

RI・放射線利用研究経過 報告書

平成25年度

首都大学東京 RI 研究施設運営委員会

ま え が き

首都大学東京南大沢キャンパスにおいて放射線業務従事者として登録されている研究グループより平成25年度の研究経過報告書のご提出をいただき、こちらにまとめました。特に、理工系共通施設であるR I 研究施設を利用されているグループには必ず提出して下さるようお願いしたところ、全32件のご報告をいただきました。経過報告書をご提出いただきました各研究室の先生方には深く御礼申し上げます。これからもますます多くのグループが、R I 研究施設を利用されることを期待しております。

R I を日頃取り扱われている方々に対しまして大変基本的なことで恐縮ではありますが、安全な取り扱いを徹底するため、以下をお願い申し上げます。

<放射線取扱業務従事者認定について>

放射性同位元素を取り扱う際には放射線取扱業務従事者としての認定を受ける必要があります。そのため、教育訓練と健康診断を定期的に受けることが放射線障害防止法で定められています。教育訓練の未受講、健康診断の未受診のまま、R I を使用することはできませんので実験責任者の先生方におかれましては研究室所属学生、客員研究員等の方に該当者がいないか今一度、ご確認ください。

<R I 購入、譲受、使用、保管、廃棄に関する書類提出について>

R I の購入および譲受の際にはアイソトープ注文書（購入のみ）、購入・譲受許可申請書、使用許可申請書、実験計画書のR I 管理室への提出が必要です。受取時には受入・払出し・保管・廃棄台帳、さらに使用後は使用・保管・廃棄の記録の提出が必要となります。

<学外施設の使用について>

学外施設でR I を使用する際には、受入先の許可書の他に本校で保管する他事業所放射線作業従事計画書の提出が必要となります。

南大沢キャンパスの放射線業務従事者の皆様方におかれましてはお手数を上記書類の提出をお忘れなきよう、よろしくお願い申し上げます。尚、ご提出いただきました書類は三年に一度、原子力安全技術センターにより行われる定期検査・定期確認の際に提出し、検査を受けることになっております。次回は平成28年の3月に予定されています。書類に不備がありますとR I 研究施設の利用ができなくなる恐れがあります。正確で速やかな内容の書類記載と提出をくれぐれもお願いいたします。その他、R I 研究施設の使用等の詳細については毎年度4月に開催される教育訓練の際に皆様にお配りしております首都大学東京南大沢キャンパス放射線障害予防規程に記載がありますのでよくお読みいただいた上、規程を遵守した上での施設利用をお願いいたします。

最後になりますが今後とも関係各位のご理解、ご協力を賜り、R I 研究施設が安全に維持、管理していただけますよう、今後ともご協力のほどどうかよろしくお願い申し上げます。

平成26年11月
首都大学東京 RI 研究施設運営委員会
久富木 志郎

目 次

I 平成25年度 利用状況の概要

1. 認定されている放射線業務従事者数	1
2. RI研究施設利用者	1
3. 利用時間	1
4. 放射性物質の出入	1
5. 教育訓練の実施	1
6. 健康診断	2
7. 個人被ばく管理	2
8. 業務委託	3
9. 放射線安全管理室委員会	3
10. 放射線管理状況報告書の提出	3
11. 学外での利用	3
12. RI研究施設の維持運営	3
13. その他	4

II 平成25年度研究課題一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5

III RI研究施設を利用して行われた研究

1. 化学コース：宇宙化学研究室	
-①核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究	
②重元素と原子核反応の放射化学的研究-	7
2. 化学コース：生物化学研究室	
-タンパク質・核酸の構造と生物活性に関する研究-	8
3. 化学コース：同位体化学研究室	
-①メスバウアー分光法を用いた機能性ガラス・セラミックスのキャラクタリゼーション	
②金属フラーレンの放射化学的研究-	9
4. 生命科学コース：神経分子機能研究室	
-Cdk5の活性制御と脳機能に関する研究-	11
5. 生命科学コース：植物環境応答研究室	
-植物の光環境応答に関する研究-	12
6. 生命科学コース：細胞遺伝学研究室	
-ショウジョウバエを用いた遺伝子機能解析-	12
7. 生命科学コース：環境微生物学研究室	
-環境中の微生物による物質代謝の研究-	13
8. 生命科学コース：細胞生化学研究室	
-細胞の増殖と恒常性維持に関わるタンパク質の動態解析-	14
9. ヘルスプロモーションサイエンス学域：運動分子生物学研究室	
-骨格筋における糖および脂質代謝機構の解析-	14

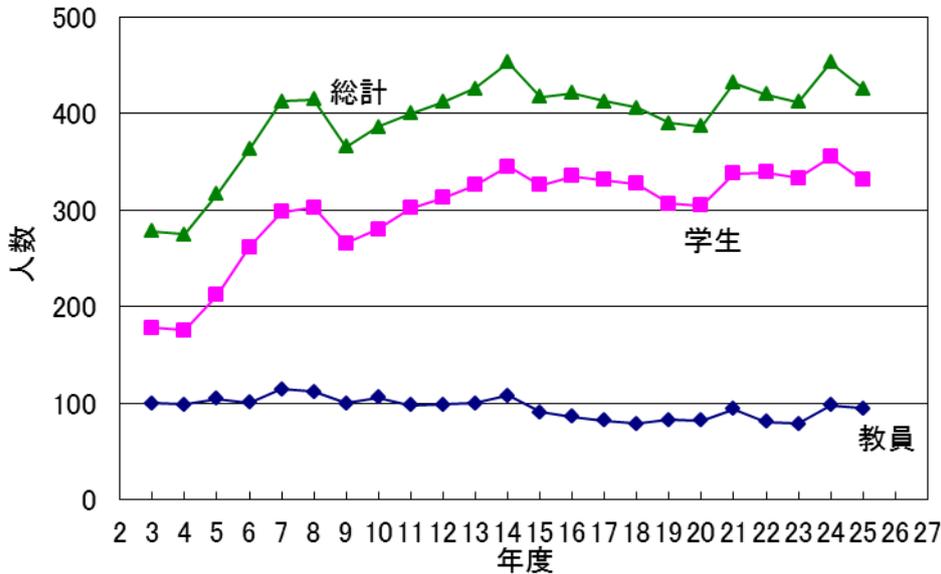
19. 分子応用化学コース：春田研究室（材料設計化学）	
－金ナノ粒子の触媒作用に関する研究－	3 6
20. 分子応用化学コース：宍戸研究室（環境調和化学）	
－固体表面上における触媒活性種の構造解析－	3 7
21. 分子応用化学コース：久保研究室（環境調和・材料化学）	
－X線回折による含ホウ素分子集合体の構造解析－	3 7
22. 分子応用化学コース：瀬高研究室（先端物質デザイン）	
－有機ケイ素化合物の構造解析－	3 8
23. 地理環境コース：地形・地質学研究室	
－放射化学的手法を利用した堆積物形成過程の解明－	3 9
V 研究成果など	4 0

I 平成 25 年度 利用状況の概要

1. 認定されている放射線業務従事者数 426 人(X線のみ取り扱う者も含む)
(平成 25 年 6 月 4 日付)



放射線業務従事者数の推移



教職員： 95 人
 都市教養 73 人、都市環境 17 人、OU 5 人
 学 生： 331 人
 都市教養 227 人、都市環境 92 人、OU 12 人
 (学生の所属については、指導教員の所属先とした。)

2. R I 研究施設利用者 ~20 人/日 出入の延べ人数では、~50 人。

3. 利用時間

- 9 時~17 時 (月~金曜日)、それ以外の時間に使用する場合には、時間外届が必要となる。通常の利用時間：9 時~22 時 (月~日曜日)
- 施設利用のできない日：平成 25 年 12 月 30 日 (月)~平成 26 年 1 月 3 日 (金) (年末年始) 及び電気設備法定点検日 (平成 26 年 3 月 8 日 (日)、9 日 (日))、その他清掃日 (年 4 回)、排気設備の定期点検、貯留槽の清掃などのため数回程度利用できない日がある。

4. 放射性物質の出入 (平成 25 年度) () は平成 24 年度

R I 購入件数 28 件 (37 件) 主な核種 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{32}P 、 ^{35}S

R I 譲受件数 22 件 (24 件) 主な核種 ^{57}Co 、など

5. 教育訓練の実施

第 1 回：平成 25 年 4 月 2 日 (火) (11 号館 204) 対象：継続者のみ 【再教育】 [151 人]

午前： 10 時 30 分~12 時

1) 放射線障害予防規程関係 (30 分) 放射線取扱主任者 久富木 志郎

2) 放射線障害防止法関連 (45 分) 放射線取扱主任者 久富木 志郎

(放射線事故の事例の紹介を含む)

3) R I 研究施設の利用について (15 分) 放射線管理室

第2回：平成25年4月8日（月）（11号館204）対象：新規及び継続者 【新規・再教育】

午前：10時30分～12時（新規及び継続者）〔午前のみ 94人〕

午後：13時～17時30分（新規者のみ）〔午前・午後 152人〕

R I 件施設責任者挨拶 都市教養学部理工学系長 可知 直毅

1) 放射線障害予防規程関係（30分） 放射線取扱主任者 久富木 志郎

2) 放射線障害防止法関連（60分） 放射線取扱主任者 久富木 志郎

（放射線事故の事例の紹介を含む）

3) 放射性同位元素等の取扱い

i) 物理学関係 都市教養学部理工学系 物理学コース 汲田 哲郎

ii) 化学関係 都市教養学部理工学系 化学コース 大浦 泰嗣

iii) 生物学関係 都市教養学部理工学系 生命科学コース 川原 裕之

（放射線の人体への影響を含む。）

iv) R I 安全取扱（全般） 放射線取扱主任者 久富木 志郎

特 別：平成25年4月12日（金）（11号館204）対象：生命科学コース関連継続者のみ

午後：16時20分～17時50分 【再教育】〔26人〕

1) 法令関係 放射線取扱主任者 久富木 志郎

2) R I の取扱等について 生命科学コース担当者

第3回：平成25年4月16日（火）（11号館202室）対象：X線継続者のみ 【再教育】

午前：10時30分～12時〔19人〕

1) X線の法令関係について 放射線取扱主任者 久富木 志郎

2) X線の取扱いについて 都市環境学部材料化学コース 吉田 博久

追加I：平成25年4月27日（土）（8号館300室）対象：継続者〔10人〕

午前：10時30分～12時00分（継続者のみ）

追加II：平成25年12月14日（土）（8号館305室）対象：新規〔2人〕

（秋入学、外国人留学生に対して）

午前：9時30分～12時30分

1) 放射性同位元素等の取扱い

i) 物理学関係 放射線取扱主任者 久富木 志郎

ii) 化学関係 放射線取扱主任者 久富木 志郎

iii) 生物学関係 放射線取扱主任者 久富木 志郎

（放射線の人体への影響を含む。）

午後：13時30分～16時30分

2) 放射線障害予防規程関係（30分） 放射線取扱主任者 久富木 志郎

放射線障害防止法関連（60分） 放射線取扱主任者 久富木 志郎

（放射線事故の事例の紹介を含む）

3) R I 安全取扱（全般） 放射線取扱主任者 久富木 志郎

6. 健康診断

学 生：放射線障害防止法に基づき年1回〔23日：223人，24日：110人〕

日 時：平成25年4月23日（火）、24日（水）9：30～16：30（昼休みあり）

場 所：8号館2階大会議室（JA神奈川県厚生連保健福祉センターに委託）

7. 個人被ばく管理

放射線業務従事者として認定された人に対して、毎月ガラスバッジを配布して行っている。測定は業者委託（(株)千代田テクノル）：教職員についても首都大学東京として委託（契約は荒川キャンパスも一緒）。

8. 業務委託

1) 測定・清掃関連 ((株) イング)

