科学研究費助成事業 研究成果報告書



元 年 今和 6 月 2 1 日現在 機関番号: 57103 研究種目:基盤研究(B)(一般) 研究期間: 2016~2018 課題番号: 16H03838 研究課題名(和文)機能分子組織化DNA・金ナノ粒子複合薄膜による革新的高効率光アップコンバージョン 研究課題名(英文)Highly efficient photochemical upconversion by molecular organized DNA and gold naño particles 研究代表者 長村 利彦 (Nagamura, Toshihiko) 北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・特命教授 研究者番号:90117200 交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文):カチオン性のポルフィリン増感剤およびジフェニルアントラセン誘導体発光剤を新た に合成し、水溶液中で可視光によるアップコンバージョン(UC)を世界に先駆けて実現した。さらに、これらを DNA二重螺旋に組織化することで、UC効率を約30倍向上させることに成功した。励起三重項寿命測定により発光 剤寿命がDNA系で増加していることを見出し、UC効率の増加機構を解明した。 金ナノ粒子薄膜上に形成したカチオン性ポルフィリン増感剤を組織化したDNA超薄膜での燐光がガラス基板に形 成したものに比べ90倍以上の増強を実現し、金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴による輻射速度増加と電場増 強によることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義 生体イメージングや太陽電池などで重要な長波長の光を短波長に変換するアップコンバージョンの中で、増感剤 と発光剤を用い発光剤三重項消滅に基づく方法(TTA-UC)が低エネルギー利用として注目されているが、環境に優 しい全水溶液系はなかった。本研究では世界に先駆けて水溶性増感剤と発光剤によるTTA-UCを実現し、DNAに組 織化することで30倍の効率向上を達成し、その機構を解明した。また、金ナノ粒子薄膜上に形成した増感剤を含 むDNA超薄膜で燐光の大幅な増強を実現した。このような成果は学術的意義があるばかりでなく、生体イメージ ングや表示材料などへの展開が期待される。

研究成果の概要(英文):Highly water-soluble cationic palladium meso-tetrakis(Nmethylpyridinium-4-yl)porphyrin, PdTMPyP, as a sensitizer and 9,10-bis[(trimethylammonium-4-yl)phenyl]- anthracene as an emitter were newly synthesized. Photochemical upconversion (UC) based on them upon excitation at 532 nm was achieved in aqueous solutions for the first time. The UC efficiency was improved by about 30 times by the use of DNA to molecularly organize them in aqueous solutions. The enhancement mechanism was elucidated by lifetime measurements of upconverted fluorescence upon pulsed laser excitation. Phosphorescence enhancement by more than 90 times was achieved for PdTMPyP immobilized in DNA ultrathin films spin-coated on gold nanoparticle thin films as compared with that on glass substrates. It was attributed to the increased radiative rate of excited triplet states and the electric field enhancement due to localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles.

研究分野:光化学、高分子科学

キーワード: エネルギー上方変換 DNA 分子組織系 カチオン性増感剤 カチオン性発光剤 金属ナノ粒子薄膜 局 在表面プラズモン共鳴 発光増強 様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)1.研究開始当初の背景

持続可能な社会を支える安全で無尽蔵エネルギー源として太陽電池の重要性がますます高まり、無機から有機まで多くの材料・デバイスで高性能化の研究がなされている。そのためにはエネルギー捕 集波長域、光誘起電荷分離、キャリア輸送のさらなる効率向上が必要である。エネルギー捕集に関し ては、地上での太陽エネルギーの半分以上を占める近赤外光が光電変換に今の所ほとんど利用されて いないのが現状である。その解決策の有力な一つとして、長波長の光をより短波長に変換するアップ コンバージョン(UC)がある。太陽光のようなインコヒーレンントで低エネルギー密度の光による UC として研究開始当初から注目されていたのは、図1に模式的に示すような長波長の光(*hv*₁)を吸収し励 起三重項を効率よく生成する増感剤とそれからのエネルギー移動(TTT)で生じる三重項状態の分子拡 散に基づく二分子反応(三重項一三重項消滅, TTA)によって励起一重項を生成してより短波長の蛍光 (*hv*₂)を発する発光剤の組み合わせである。本研究開始当初まで 230 以上の論文が公表されていたが、 水溶性機能分子によるものは一報もなかった。また、表面プラズモン増強による例は S. Baluschev ら (*Nano Lett.*, 5, 2482, 2005)が銀ナノ蒸着膜上の白金オクタエチルポルフィリン(PtOEP)を分散したポリ フルオレン薄膜で導波モード条件で2桁以上の増幅、K. Poorkazem ら(*J. Phys. Chem., C*, 118, 6398, 2014) が銀ナノ粒子、パラジウムオクタエチルポルフィリン(PdOEP)、ジフェニルアントラセン(DPA)を分散 したポリメタクリル酸メチル(PMMA)超薄膜で 6.6 倍の増強を報告している二例のみであった。

