相関に起因する局在電子（スピン）の出現やそれに伴う磁性など閉殻電子系とは

著しく異なる現象が現れ、従来の有機金属化学の理論体系の守備範を凌駕する物質系である。一方、研究代表者は過去40年間量子化学の立場からこれら強電子相関系の基礎理論、反応性、物性論、機能発現に興味を持ち理論的研究を続けてきた。本研究はこのような背景の基で実行されたものである。

(2) 強相関電子系の蛋白場による閉じ込め  
上記理論的視点から観ると遷移金属酵素系は強相関電子系が蛋白場に閉じ込められた(confinement)状態と考えることも可能である。さらに光合成システム II(PSII)における水分解反応の触媒サイト(OEC)を例に考えると、強相関マンガン酸化物クラスター(モット絶縁体と言われる場合もある)にカルシウムイオンがドーピングされた構造、 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ のクラスターが形成されており、物理的にはホール注入モット絶縁体と見なすことも出来る。其の結果 Ca ドーピングによる混合原子価状態の形成効果は固い Mn-O 結合を柔らかくするなど化学結合の変換に留まらず、ヤン-テラー効果の抑制などクラスター構造の変形にも重大な寄与をしている可能性がある。このようにして得られた Labile な結合状態は一般に不安定であるが、蛋白場による閉じ込めがあれば比較的安定な複合系の形成が可能であり、さらには酵素系に見られるように蛋白場による電子状態の動的制御の可能性も生まれると思われる。研究代表者はこのような理論的作業仮説を背景にして、今まで実験的報告がある種々の遷移金属酵素系の反応、機能発現の起源を多くに電子・スピン状態を基礎に統一的に考察してみることを計画した。

## 2. 研究の目的

本研究は生体内多核遷移金属酵素系の反応中心に存在する多核遷移金属クラスターの電子・スピン状態の解明をまず第一の目的とした。先ずこれら多核遷移金属錯体の基本構成成分である二核錯体、M-X-M 系(M=Mn, Fe, etc; X=O, OH, etc)の電子・スピン状態の解析をポスト DFT 計算を含む種々の方法で行い DFT 法の信頼性を検討することを目的とした。さらに、此れ等の遷移金属錯体は三角系、あるいはキューバン型のクラスター構造を持つ場合が多く、電子相関、スピン相関ともに極めて重要である可能性が高いことが予想される。例えば、光合成システム II(PSII)での水分解サイト(OEC)に存在する  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターはキューバン型の  $\text{Mn}_4$  クラスターのなかの一つの Mn イオンが Ca(II)により置換された  $\text{CaMn}_3$  の構造を有する(Ca-doped  $\text{Mn}_3$  cubane cluster)ので Mn イオン部分を考えれば三角形型 Mn クラスター  $\text{Mn}_3$  が含まれている。一方、電子移動反応で重要な  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  クラスターはキューバン型構造を持つ。従って、本研究ではこれらの

特異なクラスター構造を持つ系の電子・スピン状態の解明から始めて、その反応性や電子移動などの機能発現の起源を量子力学の原理に基づいて解明することを目的とした。さらに、此れ等のクラスターに配位する種々のアミノ酸残基がその反応性や酸化還元電位をどのように制御しているかを解明し、今後の酵素反応解明への展望を拓くことを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では生体内多核遷移金属錯体の電子・スピン状態の解明のため量子化学分野で発展してきた種々の理論的解析法を適用した。まず始めに、研究代表者が過去35年間開発して来た Broken-symmetry (BS)法、共鳴 BS(resonating BS (RBS))法、近似射影(AP) BS 法を多核鉄イオン錯体、多核マンガン酸素錯体などに適用し、その電子・スピン状態の解明への適用可能性と有効性を検討することにした。さらに、此れ等のクラスターはその構造特異性に起因するスピントラクション現象を示す系であるので、二次元、三次元のスピン揺らぎまでも許容する一般化スピン軌道 (General Spin Orbital (GSO)) 密度汎関数法(DFT)をその電子・スピン状態の解明に適用し、その有効性を検討した。研究代表者は此れ等の理論的計算により得られた計算結果を化学反応性の解析、予測などに展開するために、結合次数、ラジカル指数、自然軌道(Natural Orbital; NO)解析、など種々の化学結合指数を求める方法も開発して来ているのでその有効性も検討した。さらに、BS 解の NO(BNO)から出発する多配置参照 (MR) 結合クラスター(CC)法による高精度計算を行い、BS DFT 法の信頼性の検討も実行した。