- ・放射線作業の場の測定、空气中放射性物質濃度の測定など(作業環境測定を含む)
4/4、5/9、6/7、7/12、8/2、9/5、10/3、11/8、12/6、1/9、2/6、3/5に実施。
- ・清掃(床、ドラフト:4回/年):6/7、9/6、12/5、3/6に実施予定。
- ・放射線管理業務の一部

形態:月~金(8:30~17:00)放射線管理業務補助業務など遂行のため1名常駐(高橋義剛氏 => 11月から橋本岳真氏に交替)

2) 設備保守点検委託(富士電機システムズ(株))

排気・給気設備、排水設備、実験冷却水設備、モニタリングシステムなど。
排気フィルタの交換は5月に実施。

○春季の設備定期点検

期間:平成25年5月13日(月)~5月17日(金)実施

項目:チラーユニット、空調・換気・MD系統自動制御、温水ボイラー、実験冷却水、エアハンドリングユニット、送・排風機など

○秋季の設備定期点検

期間:平成25年11月(月)~11月15日(金)実施

項目:春季実施項目の他、排水設備、実験冷却水槽・貯留槽などの清掃、モニタリングシステムの点検・校正などの点検

9. 放射線安全管理室委員会

放射線管理の実務は、担当の教員(化学コース准教授:久富木、同助教:秋山)及び業務委託常駐者で行っているが、管理上の具体的問題点、方法等の検討、協力などのために管理室委員会が設置されている。

委員:汲田(物理)、大浦(化学)、春田(生命)、古屋(生命)、斉藤(生命)、山崎(都市基盤環境)、秋山(管理室)

開催:年1、2回及び教育訓練時の受付など 1回目:12/17、2回目:3/4

10. 放射線管理状況報告書の提出

4月1日から翌年の3月31日までの期間における事業所の放射性同位元素の在庫及び放射線管理の状況について、事業所長を通じて原子力規制委員会委員長へ提出した。(平成25年6月末)

11. 学外での利用 届出:29件(本事業所では、学外での利用が比較的多い。)

- 1) 原子力研究開発機構(原子力科学研究所)
- 2) 高エネルギー加速器研究機構
- 3) 理化学研究所
- 4) (財)高輝度光科学研究センター
- 5) 放射線医学総合研究所
- 6) 京都大学原子炉実験所
- 7) 分子科学研究所 など

12. R I 研究施設の維持・運営

- ・R I 研究施設は、444TBq (^{60}Co) の密封線源と下限数量の18万倍となる非密封線源の貯蔵能力を有しているため、特定許可使用者に認定されている。 ^{60}Co 線源は、高レベル線源として届出済み。
- ・管理区域において実験を希望する場合には、予め申請しR I 研究施設運営委員会の許可が必要。新たな核種を装置などを使用する場合には、放射線安全管理部会の許可が必要。
- ・管理区域内には、主任者又は管理室の許可がなければ入室はできない。
- ・放射線施設は、使用施設などの位地、構造及び設備について技術上の基準が定められており、その基準に適合するよう維持しなければならない。例えば、排気能力が下がったり、床や壁に亀裂が入ったりしたことを経年劣化によるものだから仕方がないとは言えず、常に許可が下りたときの状態(条件)を維持しなければならない。また、技術基準に関わっている箇所については勝手に変更したり、交換することはできない。(変更許可申請が必要となる。)
- ・許可使用に係る変更許可申請書を現在作成中(アクチノイド元素の使用)

1.3. その他

- ・放射線取扱主任者定期講習 6/10(月)
- ・R I 研究施設内蛍光灯交換工事 8/15(木)～8/21(水)
- ・大学等放射線協議会安全研修会 8/27(火)、放射線安全管理講習会(日程が合わず出席不可)
- ・R I 定期検査・定期確認 H. 26. 3/6(木)実施 => 合格
- ・電気設備定期検査 H. 26. 3/8(土), 9(日)実施
- ・教育訓練 健康診断の受け忘れ、年度途中で採用される教員、秋入学する学生への対応、
- ・RI 研究施設の使用ルール、守られていないケースがある。
 <例>非密封 ^{14}C , ^3H , ^{32}P 使用後の実験スペース除染の不徹底。深夜の空調運転依頼。
 時間外使用時の貯蔵室不施錠、不消灯。急な RI の購入依頼。

II 平成25年度研究課題一覧

放射線業務従事者として登録されている教職員・学生による研究活動は、R I 研究施設、共同利用 X 線装置やコース、研究室に設置されている X 線装置の利用、学外の共同利用施設などでの利用など多岐にわたっている。以下の表にそれぞれの研究課題を示す。

平成 25 年度放射線関連研究課題一覧

都市教養学部 理工学系

コース/研究室	課 題
数理科学/計算システム	ガンマ線吸収による半導体特性変化の研究
物理学/原子物理実験	高エネルギー加速器を用いた原子物理実験
ナノ物性 I	ナノ構造体の X 線回折と核磁気共鳴による物性研究
ナノ物性 II	X 線による SWCNT の構造解明
粒子ビーム物性	中性子線・X 線を用いた物性研究
ESR 物性解明	磁気共鳴測定に用いる試料の X 線解析
高エネルギー実験 (汲田研究室)	① ポジトロニウムの生成および消滅過程の研究 ② 高エネルギー加速器を用いた素粒子実験 ③ 誘電率の放射線照射効果に関する研究
高エネルギー実験 (千葉研究室) / 光・マイクロ波工学(上條研究室)	誘電率の放射線照射効果に関する研究 (電気電子・光マイクロ波工学研究室と共同)
電子物性	強相関電子系物質の電子状態の研究
宇宙物理実験	宇宙観測用 X 線検出器の開発
化学/物性物理化学	分子性物質の物性と構造研究
分子集合系物理化学	分子集合構造体の X 線・中性子散乱を用いた構造解析
無機化学	遷移金属錯体を用いた新物質の合成・構造研究
宇宙化学	核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究
有機化学	高性能分子触媒の開発と高機能材料の精密合成
反応物理化学	① 高エネルギーイオン衝突実験 ② ガンマ線照射実験
有機合成化学	X 線を用いた有機化合物の構造決定
生物化学	タンパク質・核酸の構造と生物活性に関する研究
同位体化学	① メスバウアー分光法を用いた機能性ガラス・セラミックスの キャラクターリゼーション ② 金属フラーレンの放射化学的研究
伊與田	新規有機パイ電子系の構造解析

都市教養学部 理工学系

コース/研究室	課 題
生命科学/神経分子機能	Cdk5 の活性制御と脳機能に関する研究
発生プログラム	脊椎動物の発生に関わる分子機構の解明
植物ホルモン機構	植物ホルモン生合成調節および胚発生機構
植物環境応答	植物の光環境応答に関する研究
細胞遺伝学	ショウジョウバエを用いた遺伝子機能解析
環境微生物学	環境中の微生物による物質代謝の研究

細胞生化学	細胞の増殖と恒常性維持に関わるタンパク質の動態解析
進化遺伝学	未定
機械工学 /精密機械材料(高橋研)	材料強度に関する研究
環境機能材料工学(吉葉研)	グリーンコンポジットの創製と結晶学的キャラクタリゼーションに関する研究
航空宇宙材料(筧研)	単結晶ニッケル基超合金の高温特性
電気電子工学 /超伝導応用工学	粉末X線回折を用いた超伝導体および関連する無機化合物の結晶構造評価

都市環境学部

都市基盤環境 /衛生工学	γ線照射による難分解性高濃度有機性廃水の処理
分子応用化学 / 機能システム化学(川上研)	芳香族ポリイミドの合成と物性に関する研究
材料設計化学(金村研)	高機能セラミックス材料の構造解析
有機合成化学(山口研)	機能性ルテニウム錯体の合成と構造解析
分子物性化学(吉田研)	機能性有機材料の構造解析
分子変換化学(井上研)	光応答性層状複合体の微細構造と形態変化メカニズムの解明
分子変換化学(高木研)	有機無機複合材料の構造解析
材料設計化学(春田研)	金ナノ粒子の触媒作用に関する研究
環境調和化学(宍戸研)	固体表面上における触媒活性種の構造解析
分子計測化学(久保研)	X線回折による含ホウ素分子集合体の構造解析
先端物質デザイン(瀬高研)	有機ケイ素化合物の構造解析
地理環境 /地形地質学	放射化学的手法を利用した堆積物形成過程の解明

人間健康科学研究科

ヘルス・モーションサイエンス /栄養生化学	消化管におけるミネラル吸収調節メカニズムに関する研究
運動分子生物学	骨格筋の糖質および脂質代謝の解析

Ⅲ RI 研究施設を利用して行われた研究

RI 研究施設を主として利用して行われた研究の経過報告書（研究課題・研究概要）などを示す。成果については、後段にまとめて掲載した。

都市教養学部理工学系

1. 化学コース：宇宙化学研究室

○研究課題

- ① 核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究
- ② 重元素と原子核反応の放射化学的研究

○研究概要

種々の宇宙化学的，地球化学的試料を用いて，その元素組成や宇宙線生成核種濃度を調べ，太陽系の形成や惑星の進化過程の研究を行っている．元素組成定量のために，日本原子力研究開発機構 (JAEA) や京都大学原子炉実験所の研究炉や電子線形加速器を利用した放射化分析法を主として利用している．放射化分析法は，安定核種を核反応により放射性核種に変換し，これから放出される放射線を測定することにより，元素濃度を定量する分析法である．既存の方法を利用するだけでなく，新たな試料に適用するための開発も同時に行っている．

以下に 25 年度に得られた成果の一部を紹介する．

ベトナムから回収されたテクタイトの研究

テクタイトは，地球上での隕石衝突によって生成したガラスである．これまでのテクタイトの化学組成による研究で，テクタイトから隕石の痕跡を発見した例はないに等しい．その理由として，隕石の痕跡の根拠になる親鉄性元素がテクタイト中には，極微量にしか含まれていないということにある．そこで，本研究では，テクタイト中に含まれているであろう隕石の痕跡を発見することを目的とした．

本研究で用いた試料は，ベトナムで回収された 13 個のテクタイトである．粉末にしたテクタイトを京都大学原子炉の Pn-3 にて 10 秒間中性子を照射し，ただちに γ 線を測定した．その後，同試料を Pn-2 にて 4 時間照射し，適当な時間間隔で数回 γ 線の測定を行った．Mg の定量のために，誘導結合プラズマ発光分光分析法も用いた．

本研究で分析した 13 個のテクタイトは，一部の元素 (Cr, Ni, Co) の除き，これまでに報告されているベトナムから回収されたテクタイトの報告値と一致した．13 個のテクタイトの希土類元素存在度パターンは，地球の上部地殻と同じパターンを示しており，これまでに報告されているようにテクタイト