2. 研究の目的

本研究では、カチオン性 機能分子による UC を世界 に先駆けて実現し、二重ら せん構造 DNA に機能分子 を濃縮・組織化することで その効率を大幅に向上させ る。さらにそれらを組織化 した DNA 薄膜系を作成し、 金ナノ粒子薄膜の局在表面 プラズモン共鳴による励起 光の増幅とあわせて、分子 拡散によらない革新的高効 率光 UC を目指すことを最 終目的とした。具体的には、 可視~近赤外域を吸収する カチオン性三重項増感剤、 より短波長の蛍光を発する カチオン性発光剤分子の合



図1 増感剤と発光剤を用い、励起三重項状態発光剤の二分子反応に 基づくアップコンバージョン(TTA-UC)の模式図

成、水中プラズマ放電による金ナノ粒子の作成と薄膜化、蛍光・燐光スペクトル及び寿命評価、蛍光 量子収率評価、水溶液中に増感剤と発光剤を分散し可視〜近赤外域の定常光による UC の実現と量子 収率評価、二重らせん構造 DNA に増感剤、発光剤を濃縮・組織化させた固体薄膜を金ナノ粒子薄膜 上に形成し、UC 効率向上をはかることを目的とした。

3. 研究の方法

研究代表者長村と研究分担者3名(松田、竹原、川井)の密接な有機的連携に加えて、研究協力者 としてオリエント化学工業㈱の山崎康寛博士、北九州高専の山根大和教授及び北九州高専本科生・専 攻科生数名の協力も得て、新規化合物の合成と物性評価、均一水溶液系、DNA 組織化水溶液系と金 属ナノ粒子薄膜との複合固体膜系でのUCと効率向上などについて次のような項目の系統的な検討を 行う。1)可視から近赤外を吸収するカチオン性の新規増感剤、可視域発光剤の合成、2)それぞれ の励起三重項寿命およびエネルギー準位や発光剤の蛍光スペクトルなどの評価、3)それらを用いて 水溶液中での可視~近赤外光によるUCの実現,、量子収率評価と最適化、4)二重らせんDNA にカ チオン性増感剤、発光剤を濃縮・組織化し、金属ナノ粒子薄膜との複合DNA 薄膜系で分子拡散によ らない革新的高効率UCの実現をめざした。

4. 研究成果

平成 28~30 年度の 3 年間の研究により、主に 次のような成果が得られた。

 図2に示すような構造のカチオン性の新 規可視域増感剤 1 (meso-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphyrin のパラジウム錯体)お よび発光剤 2 (9,10-bis(4'- trimethylammmonium-4-yl)-phenyl) anthracence) を新たに合成し、水 溶液中で可視光によるアップコンバージョン (UC)を初めて実現した。さらに、これらを DNA 二重螺旋に組織化することで、UC 効率を 30