## 4. 研究成果

### (1) 新規計算法の開発

遷移金属錯体では分子軌道の近似縮重効果が顕著であり、単一スレーター行列式で書けない電子状態が現れる場合が多い。このような状況では通常の開殻電子系で有効な単一スレーター行列式を用いるスピン制限型の DFT 法が破綻し、スピン分極型の DFT 法が必要になる。現在では単一スレーター行列式の近似(独立粒子モデル)の範囲内で静的電子相関を扱う手法は Broken-Symmetry (BS)法と総称されて広範に使用されている。一方、BS DFT 法のレベルでは扱えない場合もあるので、研究代表者らは BS DFT 解の自然軌道解析を行い得られた自然軌道(BS-NO(BNO))の占有数から近似縮重軌道部分を特定し、その部分空間では完全配置間相互作用(CAS CI)を行い、残りの動的電子相関部分は DFT 法で扱う BNO CAS-DFT 法を開発した。さらに、BNO CAS-DFT 法を超えていく高精度計算方法として、動的

電子相関部分を結合クラスター(CC)法で取り扱う BNO CAS-CC(MRCC とも言う)法を開発した。これらの一連の方法論の開発により、BS-DFT, BNO CAS-DFT(MR DFT), BNO CAS-CC(MR CC)と必要に応じて計算法の精度を向上させていく道筋を開発した。さらに、化学結合の特徴を表す種々の結合指数を此れ等の方法で得られた自然軌道(NO)の占有数で表現する方法論も開発した。本研究では上記の方法論が強相関電子系の理論的取り扱いに適用可能であることを種々の実例で検討した。以下のその例を示す。

#### (2) BS DFT の適用性の検討

分子状酸素は基底 3 重項分子であることから理解されるように縮重軌道を有し、その 1 重項励起状態は多配置参照型の取り扱いが必要となる。そこで、1 重項酸素分子のエチレンへの付加反応を例にとり、種々のハイブリッド型 BS DFT, 近似射影(AP) BS DFT, および BNO CAS CC(MRCC) 計算を実行し、活性化エネルギーなどの比較検討を実行した。その結果、BS DFT レベルの計算でもスピンの混ざりものを AP 法で近似的にとり除いておけば、汎関数の選択に依存性はあるが、MRCC の結果や実験結果を再現出来ることが分かった。このことは逆に適当な参照化合物系で MRCC 計算を行い、その結果を再現可能な汎関数系を選択し、関連する一連の大きい系では BS DFT(AP) 計算を行なうという実用的な道筋があり得ることを示唆している。現在遷移金属錯体系の実用 DFT 計算では Kohn-Sham 方程式を採用し、汎関数も近似を含む以上このような経験要素を含む計算手法も実用的価値を持つと思われる。この結果を確かめるために、オゾン分子のエチレンへの付加反応や、他の幾つかの有機反応に関して同様の計算を実行したが、結論は変わらなかった。

次に、強相関電子系の特徴は強い電子相関のために局在電子が現れ、そのスピン間の有効交換相互作用が磁化測定や磁気共鳴スペクトルで観測可能になることである。そこで、種々のピラジカル系や銅二核錯体での実測の有効交換積分 (J 値で表現する) を検討するために、種々のハイブリッド型 BS DFT, 近似射影(AP) BS DFT, および BNO CAS CC(MRCC) 計算を実行した。その結果、BNO CASCC-S (single) レベルで種々の BS 解の NO(BNO) が CASSCF と同様に改良されてしまうので、BNO CASCC-SD(double) レベルの計算による J 値は大差が無いことが判明した。この結果は、CASSCF による自然軌道の改良のプロセスを経なくても、ハイブリッド BS DFT の NO(BNO) から直接 BNO CASCC-SD を行なえば、使用した BS DFT の信頼性を検討出来ることを意味する。遷移金属錯体の計算は現在では BS DFT により簡便に実行できるので、その信頼性は必要に応じて BNO CASCC-SD 計算で検証する