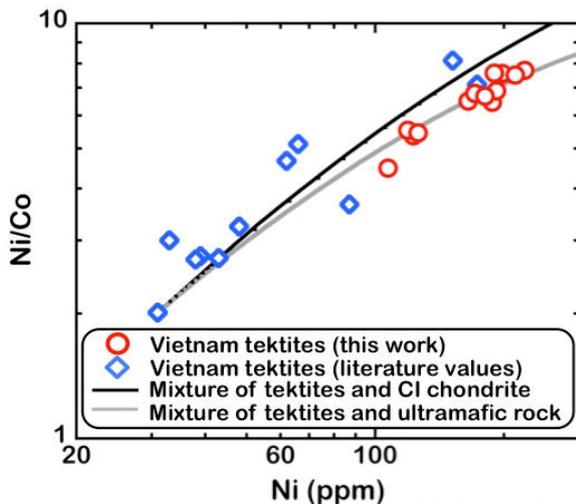


図 1. テクタイトの Ni 濃度と Ni/Co 比の関係．図中の黒色と灰色の実線は，それぞれテクタイトとコンドライト，長苦鉄質岩の混合線に対応する．

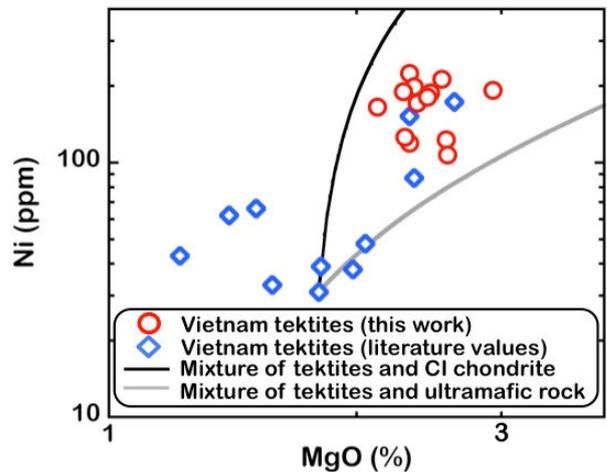


図 2. テクタイトの MgO 濃度と Ni 濃度の関係．図中の黒色と灰色の実線は，それぞれテクタイトとコンドライト，超苦鉄質岩の混合線に対応する．

の前駆物質は、地殻物質であると考えられる。図1には、Ni濃度に対するNi/Co比をプロットした。図1より、本研究で分析したテクタイトは、これまでに比べてNi濃度とNi/Co比が高いことがわかる。ベトナムで回収されたテクタイト間でNi濃度が高くなるに従い、Ni/Co比も高くなっていることがわかる。この傾向を説明するために、Ni濃度の低いテクタイトとCIコンドライト隕石あるいは超苦鉄質岩の混合を考えた。図1で明らかのように、Ni濃度とNi/Co比からは、本研究で分析したテクタイトのNi濃度とNi/Co比が高い理由がはっきりしない。そこで、図2にMg濃度とNi濃度をプロットした。図1のように、テクタイトとCIコンドライト隕石あるいは超苦鉄質岩の混合線も図2に示した。本研究で分析したテクタイトは、CIコンドライト隕石との混合線と超苦鉄質岩の混合線の間にプロットされている。本研究で分析したテクタイトの高いNi含有量とNi/Co比を説明できなかったが、今後、白金族元素を定量することにより、説明することが可能であると考えられる。

光量子放射化分析のための光核反応収率の測定

放射化分析法は非破壊で高感度な微量分析ができるすぐれた分析法で、中性子を放射化源とする中性子放射化分析法(NAA)が主に利用されている。電子の制動放射線を利用した光量子放射化分析法(PAA)は、NAAと相補的な関係にあり、NAAで定量困難な元素の定量が可能である。しかし、PAAはNAAほど利用されていないのが現状である。一般にPAAは電子加速器を利用するため、原子炉ほどマシンタイムが取れないという側面があるが、 (γ, n) 反応収率のデータが (n, γ) 反応断面積のようによく整備がなされていないため、どの程度の誘導放射能が生成するかの見積もりが困難であり、どの程度分析可能か予測しづらいこともPAAの利用が少ない理由のひとつと考えられる。Segabade et al.のPAAの教科書に掲載されている表が、もっともよく整備されている収率データの一つであると思われるが、Niモニターとの誘導放射能比として表示されているため、より汎用的な光核反応収率の測定を始めた。

50~100 mgの試薬を高純度アルミ箔に包んで、直径8mmのペレットを作成し、これを照射試料とした。

これらをNi箔(直径8mm)とともに、京都大学原子炉実験所の電子線形加速器で発生させた最大エネルギー30 MwVまたは20 MeVの制動放射線で照射した。

照射後、Ge半導体検出器により γ 線を測定し、 (γ, n) 反応により生成した放射性核種を定量した。絶対収率を得るための実験条件が揃わなかったため、 $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$ 反応収率を基準とした相対収率を求めた。

図3に標的核質量数に対する (γ, n) 反応の相対収率の変化を示す。相対収率は、質量数の増加とともに規則的に増加した。質量数が80くらいまでは、30 MeVと20 MeVでの相対収率はほぼ一致するが、これを超えると20 MeVでの相対収率値は、30 MeVでの値よりも系統的に大きくなった。核異性体が生成する相対収率は、系統性よりも約10倍小さく、生成しにくい事が分かった。本研究で得られた系統性から、相対収率を求めなかった標的核での相対収率を推定することができるが、さらに実測値を増やしていく予定である。

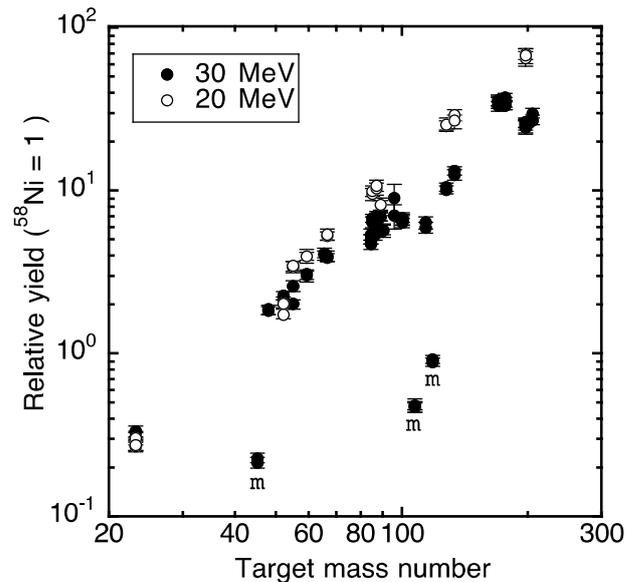


図3. (γ, n) 反応収率の標的核質量依存性。核異性体が生成する反応収率をmで示した。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【卒業研究】

池田瞳：光量子放射化分析のための光核反応収率の測定

三浦義隆：加速器中性子を用いた多重 γ 線分析法による岩石試料の元素分析の試み

2. 化学コース：生物化学研究室

○研究課題

タンパク質・核酸の構造と生物活性に関する研究

○研究概要

生物化学は生命現象を化学的に研究する生物学と化学の融合研究領域であり、生物を成り立たせている物質とそれが担う化学反応のしくみ、そしてそれぞれの物質や反応の生命システムの中でもつ役割を究明することを目的とする。我々の研究室では、生体を構成するタンパク質群のダイナミクスとそれらが担う生体反応を分子レベルで解明するために、遺伝学手法から質量分析手法に至る幅広いテクニックを駆使して研究を進めている。RIの利用として、非密封 RI³²P による DNA 標識や密封γ線減による細胞照射実験を実施した。

研究室では、以下の2点のプロジェクトを主に手がけている。

- (i) 「プロテオーム」を包括的に解析することで、細胞の基本的な働きを支える情報ネットワークを解明する研究に挑戦している。生物の中で起きている様々な現象は、「生体のマイクロマシーン」であるタンパク質分子の集合体＝「プロテオーム」が制御している。その構成と相互作用のダイナミクスを解析するために、我々の研究室では、最新の質量分析法と情報処理技術を駆使したタンパク質解析技術を開発している。また、この技術を基礎にして、最近特に注目されている機能性 RNA とタンパク質の相互作用を解析する「リボヌクレオプロテオーム」研究のための先端技術の開発も進めている。これらの方法と生化学や分子生物学、細胞生物学の方法を組み合わせることで、細胞の基本的な働きを「分子の言葉」で理解することを目標としている。
- (ii) 遺伝情報を格納する「染色体」の恒常性維持機構の解明に挑戦している。染色体の異常は細胞老化やガン化に関わり、その恒常性維持機構の解明は、高齢化の進む今日にあって集中的な研究を必要とされる研究分野の一つである。染色体は、遺伝情報が書き込まれている DNA と呼ばれる物質と、ヒストンタンパク質がつくるヌクレオソームを最小単位として形成される「クロマチン」からできている。クロマチンは、遺伝情報を読み出したり、傷ついた DNA を直すような DNA に直接作用する化学反応を行う際には、DNA がむき出すように構造変化する必要がある。このような反応はクロマチンリモデリングと呼ばれている。我々は、クロマチンの制御機構や傷ついた DNA を修復する機構の基礎科学的解明を行い、新しい抗がん治療法に資する化学物質（治療薬品シーズ化合物）の開発などの、技術応用を目指す

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 高橋 尚史：「分裂酵母の紫外線感受性とリボソーム RNA の擬ウリジン修飾」
- (2) 堀 正之：「分裂酵母リボソーム RNA における転写後修飾動態の解析」

【卒業研究】

- (1) 石川大輔：「リボソーム RNA のアセチル化酵素の同定」
- (2) 川澄遼太郎：「DNA 損傷応答におけるユビキチン様蛋白質による翻訳後修飾経路の解明」
- (3) 小林香：「PrimPol プライマーゼポリメラーゼの複製停止トレランスにおける機能の解明」
- (4) 高木 季代：「組換え酵素 Rad51 による一本鎖 DNA 認識結合の生理的意義の解明」

3. 化学コース：同位体化学研究室

○研究課題

- ① メスバウアー分光法を用いた機能性ガラス・セラミックスのキャラクタリゼーション
- ② 金属フラーレンの放射化学的研究

○研究概要

①メスバウアー分光法を用いた機能性ガラス・セラミックスのキャラクタリゼーション

メスバウアー分光法を用いた鉄を含むアルミノケイ酸塩ガラスのキャラクタリゼーション

酸化チタンに代表される光触媒は、太陽光を利用して有機物を分解することが可能であることから、グリーンケミストリーの担い手として注目されている。当研究室ではこれまでに、熱処理したケイ酸鉄ガラスが、可視光照射により有機色素であるメチレンブルー(MB)の分解を促進する事から、光触媒として作用することを明らかにしている。またアルミン酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスに比べて優れた光透過性をもつことが分かっている。これらの結果を元にして、ケイ酸鉄ガラスにアルミニウムを加えることで、ガラス内を透過する光の量が増加することから可視光照射での光触媒効果が大きくなることが期待

される。そこで本研究では、鉄を含むアルミノケイ酸ガラス $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot (30-x)\text{SiO}_2\cdot 40\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 30NCS40FxA, $x = 0 \sim 20$ mass %) を作製し、その構造解析と光触媒効果の評価を行った。図1に熱処理後の 30NCS40FxA のメスbauerアスペクトルを示す。どの組成においても $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{T}_d)$ に帰属される常磁性 doublet が見られ、また $x = 0, 10$ の組成では酸化鉄の一種である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に帰属される sextet が見られた。この結果は XRD の解析結果と一致した熱処理した 30NCS40FxA の粉碎試料 40 mg を $20 \mu\text{molL}^{-1}$ の MB 水溶液 10 mL に浸漬し、2 時間可視光照射後の紫外-可視スペクトルの強度は照射前と比べ $x = 20, 0, 10$ の順に小さくなった。以上の結果から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含むアルミノケイ酸塩ガラスで、ケイ酸鉄ガラスより可視光照射での光触媒効果が大きくなることが明らかになった。