図2 合成した水溶性増感剤 1 と発光剤 2 の構造

倍向上させることに成功し、励起三重項寿命測定により増強機構を明らかにした。

吸収スペクトルシフト、および円偏光二色性スペクトルや発光強度の増加から、カチオン性化合物 は DNA 二重螺旋構造にインターカレーションあるいはグルーブバインディングで取り込まれ固定化 されていることがわかった。これらの系で増感剤のみが吸収する 532 nm の半導体レーザーで励起し て観測された発光スペクトルを図3に示す。600 nm 付近の二つの蛍光ピークに加えて、a)では705 nm, b)では 691 nm にピークをもつポルフィリンの燐光が明瞭に観測された。大きな違いは、450 nm 付 近に観測される発光剤のUC 蛍光である。820 mW/cm²の励起強度でUC 蛍光は、燐光強度に対して a)では 80.4 %, b)ではわずか 4.1 %である。標準物質として cresyl violet(Φr=0.54)を用いた相対法で UC 量子収率を評価すると、DNA 無の水溶液中で 0.0013%と非常に小さいが、DNA 存在下で 0.038 % と約 30 倍向上することがわかった。励起三重項状態の発光剤二分子衝突により一つの一重項励起状 態が生成する TTA-UC の理論収率 50%に対して、いずれもかなり低かった。これは、増感剤が4 個、 発光剤が2 個の正電荷を分子内にもつため、クーロン反発が相互作用が中性分子に比べて起こりにく いためと思われる。DNA による増強効果については、パルスレーザー励起による寿命測定でその機 構が明らかになった。水溶液中での燐光寿命は0.032 msの単一成分だが、DNA 存在下では0.172 ms (69%), 0.06 ms (31%)と燐光寿命が増加し、固定化状態の違いを反映した2 成分になった。さらに UC 蛍光の時間依存

性測定から、 **DNA** 存在系で は 34.6 µs の単 一成分だが、 DNA 無の水溶 液中では 1.35 us (87%)と 6.4 us (13%)と寿命 が非常に短いこ とがわかった。 発光剤の三重項 寿命は UC 蛍光 寿命の2倍にな るという関係を 用いると、DNA 存在系では



図 3 いくつかの励起強度(λ_{ex}= 532 nm)で観測された a) DNA(0.4 mM)存在系、 b) DNA 無の水溶液中の発光スペクトル、[<u>1</u>]=0.01 m,M, [<u>2</u>]= 0.2 mM,

69.2 μs (100%)、DNA 無の水溶液中では 2.7 μs (87%)と 12.8 μs (13%)と評価された。すなわち、DNA によって発光剤の三重項寿命が 5.4~25.7 倍増加することがわかった。このような発光剤三重項寿命 の違いが、UC をもたらす二分子反応の三重項一三重項消滅に非常に有効に働き、DNA によって UC 効率が約 30 倍増加したと結論された。

本研究の条件では発光剤濃度が DNA 塩基対濃度の 1.25 倍になっているので、平均で発光剤の4個に一個 は同じ塩基対近傍にあり、図4に模式的に示すように DNA 二重螺旋中に規則的に組織化された増感剤と発 光剤間のエネルギー移動、発光剤間のエネルギーマイ グレーション、発光剤励起三重項の TTA がうまく機 能すると考えられる。

2) 金ナノ粒子薄膜上に形成したカチオン性ポルフ イリン増感剤を組織化した DNA 超薄膜での燐光がガ ラス基板に形成したものに比べ 90 倍以上の増強を実 現し、その機構を明らかにした。

超薄膜の発光挙動を観測するために、図5に示すよ うな測定系を新たに構築した。専用ホルダーに固定し た基板は2軸ステージで上下左右方向に可動で、試料 からの発光は励起光をノッチフィルターでカットし光



図4 DNA 分子組織系 TTA-UC の模式図

ファイバーを通してミニ分光器で検出した。増感剤 <u>1</u>(0.1 mM)を含む DNA(4 mM)水溶液を脱気して から金ナノ粒子薄膜上あるいはガラス基板上にスピンコートした。金ナノ粒子は水溶液中のプラズマ 放電により作成し、濃縮後ガラス基板に滴下、乾燥させて作成した。二種類の基板上で観測された発 光スペクトルを図6に示すが、1 は金ナノ粒子薄膜上、2,3 はガラス基板上で、3 は2を 10 倍拡大 したもので右軸に値を示している。金ナノ粒子薄膜上ではガラス基板上に比べてピーク強度で約 94 倍の増強が確認された。金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴による燐光増強については、2005 年からいくつか報告されている。例えば、L.J. Rothernberg ら(*J. Am Chem. Soc.*, 127, 6087, 2005) は、銀鏡反応でガラス基板に作成した銀ナノ粒子の上に PtOEP を分散したポリスチレン薄膜をスピ ンコートし、ガラス基板上に対して最大で 215 倍の燐光増強を報告した。金ナノ粒子については、J.C Ostowski ら(*Adv. Funct. Mater.*, 16, 1221, 2006)が PtOEP 燐光の 1.9 倍の増強を報告しているのみ である。本研究で観測された金ナノ粒子薄膜による燐光増強はこれよりずっと大きく、銀ナノ粒子の