という道筋が明らかになった。

#### (3) p-4 5 0 の反応解析

上記の方法論の有効性を検討するために p-4 5 0 の水素引き抜き反応を考察した。p-4 5 0 の活性サイトにある Fe(IV)=O 活性種は酸素分子と等電子的であるので基底 3 重項状態になる。さらに p-4 5 0 酵素では Fe(IV)=O への配位子であるポルフィリン分子がカチンラジカル (2 重項分子) なので全体として

4 重項、および 2 重項状態が対応する基底配置になる。一方、Fe(IV)=O は 1 重項励起状態も持つので全体として励起 2 重項状態も得られる。さらに、Fe(IV)=O からポルフィリン(Por) カチンラジカルに電子移動した Fe(V)=O·Por 2 重項状態も可能となる。このように、p-4 5 0 系は幾つかの電子配置が近似縮重してくる典型的な強相関電子系であることが判明した。

近似縮重の効果は水素引き抜き反応の遷移状態近傍ではさらに顕著であることが分かった。とくに、幾つかの遷移状態構造のなかで最も安定なものは基底 2 重項状態に起因するものでなく、励起 2 重項状態 Fe(V)=O·Por に対応するものであることが新たに判明した。この結果に基づいて Shaik などにより報告されている従来からの膨大な計算結果を検討した結果、例外無く今回の結果と一致していることが分かった。従って、従来からの軌道・スピン相関図をダイアパティック(diabatic) 近似レベルでは書きなおしておく必要があることが判明した。さらに、この結果の意味することは深淵であり、生体系では人工 p-4 5 0 系とは異なり、未だ Fe(IV)=O·Por(+) が観測されていないので、Fe(III)-OOH の O-OH 解裂から直接 Fe(V)=O·Por をへて水素引き抜きに至る経路も可能であることを示唆する。今後さらなる解析が必要であることが分かった。

#### (4) PSII の OEC における CaMn405 クラスターの構造と電子状態

本研究の開始時点では光合成システム II (PSII) における酸素発生サイト(OEC)に存在する水分解触媒 CaMn405 クラスターの構造の X 線結晶構造解析のレベルは 2.9 Å でありその詳細な構造は不明と言える状況にあった。ところが、本研究の半ばにさしかかった 2010 年 8 月の北京での光合成に関する国際会議で岡山大学の沈教授と大阪市立大学の神谷教授のグループが 1.9 Å レベルの解像度の X 線結晶構造解析の実験結果を発表するに至り事情が一変した。実際、沈・神谷らの結果は今まで不明であった Mn-Mn, Ca-Mn, Mn-O, Ca-O の距離を明らかにしたのみならず、CaMn405 クラスターの全体構造、それに配位する水のネットワーク構造、水分解反応で生じるプロトンの輸送経路など従来から不明

であった種々の疑問を解き明かす画期的成果であった。次に問題となるのはこれらの新規構造に立脚してその電子状態を解明し、その成果を基に水分解反応機構を解明することである。研究代表者は上記課題を達成するため、早速沈・神谷らとの共同研究を始めた。

最初に問題となったのはCaMn405クラスターがMn原子を4個含み、Mnイオンは局所的には高スピン状態であるので全体として8個のスピン配置がありえることであった。さらにMn原子の価数がKokサイクルと言われる水分解サイクルで順次変動していくので必要な混合原子価状態を考慮する必要があった。この結果、CaMn405クラスターでは総計で128個のBS DFT解が存在するのでまずそれらの全ての解をUB3LYP法で求めた。次に、これ等のBS DFT解は全体として高スピン状態にある場合を除きスピンの混ざりものを含むので研究代表者らが開発した近似射影法(AP)法を4核錯体系に展開することが必要であった。また、AP UB3LYP法で得られたエネルギーレベルが実験の傾向を再現出来ない場合には使用する汎関数をHF成分を20%以上含む強相関電子系に適するものに変更する必要があった。