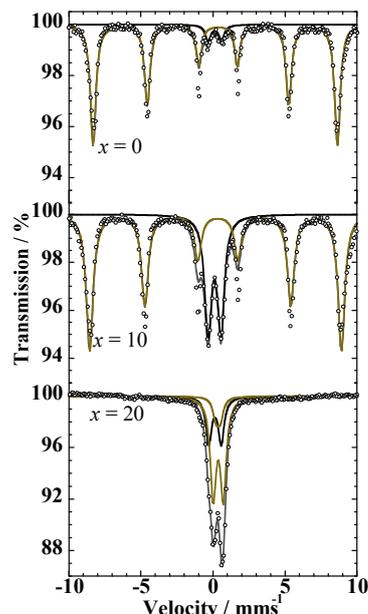


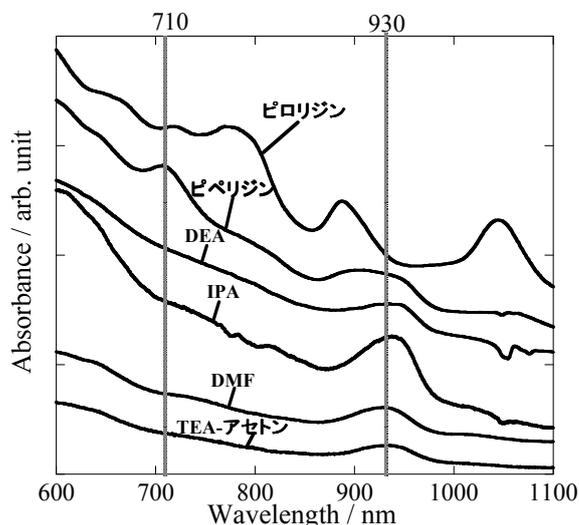
図1 熱処理した 30NCS40FxA の FeMS。

②金属フラーレンの放射化学的研究

アミン・アミド系溶媒中における La@C_{82} の還元に関する研究

金属内包フラーレン (La@C_{82}) は内包された金属原子からフラーレンケージへ 3 個の電子が電荷移動するため不対電子が存在し、空のフラーレンに比べて非常に小さな電気化学的バンドギャップを持つことから酸化還元されやすいことが知られている。この酸化還元特性を利用して N,N -ジメチルホルムアミド (DMF) などのアミン・アミド系溶媒を用いた空フラーレンから金属内包フラーレンを分離する手法が報告されている。しかしながら DMF などのアミン・アミド系溶媒による還元のプロセスは不明な点が多い。そこで、本研究ではアミン・アミド系溶媒による La@C_{82} の還元に関する知見を得ることを目的として DMF、ジエチルアミン (DEA)、トリエチルアミン (TEA):アセトン (1:3) 混合溶液、イソプロピルアミン (IPA)、ピロリジン、ピペリジンなどの各種溶媒を用いて La@C_{82} の紫外可視近赤外 (UV/vis/NIR) 吸収スペクトル測定をおこなった。

図は各種アミン・アミド系溶媒中の La@C_{82} の UV/vis/NIR 吸収スペクトルを示している。TEA-アセトン混合溶液、DMF、IPA、DEA では $[\text{La@C}_{82}]^+$ に特有の 930 nm 付近の吸収極大が見られた。一方、ピロリジン、ピペリジンでは約 710、890、1045 nm 付近に La@C_{82} のアニオン、カチオンなどに帰属できないピークが観測された。



高速中性子による反跳効果を利用したストロンチウム内包フラーレンの合成

これまで、核反応による反跳効果を利用して空のフラーレンに直接放射性金属元素を注入する試みがなされてきた。しかし、プロトンなどの荷電粒子核反応や制動放射による光核反応で生じる反跳効果を利用した場合、入射粒子によるクーロン場や放射線場が空フラーレンに対して与えるダメージが無視できず、反跳効果による空フラーレンへの金属原子の注入を正確に評価することは困難であった。一方、電荷を持たない中性子では直接フラーレンケージを構成する炭素原子核に衝突した時のダメージのみ考慮すればよく、上記のような副次的な損傷を減らすことが可能であると考えられる。本研究では、高速中性子による $^{86}\text{Sr}(n,2n)^{85}\text{Sr}$ 反応の反跳効果を利用して ^{85}Sr 内包した C_{60} の合成を試みた。照射した試料の放射線測定の結果、この核反応の断面積は 0.465 ± 0.006 barn であると見積もられた。また、生成した放射能の大部分は試料の洗浄に用いた水中に観測され、 Sr@C_{60} が溶解していると考えられるアニリン中には 0.1% 以下の放射能しか観測されなかった。これは照射に用いた $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 塩の粒径が大きいこと、結晶中より反跳された ^{85}Sr が十分に放出されなかったことを示している。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 芝野 幸也：鉄および酸化鉄ナノ粒子の化学的合成法の開発と有機物分解機能の基礎的研究
【卒業研究】
- (1) 飯田 悠介：鉄を含むアルミノケイ酸塩ガラスの構造解析と光触媒効果の相関
- (2) 佐藤 祐太：アミン・アミド系溶媒中における La@C₈₂ の還元に関する研究
- (3) 宮下 由香：高速中性子による反跳効果を利用したストロンチウム内包フラーレンの合成
- (4) 渡部 友佳： γ -Fe₂O₃(マグヘマイト)ナノ粒子の合成と構造解析

4. 生命科学コース：神経分子機能研究室

○研究課題

Cdk5 の活性制御と脳機能に関する研究

○研究概要

サイクリン依存性キナーゼ 5 (Cdk5) は神経細胞で発現するセリン/スレオニンキナーゼである。哺乳動物では脳形成時の神経細胞の移動や、成体脳でのシナプス活動などの神経機能を調節している。Cdk5 は神経細胞に特異的に発現する活性化サブユニット p35 または p39 により活性化される。p35 と p39 はそれぞれ 307、369 アミノ酸からなり、C 末側の約 140 アミノ酸からなる Cdk5 活性化領域を形成する。p35 と p39 はカルパインにより、N 末約 100 アミノ酸のところを切断され、その結果 C 末側の Cdk5 活性化領域から成る p25 と p29 ができる。p25 は Cdk5 を異常活性化して神経細胞死を引き起こす。これまで、p35-Cdk5 については多くの研究がなされてきたが、p39-Cdk5 についてはほとんど報告がない。その理由は p35 が Cdk5 と強く結合するのに対して、p39 の結合は弱く、生化学的取り扱いが難しいからである。この違いは Cdk5 活性化領域のアミノ酸配列による。p35 の Cdk5 活性化領域を短くした 125 アミノ酸断片は、Cdk5 と結合するが活性化しないことから、Cdk5 inhibitory peptide (CIP) と呼ばれ、p25-Cdk5 を特異的に阻害すると報告されている。本研究では CIP の性質についても p35 と p39 では異なり、それらを用いることにより p35 と p39 による Cdk5 活性化機構が解明できるのではないかと考えて実験を行った。

はじめに、p35 の CIP (p35 CIP) と、これと相同な p39 の領域 (p39 CIP) の Cdk5 に対する阻害効果を *in vitro* で調べた。活性化サブユニットの違い、複合体形成の前後によらず、p35 CIP、p39 CIP はいずれも Cdk5 を阻害した (図 1)。p39 CIP による Cdk5 の阻害は p35 CIP と同様の濃度依存性を示し、*in vitro* の実験では両者に明確な差は見られなかった (図 2)。そこで、次に培養細胞を用いて

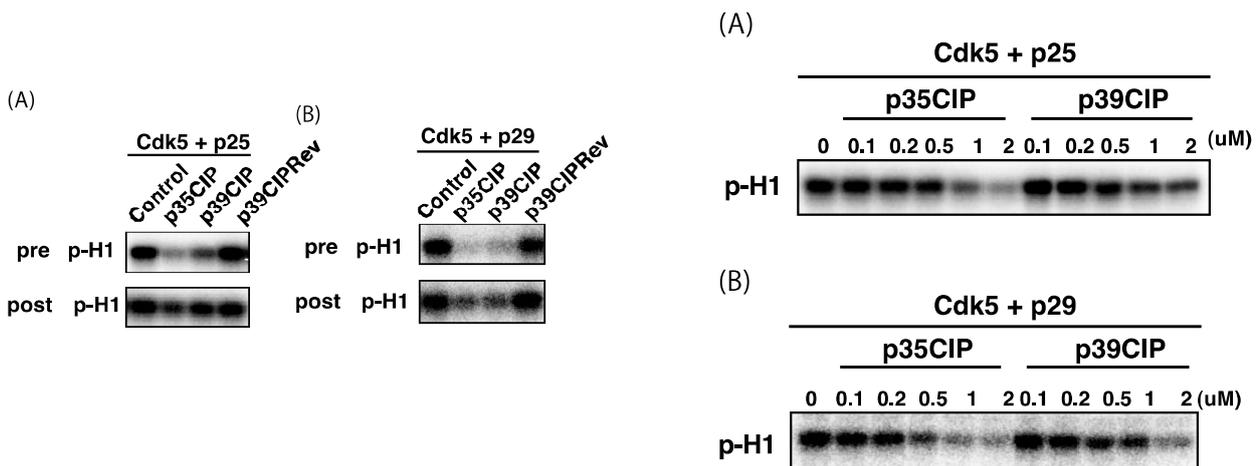


図 1 *In vitro* における p35 CIP と p39 CIP の Cdk5 と活性化サブユニットとの複合体形成前後での Cdk5 活性阻害 p25-Cdk5 (A)、p29-Cdk5 (B) に対する p35 CIP と p39 CIP の活性阻害を示すオートラジオグラフ。上段が Cdk5 と活性化サブユニットの複合体形成前に (Pre)、下段が Cdk5 と活性化サブユニットの複合体形成後(Post)に CIP を加えて活性測定を行った。p35 CIP、p39 CIP とともに、Cdk5 と活性化サブユニットとで複合体を形成させる前より強い阻害効果を示した。

図 2 p35 CIP と p39 CIP の *in vitro* における Cdk5 活性阻害

p25-Cdk5 (A)、p29-Cdk5 (B) に対する p35 CIP と p39 CIP による活性阻害を示すオートラジオグラフ。

p39 CIP は p35 CIP と同様に p25-Cdk5 活性を阻害した (A)。さらに、p29-Cdk5 に対しても p35 CIP、p39 CIP はいずれも同程度の阻害効果を示した (B)。活性化サブユニットの違いと、CIP の違いによる阻害の程度に差は見られなかった。

両者の阻害効果を調べた。HEK293 細胞に p25-Cdk5 を発現させて、免疫沈降法により Cdk5 活性を測定したところ、p35 CIP、p39 CIP をそれぞれ共発現させるといずれも活性も抑制された。一方、同量の遺伝子を細胞に導入した場合、p39 CIP は p35 CIP に比べて発現量が数倍高かった。p35 CIP と p39 CIP の細胞内での安定性の違いは、阻害効果に大きく影響する性質であると考えられる。タンパク質の発現量は合成と分解により調節されることから、始めに CIP の分解を検討した。p35 CIP、p39 CIP を発現している HEK293 細胞をプロテアソーム阻害剤である MG132 処理したところ、いずれの CIP もタンパク量が増加したことから、細胞内で CIP はプロテアソームによって分解されていると考えられた。そこで、タンパク質合成阻害剤である cycloheximide により合成を止めて分解を観察したところ、発現量の高い p39 CIP の方が p35 CIP よりも速く分解した。本研究より、これまで、p35 CIP の Cdk5 に対する阻害活性しか報告されていなかったが、p39 CIP でも同程度の阻害活性を示すことが明らかとなった。また細胞内において p35 CIP に比べ p39 CIP の発現量が高く、また代謝の違いが明らかとなった。この違いから阻害因子として p35 CIP とは異なった利用が期待される。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 川上 有沙：活性化サブユニット由来ペプチドによる Cdk5 活性阻害機構の解析
- (2) 高杉 俊之：Cdk5 活性化調節因子 p35 のプロテアソームによる新たな分解系の研究
- (3) 福島 寛美：Phosphorylation analysis of FTDP-17 Tau with mutation at the N-terminal or C-terminal region