それに迫るものである。

増強機 構を解明 するため に、増感 剤1を含 te DNA 薄膜のパ ルスレー ザー励起 による燐 光減衰挙 動を調べ た。金ナ ノ粒子薄 膜上の DNA ス ピンコー



ピンコー 図5 超薄膜の 532 nm 励起に ト膜では、 よる発光スペクトル測定系

 $\tau_1 =$

0.202 ms (53 %), τ_2 = 0.0245 ms (47 %)で



図6 増感剤 <u>1</u>を含む DNA 超薄膜の発光スペクトル;1:金ナノ粒子薄膜上、2,3(右軸で10倍拡大):ガ ラス基板上

あった。一方、ガラス基板上のスピンコート膜では信号が弱すぎて測定できなかったので、膜厚が約 3桁大きいキャスト膜で測定して、 τ_1 =0.383 ms (52%), τ_2 =0.0487 ms (48%)と求められた。寿命に 分率をかけて求めた平均寿命は、それぞれ 0.118 ms, 0.222 ms になった。ガラス基板上での値は希薄 溶液中の燐光寿命(0.209 ms)とよく対応し、DNA 薄膜中で増感剤が分子分散し固定化されていること がわかる。これに対して、金ナノ粒子薄膜上では寿命が約半分になり、金の局在表面プラズモンで輻 射失活過程が加速されていることが明らかになった。金属ナノ粒子が存在すると分子励起状態の失活 過程は図 7 のように、不在の場合の輻射(k_r)、無輻射(k_{nr})過程に加えて、金属との相互作用による輻 射(km_r)、無輻射(km_{nr})過程を考える必要がある。図 7 に示すように、金属ナノ粒子基板での量子収率 および寿命のガラス基板に対する相対値は、、(7),(8)式で表される。すなわち、金属ナノ粒子との相互 作用があると発光寿命は短くなり、発光量子収率は増加する。 励起波長での電場増強度を $E^2(\lambda_{ex})$ と 電視逆数



Rothernberg らも銀ナノ粒子の上に PtOEP を分散したポリスチレン薄膜で報告している。彼らと同様に励起波長での電場増強も確実に存在すると考えられる。

3)フタロシアニン誘導体を増感剤、ルブレンを発光剤とする赤色からオレンジ色へのアップコン

<u>バージョンを実現した。</u>図8に構造を示す化合物のトルエン溶 液(<u>3</u>: 0.02, <u>4</u>: 1 mM)を脱気後、670 nm の半導体レーザーで増 感剤を励起すると、568 nm にピークをもつ UC 発光が観測さ れた。UC 発光はルブレンの直接励起による蛍光スペクトルと 一致した。640 nm パルスレーザー励起により 1040 nm に<u>3</u> の燐光が観測された。ルブレンの三重項は 1087.6 nm にピー クをもつことが知られており、<u>3</u>の三重項状態からルブレンへ 効率的にエネルギー移動し、ルブレン三重項の二分子衝突消滅 (TTA) により励起一重項状態が生成し、UC 蛍光が観測された と結論できた。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計13件)