1.9Aレベルの解像度のX線結晶構造解析では酸素の位置は特定可能であるが、残念ながら水素原子の位置が特定不可能であるので実際にはそこに酸素ジアニオン、ヒドロキシアニオン、水が存在するのかについては同定不可能である。一方、理論計算ではエネルギー勾配法を用いて構造最適化が可能なのでこれらの3つの可能な構造を仮定して構造最適化を行い、X線結晶構造解析の結果と比較検討することにより配位子の状態を推定することが可能である。特に、沈・神谷らの結果によるとCaMn405クラスターのMn1-X-Mn4の部分でMn1-X, Mn4-Xの距離が2.6, 2.5 (Å)であり、Xが酸素ジアニオンと仮定すると従来知られている結合距離よりかなり長くなっている。そこで、Xを酸素ジアニオンおよびヒドロキシアニオンに仮定した計算を行ったところ、ヒドロキシアニオンと仮定した方が実験と良く一致した。このように、理論計算に基づく構造最適化も信頼出来るX線結晶構造解析の結果から出発すると最終的に妥当な水素原子を含む構造が得られることが判明した。

以上の結果を踏まえて水分解反応機構の解明を目指した計算を行っているがその全容を解明するには今後数年が必要と思われる。

#### 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 63件)

- 1) S. Yamanaka, S. Nishihara, K. Nakata, Y. Yonezawa, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura, K. Yamaguchi, Resonating Coupled-Cluster CI Approach to Ion-Radical Systems: Comparison with the unrestricted Coupled-Cluster Approach, Int. J. Quant. Chem. (査読有) 109, **2009**, **3811-3818** DOI:10.1002/qua.22441.
- 2) S. Nishihara, S. Yamanaka, K. Kusakabe, K. Nakata, Y. Yonezawa, H. Nakamura, K. Yamaguchi, Resonating Broken-Symmetry Configuration Interaction Approach for Double Exchange Magnetic Systems, J. Phys. Condens. Matter (査読有) 21, **2009**, **064227 (5pages)** DOI:10.1088/0953-8984/21/6/064227.
- 3) T. Kawakami, R. Takeda, S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Saito, M. Shoji, S. Yamada, Y. Kitagawa, M. Okumura, K. Yamaguchi, Symmetry and Broken Symmetry in Molecular Orbital Descriptions of Unstable Molecules 3. The Nature of Chemical Bonds of Spin Frustrated Systems, J. Phys. Chem. (査読有) A113, **2009**, **15281-15297**. DOI:10.1021/jp905991r
- 4) T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Transition State Optimization Based on Approximate Spin-projected (AP) method, Chem. Phys. Lett. (査読有) 483, **2009**, **168-171** DOI:10.1016/j.cplett.2009.10055.
- 5) S. Nishihara, T. Saito, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, MRCC, APUC and APUBD Calculations of Didehydropolyene Diradicals, The Nature of Through-Bond Effective Exchange Integrals for Diradicals, Mol. Phys. (査読有) 19, **2010**, **2559-2578** DOI:10.1155/2010/908132.
- 6) T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Reinvestigation of the Reaction of Ethylene and Singlet Oxygen by the Approximate Spin Projection Method. Comparison with Multi-reference Coupled-Cluster Calculations, J. Phys. Chem. (査読有) A114, **2010**, **7967-7874**. DOI: 10.1021/jp102772v.
- 7) T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Which Hybrid GGA