5. 生命科学コース：植物環境応答研究室

○研究課題

植物の光環境応答に関する研究

○研究概要

本研究室では光情報によって制御される植物の発生や生理現象（特に細胞内での葉緑体光定位運動）の光受容から信号伝達、現象発現までの素過程を、シロイヌナズナ、ホウライシダ、ヒメツリガネゴケ、ゼニゴケなど実験目的に適した材料を使用して、細胞生物学、生理学、分子生物学などの技術を用いて解析している。今年度は以下の項目について研究を進めた。(1) ゼニゴケの青色光による葉緑体光定位運動の機構解析 (2) ゼニゴケの赤色光による無指向的な葉緑体光定位運動時のアクチンフィラメントの変化 (3) ヒメツリガネゴケ葉緑体光定位運動におけるアクチンメッシュワーク構造の解析 (4) ヒメツリガネゴケの葉緑体光定位運動にともなう CHUP1 顆粒の動態 (5) ヒメツリガネゴケ フォトリポピンの機能及び局在解析 (6) フィトクロム 3 の細胞内における局在部位の解明 (7) シダ植物固有の光受容体フィトクロム 3 (PHY3) の機能解析 (8) ホウライシダ EST データベース AcEST を用いた比較ゲノム解析

6. 生命科学コース：細胞遺伝学研究室

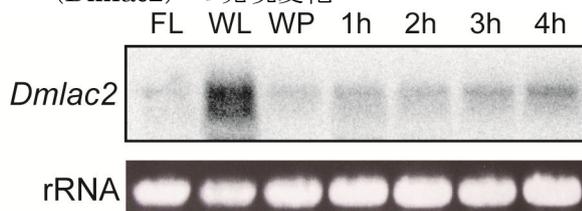
○研究課題：ショウジョウバエを用いた遺伝子機能解析

○研究概要

昆虫の外骨格形成について、現在ショウジョウバエやカイコ等を用いて研究している。25年度は、外骨格を硬くする際に必要な遺伝子 (laccase2) の発現を放射性リンでラベルしたプローブを用いてノーザンブロット法により調べた。発現は、幼虫の時期で高かった。これは蛹形成前の段階

でラッカーゼが蓄積することを示す。

図. ショウジョウバエの幼虫期～蛹形成期に於けるラッカーゼ 2 遺伝子 (Dmlac2) の発現変化



FL (成長期の 3 令幼虫)、WL (困蛹殻形成直前)、WP (困蛹殻形成直後)、1~4h (困蛹殻形成後の時間経過)

7. 生命科学コース：環境微生物学研究室

○研究課題

環境中の微生物による物質代謝の研究

○研究概要

多くの生物は飢餓などの環境変化に適応する機構を備えており、それは健康・長寿にも有効なシステムと考えられるようになってきている。そこで、細胞へのエネルギー供給を人為的に制御できる光合成細菌を対象に、健全な細胞状態をメンテナンスする仕組みを明らかにすることを目的としている。

これまでの研究で、紅色光合成細菌は、炭素源飢餓条件下でも光があれば細胞内 ATP と生残性を長期間維持できることがわかっている。また、生残性を種間で比較した結果、特に *Rhodospseudomonas palustris* は暗所でも飢餓に対して耐性が高いことを示してきた。本研究では、*R. palustris* を対象に、明条件と暗条件における細胞内代謝産物および転写産物を網羅的に解析し、飢餓生残状態を特徴づけることを目指した。

R. palustris を光従属栄養的に培養し、培地中から炭素源が枯渇して増殖が停止したところから飢餓状態とし、その時点から明条件と暗条件にわけた。まだ高い生残性を維持している飢餓 5 日目に細胞を集菌し、代謝産物解析 (メタボローム解析) とマイクロアレイによる網羅的転写解析を行った。代謝産物解析の結果、12 種類のアミノ酸が明条件で顕著に蓄積していた。暗条件下ではグルタミン酸、アスパラギン酸、リシンの 3 種が明条件よりも多く検出された。解糖系および TCA 回路のほとんどの代謝産物が暗条件下の細胞で多かった。転写解析でもアミノ酸やタンパク質合成関連の発現遺伝子数が明条件で多い傾向にあった。一方、暗条件下では、無機イオンの輸送や代謝に関わる遺伝子の転写が特徴的であった。

本研究により、炭素源飢餓による非増殖条件で生存性を維持しているとき、細菌の生合成・転写状態は細胞のエネルギー状態によって異なることが明らかになった。明暗条件における代謝産物量の違いから、光照射があると中央代謝成分の含量を下げ、生合成系に代謝が偏ると考えられた。この違いは、転写解析の結果からも支持された。ATP 供給量が高いときには、タンパク質の分解・再合成が活発に進み、ATP 供給量が限定的になると低コストで生存性を維持していることが示唆される。

これらの微生物代謝を放射性基質を利用して観察することを計画したが、本年度は非標識化合物の動態および転写解析に留まった。

8. 生命科学コース：細胞生化学研究室

○研究課題

細胞の増殖と恒常性維持に関わるタンパク質の動態解析

○研究概要

当研究室では、疎水性残基を露出した構造不良タンパク質を特異的に認識する新しい品質管理因子 BAG6 を同定した。本プロジェクトでは、BAG6 の結合タンパク質として UBIN/UBQLN4 を同定し、そ

の基質群の代謝的安定性を、³⁵S-メチオニンを用いたラベル実験で解析した。これらの成果は昨年により論文にて議論した。また、BAG6 と相互作用するユビキチン様タンパク質がアポトーシスの惹起、あるいは神経変性疾患の進行に関与することを最近の研究から見出した。これらのうちのいくつかは短寿命蛋白質であることが RI を用いたラベル実験から判明し、今後の出版に向けて解析を続けている。さらに細胞周期や生殖系列細胞の形成に関わる蛋白質群が細胞内でリン酸化を受けうることを本研究で見だしつつあり、³²P を用いた標識実験を進めつつある。これらの実験についても着実に成果をまとめていきたい。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

(1) 鈴木 理滋：UBQLN4 が司るタンパク質の新しい品質管理機構

9. ヘルスプロモーションサイエンス学域：運動分子生物学研究室

○研究課題

骨格筋における糖および脂質代謝調節機構の解明

○研究概要

骨格筋は血液中に過剰になった糖および脂質の「捨て場」として受容量が非常に大きい。骨格筋には血液中から血糖を取り込む機構（糖輸送機構）が備わっていて、血糖の約 70% は骨格筋に取り込まれて利用されることが分かっている（図 1）。糖取り込みを促進させるホルモンは生体内で唯一インスリンだけである。そのため、何らかの原因で骨格筋のインスリン感受性が低下してしまうと、すぐに糖尿病を罹患することになる。人類が糖尿病に非常に脆弱な理由は、ここにある（図 1）。骨格筋のもう一つの大きな特徴は、収縮することである。「筋収縮」は、インスリンに比肩する強力な糖輸送促進効果を有する。加えて、筋収縮による糖輸送は糖尿病患者にあっても正常である。この現象はそれほど広くは知られておらず、例えば臨床医学のテキストにこれに関する記述がある物は稀有である。しかし、その存在の意義は非常に重要で、例えば糖尿病治療の新たなターゲットとしてその解析が待たれている。本研究室は、骨格筋の糖および脂質輸送の機序を細胞内情報伝達機構に着目して解き明かすことを目的とする。図 2 に、マウスおよびラットの単離骨格筋を *in vitro* で培養するシステムの概略図を示した。培養液にある細胞内分子の刺激剤や遮断剤を加えたり、電気刺激を加えたりして、骨格筋細胞の外部・内部環境を変化させる。同時に、放射線ラベルしたグルコースを培養液に加えておくと、処理終了後に細胞内に取り込まれた糖を定量することができる。このシステムを用いて平成 25 年度は、1) 筋収縮時のカルニチン代謝動態の解析、2) 新たなシステム構造を基盤とした摘出骨格筋組織の *in vitro* 収縮/インキュベーション・モデルの構築に成功した。

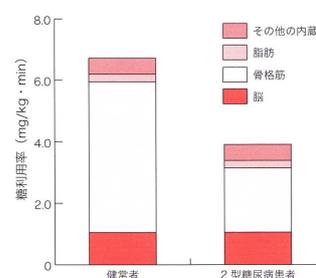


図1 各臓器別の糖利用率 ～筋の糖利用が低下が糖尿病に直結～

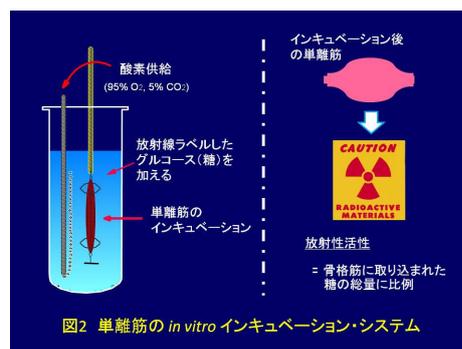


図2 単離筋の *in vitro* インキュベーションシステム

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

(1) 宮武正太：Macrophage Migration Inhibitory Factor は骨格筋におけるインスリンと AMPK による糖取り込みを抑制する

【修士論文】

(1) 稲垣晶子：簡便で RI 汚染を軽減させた骨格筋の電氣的収縮システムの確立 ～既存システムとの比較～

【卒業研究】

- (1) 青木美穂: 培養骨格筋細胞を用いた運動トレーニング様収縮モデルの検討
- (2) 佐藤帆浪: 筋収縮により分泌される新規マイオカインの探索
- (3) 茂田井文香: 骨格筋細胞における Annexin A1 の分泌機構及びその機能

IV 学外共同利用研究機関あるいは学内のX線装置を利用して行われた研究 都市教養学部理工学系

1. 物理学コース：原子物理実験研究室

○研究課題

高エネルギー加速器を用いた原子物理実験

○研究概要

単結晶中を通過する高速イオンは、結晶周期ポテンシャルを振動電場として感じる。この振動数が入射イオンの原子準位エネルギー差と一致するとき、共鳴的な励起が期待され、コヒーレント共鳴励起と呼ばれている。本年度も核子あたり約 400 MeV の 1 個のみ束縛電子を基底準位にもつ水素重イオンを 1 μ m 厚 Si 単結晶標的に通過させ、入射イオン方向に対する結晶の角度を走査しながら、出射イオンの電荷分布、脱励起 X 線を観測する実験研究を引き続いて行った。

(1) Ladder 型 2 重共鳴による高励起状態生成 I: 455.3 MeV/u H-like Ar¹⁷⁺ 1s \rightarrow 2p_{3/2} \rightarrow 3s/3d:

ミラー指数(k,l,m)=(1,1,0)で指定される結晶面配列を用いてまず水素様 Ar¹⁷⁺イオンの 1s 基底準位の電子を 2p_{3/2} 準位に 3 次元共鳴励起し、引き続いて 2p_{3/2} 準位から 3s, 3d 準位へ(k, l,m)=(0,8,m) (m= -2,0,2) で指定される結晶面配列を用いて 3 次元共鳴励起した。この条件下では後者の共鳴励起の高次のミラー指数を反映して、結晶角度を走査した場合に極めて狭い共鳴幅を持つ。従って結晶通過後の Ar¹⁷⁺イオン生き残り割合を観測すると、それぞれの共鳴に起因する幅広のピークと幅の狭いピークの重なりが観測された。これは n=2, 3 いずれの準位に励起された場合も結晶原子との衝突によるイオン化が増大するためである。一方で、脱励起 X 線である n=2 準位からの Lyman α X 線の収量を観測すると、最初の 1s \rightarrow 2p_{3/2} 遷移に対応する幅広のピークに対して、2 重共鳴条件下ではピークの中に逆に窪みが現れるという特徴的なプロファイルが観測された。これは、まさしく 2p_{3/2} \rightarrow 3s/3d の過程によって脱励起 X 線の発生源である 2p_{3/2} 準位のポピュレーションが減少したことに起因しており、Ladder 型 2 重共鳴による高励起状態生成が確実に確認された。

(2) 2 次元共鳴励起を使った準安定状態生成: 391 MeV/u H-like Ar¹⁷⁺ 1s \rightarrow n=2:

3 次元共鳴励起と対照的に、面チャネリング条件下における 2 次元共鳴励起では、結晶内静電場による DC シュタルク効果が大きな役割を果たす。n=2 準位は、1-s 相互作用に加えて電場に依存して 4 本の準位に分裂する。結晶を通過する際には、結晶内静電場に応じて分裂した n=2 エネルギー準位やそれぞれの状態の 2s, 2p 成分の混ざり具合も複雑に変化する。結晶通過後、2p 成分は 10 fs 程度の寿命で脱励起する一方、2s 成分は禁制遷移であるため 3.5 ns という長い寿命を持ち、1m 程度ビームとして飛行する。そこで、我々は Si 結晶標的の後方 50 mm の位置に 8 μ m 厚 Al アモルファスフォイルを設置した。この位置では励起状態として 2s 成分のみが生き残り選択的にイオン化される。従ってフォイルを追加することによってイオン化した成分は 2s 成分のポピュレーションのみを反映する。実験では、Ar¹⁷⁺イオンを面チャネリング条件下で(k=1, l=1) というミラー指数条件の結晶ストリング配列を利用して 1s \rightarrow n=2 の共鳴励起を起こさせた。フォイル挿入の結果、理論的に 2s 成分が多く含まれていると予想される、低エネルギー側の 2 箇所の共鳴条件下で Ar¹⁷⁺イオンのイオン化割合の増大が明瞭に観測された。この観測から我々は準安定状態のビームを選択的に取り出すことに成功したと結論した。

2. 物理学コース：ナノ物性 I 研究室

○研究課題

ナノ構造体の X-線回折と核磁気共鳴による物性研究

○研究概要

2013 年度、当研究室においては、ナノ構造物質の固体構造物性を明らかにするために、放射線である X 線を用いた粉末 X 線回折(XRD)実験を行った。実験は主に高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光施設において行った。また必要に応じ、物理学専攻共通の X 線回折実験装置を用いた。この XRD 実験では、主にカーボンナノチューブ(CNT)などのナノ構造炭素固体試料の精密構造評

価を行うことがひとつの目的であり、こうして評価された純良試料を用いて、核磁気共鳴実験による電子状態や熱電変換性能などを調べた。また、他に、ナノ構造内に内包された物質系の構造と相挙動を明らかにすることを目的として行った。以下に代表的研究例ふたつをあげる。

1. 高純度カーボンナノチューブの巨大ゼーベック効果

今日、排熱を効率よく利用可能な電気エネルギー形態に変換する熱電変換技術の開発が強く望まれている。本研究では、熱電変換材料としての単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の可能性を探求した。SWCNTはフレキシブルエレクトロニクス材料として注目されている物質である。SWCNTは金属型(m-SWCNT)と半導体型(s-SWCNT)の2種類に大別され、通常の方法では、この2種類のSWCNTが混在して生成されている。従来のSWCNTの熱電物性の研究では、このようなm-SWCNTとs-SWCNTが混在した材料が使われていたが、本研究ではs-SWCNTを高純度に濃縮した試料を用い、(m-SWCNT)/(s-SWCNT)の存在比を制御したフィルム状材料を開発した。その結果、**図1**に示すように、s-SWCNTの割合によって、熱を電気(温度差を電圧)に変換する効率を表すゼーベック係数 S が10倍以上変化することが分った。最も高純度のs-SWCNT材料では、s-SWCNTの混合比が約67%の従来型SWCNTの約2.8倍、実用 Bi_2Te_3 系熱電材料に匹敵する $170\mu\text{V/K}$ が得られた。また、単位面積、単位温度差当たりの発電電力の尺度となるパワーファクター P が、従来型SWCNTの約4倍となることが分かった。この結果は純度が違うSWCNT材料を組み合わせるだけで、容易に熱電変換素子を作製可能であることを意味する。さらに、ドーパ剤を注入することにより、従来型SWCNTにドーパした場合のパワーファクターの約4倍である $108\mu\text{W/K}^2\text{m}$ が得られた。この研究においては、XRD実験はSWCNT試料の評価を行うことに使われ、高純度試料の開発に寄与した。

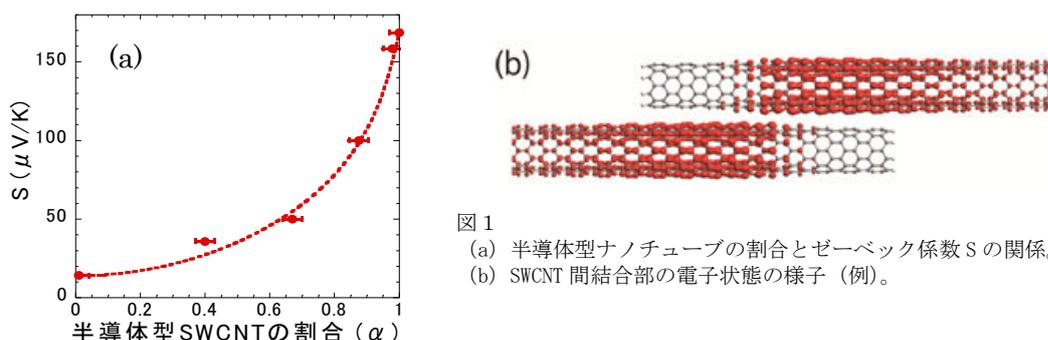


図1
(a) 半導体型ナノチューブの割合とゼーベック係数 S の関係。
(b) SWCNT間結合部の電子状態の様子(例)。

2. X線回折実験によるカーボンナノチューブの精密構造とカイラリティ分布

XRD法は物質の構造を精密に決定する標準的方法の一つである。しかしSWCNT固体の精密構造の研究報告はほとんど行われていない。その理由は、単一構造(SWCNTの構造を特定する指数が一つであること)かつ結晶性が高い試料を準備することが困難であったこと、またこのような試料について従来の標準的構造解析法が適していなかったからである。本研究では、指数や結合長が異なる様々な孤立SWCNTの粉末XRDパターンをデバイ式により計算し、孤立SWCNTの粉末XRDパターンからSWCNTの精密構造に関して如何なる情報が得られるかを検討した。

その結果、孤立SWCNTあるいは非結晶SWCNT試料の粉末XR実験により、SWCNTの詳細構造について極めて有用な情報が得られることが明らかになった。実際、(6,5)および金属型((6,6)と(7,4))が濃縮された2種類の試料について放射光によるXRD実験を行った。その結果、それぞれの試料について特徴的な粉末パターンが観測された。これらを計算結果と比較して、XRD法が試料に含まれるSWCNTの指数分布を決定するのに有用であることを実証した。また**図2**のように、(6,5)SWCNTについて炭素結合長に関する精密情報を得ることに成功した。この構造は、単一結合長をもつグラフェンのロールアップ構造に対して、円筒直径が $0.9\pm 0.3\%$ 膨張している。(SWCNTは1層グラファイト(グラフェン)からリボンを切り出し丸めてつなぎ合わせる(ロールアップ構造)により仮想的に作ることができる。)

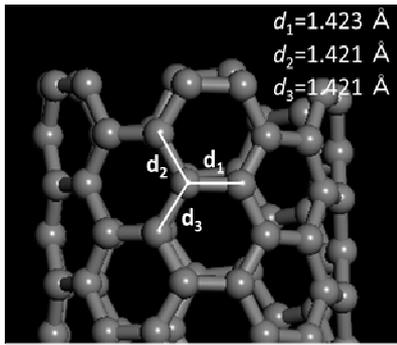


図 2

Schematic structure of (6, 5) SWCNT expanded by 1% along the radial direction. $\theta_{12}=119.05^\circ$, $\theta_{23}=119.58^\circ$, and $\theta_{31}=118.70^\circ$.

In the default structure, $d_1=1.409 \text{ \AA}$, $d_2=1.418 \text{ \AA}$, $d_3=1.417 \text{ \AA}$, and $\theta_{12}=118.86^\circ$, $\theta_{23}=120.08^\circ$,

$\theta_{31}=118.41^\circ$. Here, θ_{ij} is the angle between bonds i and j .

3. 物理学コース：粒子ビーム物性研究室

○研究課題

中性子線・X線を用いた物性研究

○研究概要

結晶構造の幾何学的特徴のために、スピンド対での安定配位が系全体では同時に実現できないフラストレートしたスピン系では、様々な特異な性質が現れる。我々は、中性子散乱・X線散乱の手法を用いてそのようなフラストレーションを抱える磁性体を対象に研究を行っている。本年度は以下の研究について成果を得た。

○PdCrO₂の磁気構造の決定

PdCrO₂は導電性を担うPd三角格子層と磁性を担うCrO₆三角格子層で構成される擬二次元物質で、二次元三角格子上の反強磁性相互作用するフラストレート・スピンと伝導電子の相

関を調べられる格好の舞台である。またCrサイトをCoに置き換えることによって磁性を制御することが可能であり、非磁性のPdCoO₂は導電性に対するフラストレート磁性の効果を抽出できる良い参照系となる(図1)。注目すべきことにPdCrO₂では従来の経験則では説明できない新奇なホール効果が現れる。我々はそのホール効果の起源がスピン配列のトポロジカルな性質のひとつであるスピン・カイラリティと関係があると考えて中性子散乱実験・低温X線散乱実験からその磁気構造を調べた。

単結晶を用いた中性子散乱実験の結果、PdCrO₂の磁気構造は新奇な異常ホール効果が現れる $T^* = 20 \text{ K}$ 以下で図2のような非平面的な構造をとること、すなわち有限のスピン・カイラリティが磁気構造内にある可能性がわかった。このことは、 T^* では平面的な磁気構造から非平面的な磁気構造にわずかに変化することがこの物質の新奇なホール効果の起源となることを示唆している。本成果は論文としてまとめ Physical Review B 誌にその詳細を公表した[1]。

今後の研究展開としては、より純良でかつ大型の単

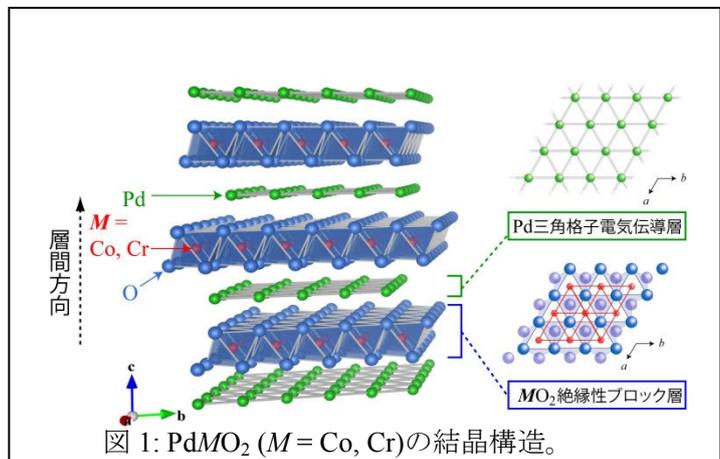


図 1: PdMO₂ ($M = \text{Co}, \text{Cr}$)の結晶構造。

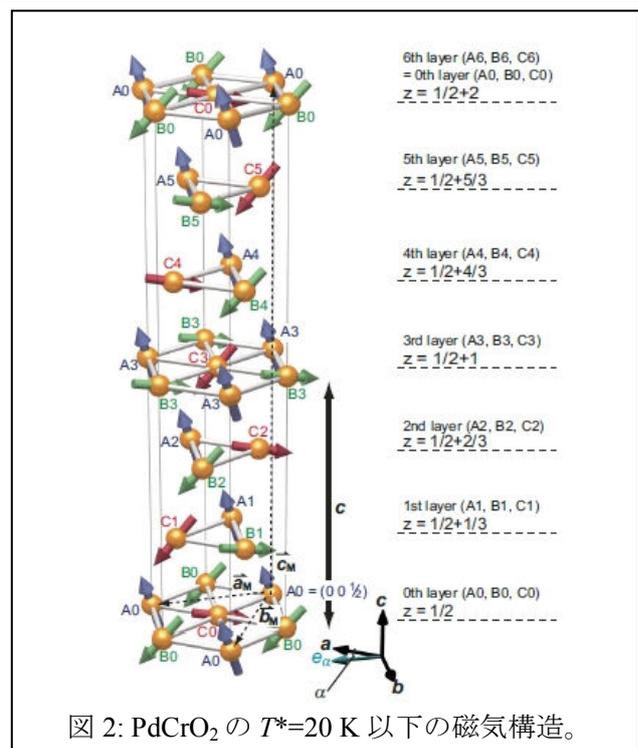


図 2: PdCrO₂の $T^*=20 \text{ K}$ 以下の磁気構造。

結晶を用いて詳細にスピンの非平面性を明らかにしていきたいと考えている。

○BiS₂系超伝導体の T_c と格子定数の関係

首都大・電気電子工学専攻の水口先生と共同研究を行い、BiS₂ を基調とした層状構造を持つ新超伝導体の超伝導転移温度 T_c と格子定数の相関関係を X 線回折実験によって明らかにした。本研究成果は、論文としてまとめ出版された[2, 3]。