- Tomonori Ono, Kaoru Kawasaki, Keiji Tanaka Toshihiko Nagamura; Ultrafast photoresponsive materials for all-optical light modulation by polymer thin films, Polymer, 116, 523-533 (2017). DOI: 10.1016/j.polymer.2017.02.051
- 2) Shinya Taguchi, Hirofumi Kawazumi, Toshihiko Nagamura, Hirotaka Okabe, Naoki Matsuda; *In situ* observation of desorption reaction of cytochrome *c* from solid/liquid interfaces with slab optical waveguide spectroscopy, Analytical Sciences, 33, 461-463 (2017).
- Ayaka Fukuzaki, Hideki Kawai, Tomomi Sano, Kenji Takehara, Toshihiko Nagamura; Efficient upconversion by water-soluble cationic sensitizer and emitter in aqueous solutions with DNA, ACS Biomaterials Science and Engineering, 3 (8), 1809-1814 (2017). DOI: 10.1021/acsbiomaterials.7b00238
- 4) Naoki Matsuda, Tatsurou Nakashima, Hirotaka Okabe, Hiroshi Yamada, Hidenobu Shiroishi, Toshihiko Nagamura; Preparation of Au nano-particle dispersed water solution without surfactant for surface-enhanced Raman scattering platform, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 653, 137-143 (2017). DOI: 10.1080/15421406.2017.1351269
- 5) Toshihiko Nagamura, Ayaka Fukuzaki, Hiroya Morita, Hideki Kawai, Kenji Takehara, Naoki Matsuda; Photon upconversion by DNA with cationic sensitizer and emitter in aqueous solutions and in thin films deposited on gold nanoparticles, *IEICE Technical Reports*, **117**, 9-13 (2017).
- 6) Toru Okawara, Reo. Kawano, Hiroya Morita, Alan Finkelstein, Renjiro Toyofuku, Kanako Matsumoto, Kenji Takehara, Toshihiko Nagamura, Seiji Iwasa, Sanjai Kumar; Synthesis, crystal structure, and photoluminescent properties of 3,3',4,4'-tetraethyl-5,5'-divinyl-2,2'-bipyrroles derivatives, *Molecules*, 22 (11), 1816-1-12, (2017). DOI:10.3390/molecules22111816
- 7) Naoki Matsuda, Hirotaka Okabe, Toshihiko Nagamura, Ayako Omura, Miki Nakano, Koji Miyake; *In situ* observation of desorption and direct electron transfer reaction of cytochrome *c* on bare ITO electrode with electrochemical slab optical waveguide spectroscopy, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **19** (7), 4350-4354 (2019).
- 8) Hiroya Morita, Hideki Kawai, Kenji Takehara, Naoki Matsuda, Toshihiko Nagamura Emission enhancement of water-soluble porphyrin immobilized in DNA ultrathin films by localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles, *IEICE Transactions on Electronics*, **102-C** (2), 100-106 (2019).
- 9) Hirokazu Yamane, Mayo Kawahara, Genta Takatoki, Masataka Taguchi, Yasuhiro Yamasaki, Toshihiko Nagamura; Photon upconversion dyes system with red to yellow wavelength conversion function, *IEICE Transactions on Electronics*, **102-C** (2), 107-112 (2019).
- 10) Naoki Matsuda, Hirotaka Okabe, Ayako Omura, Miki Nakano, Koji Miyake, Toshihiko Nagamura' Hideki Kawai; *In situ* observation of capturing of BTB molecules from aqueous solution with hydrophobic DNA nano-film, *IEICE Transactions on Electronics*, **102-C** (2), 203-206 (2019).
- 11) Naoki Matsuda, Hirotaka Okabe, Ayako Omura, Miki Nakano, Koji Miyake, Toshihiko Nagamura Hideki Kawai; *In situ* observation of immobilization of Cytochrome c into hydrophobic DNA nano-film, *IEICE Transactions on Electronics*, E102-C (6), 471-474 (2019).
- 他2編(和文)公表済み

〔学会発表〕(計14件)