- DFT is Suitable for Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Systems if the Spin Contamination Error Is Removed? Chem. Phys. (査読有) 2010, **368**, 1-6. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.12.014.
- 8) K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Nishihara, K. Koizumi, S. Yamada, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes. XV. Local Singlet and Triplet Diradical Mechanisms for Radical Coupling Reactions in the Oxygen Evolution Complex, Int. J. Quant. Chem. (査読有) 110, **2010**, 3101-3128 DOI: 10.1002/ quq.22914.
- 9) T. Saito, N. Yasuda, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Broken-symmetry Natural Orbital (BANO)-Mk-MRCC Study on the Exchange Coupling in the Binuclear Copper (II) Compounds, Chem. Phys. Lett. (査読有) 505, **2011**, 11-15. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.02.-18
- 10) H. Isobe, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, J. Shimada, Unique Structural and Electronic Features of Per-ferryl-Oxo Oxidant in Cytochrome p-450, J. Phys. Chem. (査読有) A115, **2011**, 10730-10738. DOI:10.1021/jp206004y.
- 11) K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J. -R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, Labile electronic and spin states of the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> cluster in the PSII system refined to the 1.9 Å X-ray resolution. UB3LYP computational results, Chem. Phys. Lett. (査読有) 506, **2011**, 98-103. DOI:10.1016/j.cplett.2011.02.030.
- 12) S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J. -R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, Possible Mechanisms for the O-O Bond Formation in Oxygen Evolution Reaction at the CaMn<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Cluster of PSII refined to 1.9 Å X-ray Resolution, Chem. Phys. Lett. (査読有) 511, **2011**, 138-145. DOI:10.1016/j.cplett.2011.06.021.
- 13) T. Saito, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamada, H. Isobe, M. Okumura, K. Yamaguchi, Symmetry and Broken Symmetry in Molecular Orbital Description of Unstable Molecules IV: Comparison between single and multi-reference computational results for antiaromatic molecules, Theoret. Chem. Acc. **130**, **2011**, 749-763. DOI:10.1007/s00214-011-0941-9.
- 14) T. Saito, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamada, H. Isobe, M. Okumura, K. Yamaguchi, Singlet-triplet Energy Gap for Trimethylenemethane, Oxyallyl Diradical, and Related Species: Single and Multi-reference Computational Results, Theoret. Chem. Acc. **130**, **2011**, 739-748. DOI:10.1007/s00214-011-0914-z.

[学会発表] (計 20件)

- 1) K. Yamaguchi, First Principle Calculations of Effective Exchange Integrals-Comparison between SR (BS) and MRCC Computational Results, ICCMSE VIII (Greece, 2010-10).
- 2) K. Yamaguchi, Electronic and Spin States of the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> Cluster at OEC of PSII Refined to 1.9 Å X-Ray Resolution, International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, (Okinawa, 2011-7).
- 3) K. Yamaguchi, Development of Broken-Symmetry Methods. Application to the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> Cluster at OEC of PSII Refined to 1.9 Å X-Ray Resolution, The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Waseda, 2011-9).

[図書] (計 4件)

- 1) 山口 兆、Broken-Symmetry 法の発展-マンガン酸化物クラスターの水分解酸素発生機構 (化学同人: 化学のブレークスルー (理論化学編、2010) p 71-77)。
- 2) 山口 兆、Broken-Symmetry 法の発展 (化学のブレークスルー, 化学同人編集部編) (2011) p 177-182
- 3) 山口 兆、山中秀介、計算化学における多階層連結コンピューティング (エネルギー科学における多階層連結コンピューティング (国際高等研、2011) p 155-205)。

[その他]

ホームページ等

[http://www.toyotariken.jp/researcher/j\\_yamaguchi.html](http://www.toyotariken.jp/researcher/j_yamaguchi.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 兆 (YAMAGUCHI KIZASHI)

公益財団法人 豊田理化学研究所・フェロー

研究者番号：80029537

### (2) 連携研究者

神谷 信夫 (KAMIYA NOBUO)

大阪市立大学・理学研究科・教授

研究者番号：60152865

沈 建仁 (SHEN KENJIN)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：60261161

中村 春木 (NAKAMURA HARUKI)

大阪大学・蛋白質研究所・教授

研究者番号：80134485

奥村 光隆 (OKUMURA MITSUTAKA)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：40356712

山中秀介 (YAMANAKA SYUSUKE)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：10324865

川上貴資 (KAWAKAMI TAKASHI)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：30321748

北河康隆 (KITAGAWA YASUTAKA)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：60362612

北河康隆 (KITAGAWA YASUTAKA)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：60362612