4. 物理学コース：高エネルギー実験研究室

○研究課題

- ① ポジトロニウムの生成および消滅過程の研究
- ② エネルギー加速器を用いた素粒子実験
- ③ 誘電率の放射線照射効果に関する研究

○研究概要

未だ検証されていない α^8 の高次 QED 過程であるポジトロニウムの 5 光子稀崩壊現象の解析を行った。2008 年から取得している 1.27×10^{11} 陽電子入射に対応するデータを解析したところ、 24 ± 5 イベントの 5 光子崩壊事象候補が見つかった。しかし、QED 理論計算と GEANT4 を使用した検出器シミュレーションの結果、5 光子稀崩壊事象の期待値は 0.035 イベント、3 光子崩壊事象のコンプトン散乱によるバックグラウンド事象は 20 イベントであり、検出された 5 光子崩壊事象候補は 3 光子崩壊事象として理解できることが判明した。今後、検出効率と S/N 比を高めるため、検出器の構造、5 光子崩壊事象の選択条件、陽電子線源の強化等のスタディを行っている。

2011 年度から始まった super-KEKB の建設は 2015 年の運転開始に向けて順調に進んでおり、Belle 検出器の upgrade 版である Belle-II 検出器の建設も 2016 年度中のデータ収集開始にむけて順調に進んでいる。当研究室ではエアロゲルを輻射体としたリングイメージチェレンコフ検出器 (A-RICH) の開発を進めているほか、2013 年度から DAQ グループに参加し、データ収集システムの開発を担当している。

J-PARC 加速器で大強度のミューオン型ニュートリノビームを生成して打ち出し、295km 離れた岐阜県飛騨市にある大型水チェレンコフ検出器スーパーカミオカンデにおいて打ち出されたニュートリノを観測する実験を行なっている。2013 年 4 月までに得られたデータを用いて、ニュートリノ振動による電子ニュートリノ出現現象が確実に起こっていることを示した。

フランスの Chooz 原子炉からのニュートリノを使用したニュートリノ混合角測定実験 Double Chooz 実験では、これまで測定を行ってきた後置検出器に加えて、前置検出器と呼ばれる新たな検出器を建設中である。これにより、これまでの約 3 倍の感度までの精密測定が可能になると期待される。

宇宙から飛来する超高エネルギーニュートリノの検出器法として、岩塩鉱や南極氷床中でのニュートリノ反応シャワーを電波反射によって捉える方法を研究している。原研高崎での電子ビームを使った電波反射測定実験と有限要素法によるシミュレーションにより、電波反射機構が媒質中の温度上昇に伴う誘電率の上昇であることが確認できた。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 田島 俊英：二重ベータ崩壊実験 DCBA における高分解能 3 次元飛跡検出器の開発
- (2) 矢野 浩之：超高エネルギーニュートリノ検出器のための電波反射測定とシミュレーション
- (3) 末吉 賢伍：Double Chooz 検出器を用いた宇宙線起源中性子の生成量測定
- (4) 山見 仁美：UNI 検出器を用いたポジトロニウムの 5 光子崩壊過程の研究

5. 物理学コース：電子物性研究室

○研究課題

強相関電子系物質の電子状態の研究

○研究概要

新規な超伝導や磁性に関する強相関電子物性の探索とその機構解明が本研究室の研究テーマである。カゴ状構造を結晶内に持つ化合物や、これまでにないタイプの結晶構造を持つ3元系金属間化合物、および、新規BiS₂系層状超伝導体を対象物質として研究を進めた。育成した試料の評価および物性研究において、X線および中性子線を用いた構造解析や磁性研究、単結晶の結晶方位決定は、非常に重要である。SPRING-8におけるX線吸収や非弾性X線散乱実験も含め、研究の進展に大きく貢献している。基本物性測定の結果も含めて、本年度の研究成果を以下にまとめる。

1) NdFe₄As₁₂の強磁性相に見られるブロードな比熱ピークの起源

我々は以前に高压合成法によりNdFe₄As₁₂単結晶試料の育成に初めて成功し、転移温度14.6 Kの強磁性体であることや、Ndの局所的4f電子とFeの遍歴的3d電子の両者が磁気モーメントを持つこと(強磁性状態では両者が自発磁化に寄与している)など、その基礎物性の特徴を初めて明らかに報告していた。さらに基礎物性を詳細に調べ、伝導電子の4f電子による散乱成分が常磁性相でlogT依存する振る舞いを示し、Ndイオンが近藤効果を示す証拠を得た(他の充填スクッテルダイトでも見られているが、Ndイオンの近藤効果は稀有な現象である)。もっとも奇妙な振る舞いは、4f電子に起因する磁気比熱C_{mag}/Tが強磁性相内の5 Kにおいてブロードなピーク構造を持つことである。このピーク構造は、強磁性転移における比熱のとびよりも大きい。Ndの4f電子が低エネルギー領域に縮退した結晶場準位構造を持ち、それが強磁性転移に伴う自発的内場により分裂することにより、この比熱異常を説明できることを示した。

2) 近藤ギャップ形成の臨界領域に位置するCeFe₄As₁₂単結晶試料の電子輸送効果

CeFe₄As₁₂はこれまでに高压合成で作られた多結晶試料と、低压CdAsフラックス法で作られた単結晶試料の両方で物性が測定されていたが、両者で抵抗の温度依存が大きく異なり、その原因が不明であった。我々は高压フラックス法により単結晶試料を育成し、その物性を調べた。高压フラックス法による単結晶試料も、抵抗の温度依存に大きな試料依存が見られたが、X線構造解析により調べた結晶構造との相関は見られなかった(この点は、CdAsフラックス法で作られた単結晶で指摘されていた、結晶構造と電気抵抗の振る舞いととの相関とは状況が異なる)。CeFe₄As₁₂は、Ce系充填スクッテルダイトにおけるこれまでの系統的な研究から、近藤半導体と金属の狭間に位置していることがわかっており、近藤ギャップ形成の臨界領域に位置すると考えられる。我々がまだ把握できていない微妙な結晶の相違が、電子輸送に大きな効果をもたらしていると考えざるをえない。

3) SmTa₂Al₂₀の磁場に鈍感な近藤効果と磁気相転移、および磁気秩序相内における重い電子形成の可能性

SmTa₂Al₂₀が磁場に鈍感な近藤効果や磁気相転移を示すことを昨年度見出したが、さらに詳細にその物性を調べた。電気抵抗は3-30 Kの温度領域で明瞭なlogT依存を示すが、9 T以下の磁場範囲では、磁場印加による抑制が見られない。磁化率は、Sm²⁺やSm³⁺で期待される振る舞いとは大きく異なり、20 K以上の温度領域でほとんど温度依存しない。2 K以下の磁気秩序相内でC/Tは~3 J/molK²の大きな値を持ち(これまで報告されているSm化合物の中でもっとも大きな値)、降温とともに増大し続けている。磁気エントロピーの温度依存は、Sm 4f電子の結晶場基底状態がΓ₈四重項であることと、近藤温度が7 K程度であることを示唆する。Sm核比熱の解析から、Smの磁気秩序モーメントは0.22 μ_B以下であると見積もられ、Γ₈四重項で期待される値と比べ、大きく抑制されていることがわかる。四重項基底状態は、八極子自由度を持つため、この八極子成分の相互作用が、抑制されたSmの磁気秩序モーメントの原因となっている可能性がある。

4) 磁場に鈍感な磁気転移及び、重い電子状態を示すSmTr₂Al₂₀のLa希釈効果

SmTr₂Al₂₀で観測された磁場に鈍感な物性の起源が、Sm単サイトに起因する可能性を検証するためにSmをLaで希釈した試料の単結晶を育成し、その物性測定を行った。格子定数のSm濃度依存性測定からSmサイトがほぼ仕込み量通りにLaに置換されていることを確認した。磁場に鈍感な相転移に関して、磁場に鈍感な性質は変化せずに、Sm濃度の減少に伴い転移温度が線形に減少していくことを見出した。

5) 一軸的な異方性を有するカゴ状構造を持つRAu₃Al₇(R:希土類)における強相関電子物性研究

我々は、これまでカゴ状化合物における強相関電子系である充填スクッテルダイト化合物、1-2-20系化合物について研究を行ってきた。これら両物質系ともに立方晶系であり、希土類元素の適度に高い対称性も、特異物性出現のための要素と考えられることから、比較対象として異方的な籠状物質の研究が必要不可欠である。我々は、近年その候補物質としてRAu₃Al₇に注目し、これまでR=Ce, Sm, Ybについて単結晶育成を行い、物性

研究を進めてきた。本物質系は、我々の研究以前、S.E. Lattner 等(2003)による結晶構造及び多結晶の物性報告しかなく、その詳細は明らかになっていなかった。

本年度我々は、 $R = \text{La, Pr, Tm}$ の単結晶の育成に新たに成功し、異方性を含めた詳細な物性測定を行った。その結果、 Pr, Tm 共に異方的な物性を示し、2 K まで相転移がないことを見出した。異方的な振る舞いを示す磁化率の結果を用いた結晶場解析により、両物質共に結晶場基底状態は磁気的な2重項であることを明らかにした。また、4f 電子を含まない参照物質である La については、高压フラックス法を適用することにより、初めて合成及び単結晶育成に成功した。その物性測定結果を用いて、先行研究してきた $R = \text{Ce, Sm}$ の系に関しても4f 電子以外の寄与のより正確な見積を行い、 Ce での強磁性近藤効果、 Sm での転移温度以下に存在する大きな電子比熱係数といった興味深い強相関電子物性の起源探索を行った。

6) 層状超伝導化合物 $\text{RO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の単結晶育成と物性研究

1986 年に銅酸化物高温超伝導体が発見されて以降、層状構造をとる化合物開発が1つの指針となっている。2009 年に発見された Fe 系超伝導体に続き、ごく最近発見された BiS_2 系は新しい系として注目されている。この、 BiS_2 系化合物はその名の通り特徴的な BiS_2 層を共通構造として保有しており、2012 年に本学理工学研究科電気電子専攻の水口助教によって発見された超伝導体である。層状構造をとるという点において、物性に大きな異方性が期待されるが、この物質系の純良単結晶の育成が困難なため、その超伝導機構の解明は遅れている。我々の研究グループでは、水口氏と協力して、この系の高純度単結晶育成についてフラックス法を用いて取り組んだ。