- 1) 福崎彩夏、長村利彦、大川原徹、竹原健司;カチオン性アントラセン系色素の合成とアップコン バージョン発光、第53回化学関連支部合同九州大会、OC4-087、北九州市 (2016.7.4)
- 2) 福崎彩夏、長村利彦、大川原 徹、川井秀記、竹原健司;カチオン性アントラセン系色素の合成と アップコンバージョン発光への DNA 活用、2016年光化学討論会、1P049,東京都目黒区(2016.9.6)
- 3) 堀 直人、山崎康宏、長村利彦、山根大和; ヘテロ元素含有新規フタロシアニン誘導体色素を用い た光アップコンバージョン色素系、2016年光化学討論会、1B18, 東京都目黒区(2016.9.6)
- 4) 高時元汰、堀 直人、山﨑康寛、長村利彦、山根大和;ヘテロ元素含有フタロシアニン誘導体色素 多分岐共重合体を用いた光アップコンバージョン色素系、第 54 回化学関連支部合同九州大会、 PF-4-080、北九州市 (2017.7.3)
- 5) 浦田恭聖、山崎康寛、長村利彦、山根大和;光アップコンバージョン色素系含有多分岐共重合体 の研究開発、第54回化学関連支部合同九州大会、PF-4-086、北九州市 (2017.7.3)
- 6) 長村利彦、福崎彩夏、森田博也、川井秀記、竹原健司、松田直樹;カチオン性増感剤と発光剤を 組織化した DNA による水溶液中および金ナノ薄膜上でのエネルギーアップコンバージョン、電 子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、OME2017-24,特別招待講演、壱岐市(2017.7.31)
- 7) 浦田恭聖、山崎康寛、長村利彦、山根大和; Light emission characteristics of hyperbranched copolymer with photon upconversion dyes system, 2017 年光化学討論会、1P02、仙台市 (2017.9.4).
- 8) 森田博也、福崎彩夏、長村利彦、川井秀記、松田直樹、大川原 徹、竹原健司; DNA に組織化した カチオン性色素による水溶液中アップコンバージョンと固体薄膜系への展開、2017年光化学討論 会、2P05、仙台市 (2017.9.5)
- 9) 長村利彦、森田博也, 福崎彩夏、竹原健司、川井秀記、三村秀典、松田直樹; DNA 二重螺旋によ

る光機能性色素の高度組織化とエネルギー上方変換、平成 29 年度生体医歯工学共同研究拠点成果 報告会、横浜市(2018.3.9)

- 10) Hirokazu Yamane, Yasutaka Urata, Genta Takatoki , Hidekazu Konishi, Toshikiko Nagamura; Light emission characteristics of hyperbranched copolymer with photon upconversion dyes system, 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics, P-048, Tosu (2018.5.31)
- 11) Hiroya Morita, Miyuu Mizunoe, Hideki Kawai, Kenji Takehara, Naoki Matsuda, Toshihiko Nagamura; Emission enhancement of water-soluble dyes immobilized in DNA ultrathin films by localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles, 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics, O8-5, Tosu (2018.6.1)
- 12) 田口正崇、吉野快音、山﨑康寛、長村利彦、山根大和; ヘテロ元素を含有するエチルヘキシル基 末端新規フタロシアニン誘導体色素を用いた光アップコンバージョン色素系の上方エネルギー変 換特性, 第 55 回化学関連支部合同九州大会、PC-1-005、北九州市 (2018.7.2)
- 13) 山口耕平、森田博也、長村利彦、川井秀記、松田直樹、大川原徹、竹原健司; DNA 超薄膜に固 定化された色素の金属ナノ粒子局在表面プラズモン共鳴による発光増強、2018 年光化学討論会、 2P082、西宮市 (2018.9.6)
- 14) 長村利彦、山口耕平、森田博也、山根大和、竹原健司、川井秀記、三村秀典、松田直樹; DNA 二 重螺旋による光機能性色素の高度組織化とエネルギー上方変換、平成 30 年度生体医歯工学共同研 究拠点成果報告会、東京都文京区(2019.3.8)

〔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 なし

6. 研究組織

(1)研究分担者 研究分担者氏名:松田 直樹 ローマ字氏名:Naoki Matsuda 所属研究機関名:国立研究開発法人産業技術総合研究所 部局名:製造技術研究部門 職名:上級主任研究員 研究者番号(8桁):10344219

研究分担者氏名:竹原 健司 ローマ字氏名:Kenji Takehara 所属研究機関名:北九州工業高等専門学校 部局名:生産デザイン工学科 職名:教授 研究者番号(8桁):50249877

研究分担者氏名:川井 秀記 ローマ字氏名:Hideki Kawai 所属研究機関名:静岡大学 部局名:工学系研究科 職名:准教授 研究者番号(8桁):80324341

(2)研究協力者 研究協力者氏名:山崎 康寛 ローマ字氏名:Yasuhiro Yamasaki

研究協力者氏名:山根 大和 ローマ字氏名:Hirokazu Yamane