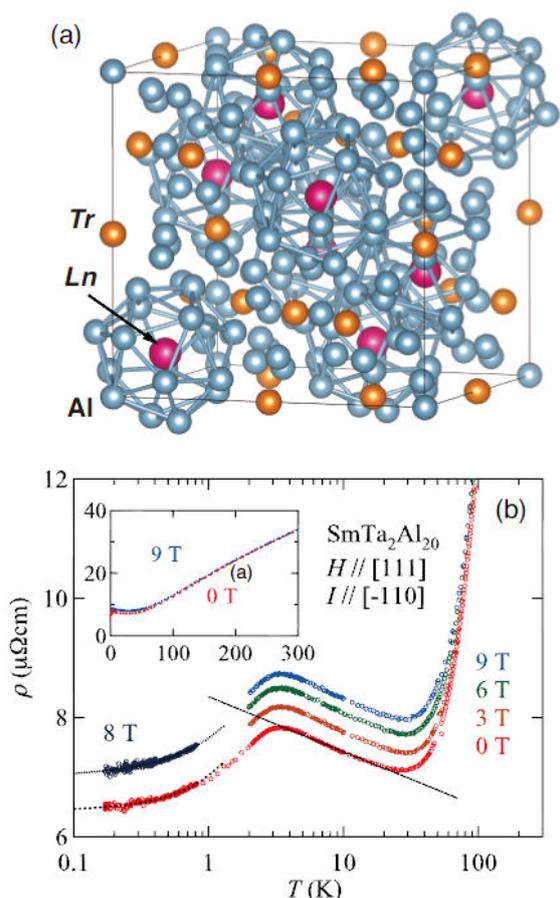


図 1: (a) $\text{LnTr}_2\text{Al}_{20}$ の結晶構造 (b) $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ の電気抵抗の温度依存。磁場の影響をほとんど受けない $\log T$ 依存が 3 – 30 K の温度領域に明瞭に見られる。

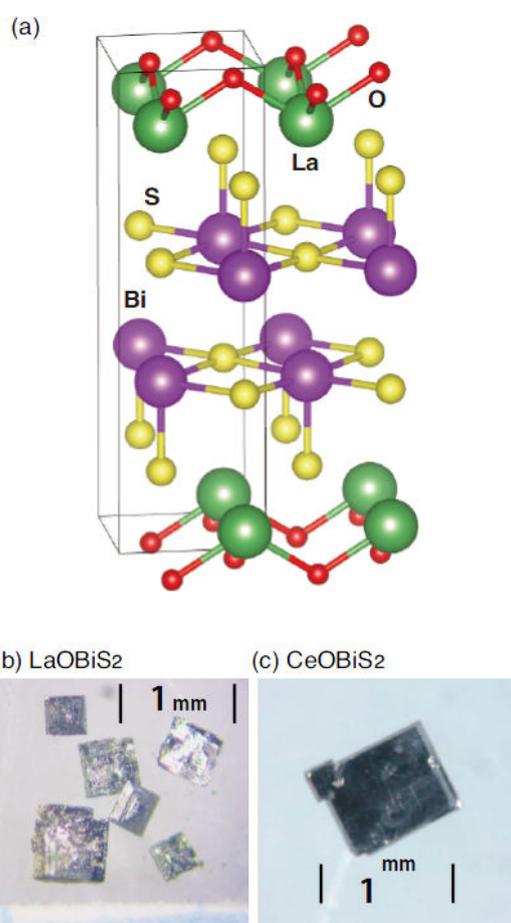


図 2: (a) LnOBiS_2 の結晶構造。フラックス法によって育成に成功した (b) LaOBiS_2 と (c) CeOBiS_2 の単結晶

特に $\text{RO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ (R :希土類) 系に注目し、母相である $x=0$ と超伝導転移温度が最大値をとる $x=0.5$ に集中して結晶育成を行った。その結果、結晶構造(正方晶)の対称性を反映した綺麗な単結晶を得ることに成功し、この単結晶を用いた X 線回折実験から、詳細な構造パラメータを決定することができた。これらの単結晶試料を用いることで $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ については、超伝導特性の大きな異方性を、また CeOBiS_2 については、 Ce イオンに起因する異方的かつ低温で異常な比熱の振る舞いを観測することに成功し、この物質系の特異な電子状態を明らかにしつつある。

また、F濃度の異なるNdO_{1-x}F_xBiS₂多結晶試料(水口・三浦グループ提供)を用いて、ホール効果や熱電能を含めた電子輸送特性を調べた。常伝導相における測定結果から、複数のキャリアが存在していること、中間温度に性質が移り変わるクロスオーバー的な電子状態の変化があることなどがわかった。すでに報告されているバンド計算と比較することにより、この系の超伝導を担う伝導電子の特性が今後明らかになるものと期待している。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 小野 修平：高精度熱電能測定装置開発と強相関電子系への応用
- (2) 高橋 洋介：カゴ状構造を持つ金属間化合物 RAu₃Al₇(R = La,Ce)の単結晶育成と異常物性

【卒業研究】

- (1) 島崎 健太：REAu₃Al₇ (RE=Pr,Tm)の単結晶育成と物性解明
- (2) 翠川 諒：充填スクッテルダイト化合物 CeRu₄As₁₂ の高圧下高純度単結晶育成と物性
- (3) 浅野 卓也：新奇超伝導体 LaO_{1-x}F_xBiS₂ の物性解明
- (4) 野見山 上総：YbNi₂P₂ の高圧化単結晶育成と物性測定

6. 物理学コース：宇宙物理実験研究室

○研究課題

宇宙観測用 X 線検出器の開発

○研究概要

超伝導遷移端型温度計(TES)を用いた X 線マイクロカロリメータは世界で最高の分光能力を持つ、非分散型 X 線検出器であり、次世代 X 線天文衛星への搭載が期待される。X 線マイクロカロリメータとは X 線一光子を吸収体で吸収し、温度変化を高精度の温度計で読み出す装置である。TES 型温度計を用いれば、これまで主流である半導体検出器に比べ、原理的に 1 桁以上優れたエネルギー分解能を達成できる(Irwin & Hilton 2005, Appl. Phys. 99, 63)。我々はマイクロマシン技術を用いた TES 型 X 線マイクロカロリメータの自作化を進め、5.9 keV の X 線に対して 2.8 eV(FWHM)のエネルギー分解能を達成した。これは NASA が持つ世界記録 1.8 eV に迫る値であり、日本記録である。我々はさらに将来の衛星に向けた、世界最大級の撮像用 256 ピクセル素子を開発し、4.4 eV の分解能も達成した。

将来衛星用の多ピクセル素子では数百ピクセル分の超伝導配線を、1cm 角程度の領域に這わせなくてはならず、配線同士は必然的に密集する。この場合、自己インダクタンスによるノイズや相互インダクタンスによる電氣的クロストークが問題となりうる。こうした観点から我々は世界に先駆けて、積層配線の開発を開始した。構造図を図 1 に示す。上から見ると上部下部の配線は全く重なっているようだが、断面で見ると、絶縁膜をはさんだサンドイッチ構造となっており、TES ピクセルの横にある contact hole で導通している。この構造であれば、電流の行き帰りのループを最小に押さえることができ、自己・相互インダクタンスを最小化できる。さらに上下の配線が同じ場所を通るため、省スペースとなる。

我々はセイコーインスツルメンツ、セイコーナノテクノロジーと共同で積層配線付き TES の 20x20 アレイを製作した。上下の配線は 1 μm 程度のアラインメント精度で一致している。上下の配線幅は 10 μm, 15 μm である。我々は TES と配線のコンタクト部の電氣的接触を良くするための逆スパッタの条件出し、TES パターニングに用いる金エッチャントの調整などを行い超伝導遷移を確認した。しかし、残留抵抗が大きい、歩留まりが悪い(~60%)といった問題があるため、今後、改善の余地がある。本成果は超伝導検出器の国際学会でポスター発表を行った。

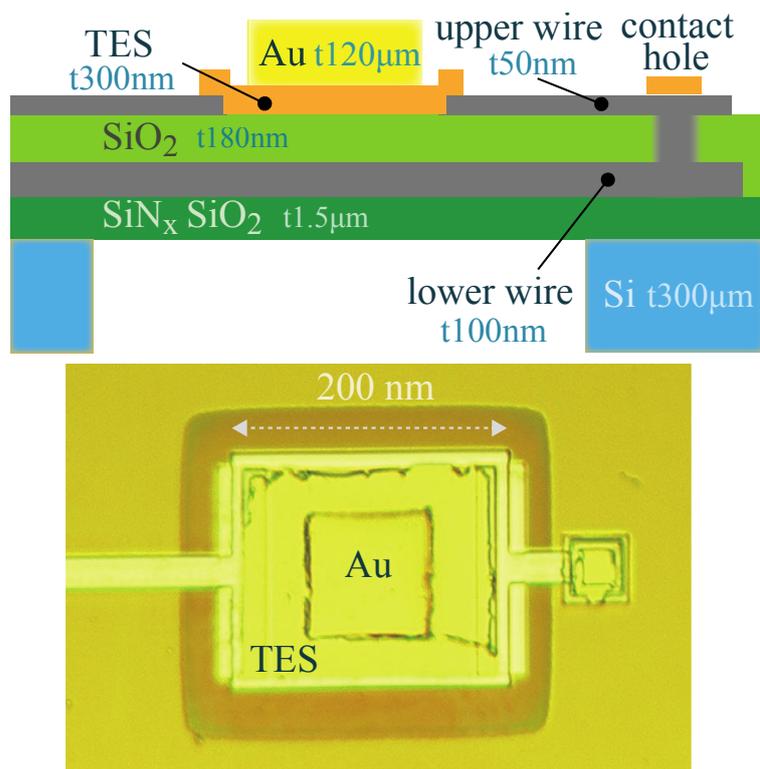


図 1. 積層配線を用いた TES 型 X 線マイクロカロリメータの構造図。

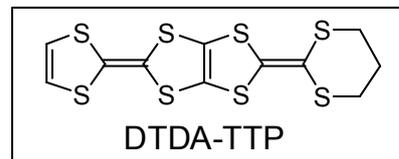
7. 化学コース：物性物理化学研究室

○研究課題

分子性物質の物性と構造研究

○研究概要

非対称な TTP を用いて分子性超伝導体の開発を行っている。分子性伝導体では金属状態から電子相関を強めることで超伝導出現する場合があります。我々も BDA-TTP や DOHT-TTF 系において超伝導開発に成功している。最近、金属を与えるドナー-BDT-TTP の分子末端にトリメチレン基を導入し、電子相関を強くした



DTDA-TTP 系を取り上げ、研究を行っている。今年度、新たな 2 種の結晶の作成に成功した

2 種類の結晶データを表 1 に示す。溶媒を取り込んだ 1 の結晶では、ドナーは β 型に積層しているが、溶媒を含まない 2 の結晶では、

表 1 結晶データ

2 種類の κ 型ドナー配列が存在した。

BDT-TTP 伝導体では、 κ 型ドナー配列を取るラジカル塩の報告例はなく、トリメチレン基を導入した効果と考えられる。1 は半導体的伝導挙動を示したが、2 は常圧では 30K まで金属的挙動を示し、15kbar では金属-絶縁体転移は 15K であった。今回は超伝導体の開発まで至っていないが、アニオンの形を変えるなどして超伝導体の開発を目指したい。

Formula	(DTDA-TTP) ₂ SbF ₆ TCE _{0.5} (1)	(DTDA-TTP) ₂ SbF ₆ (2)
晶系	<i>triclinic</i>	<i>monoclinic</i>
空間群	<i>P-1</i>	<i>P 2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	8.6892(11)	37.133(4)
<i>b</i> / Å	17.519(2)	8.0519(8)
<i>c</i> / Å	12.8016(16)	11.0980(12)
α / °	83.903(2)	90.0000
β / °	76.555(2)	90.999(6)
γ / °	76.494(2)	90.0000
<i>V</i> / Å ³	1840.2(4)	3317.7
<i>Z</i>	1	4
<i>R</i> / %	6.18	8.58

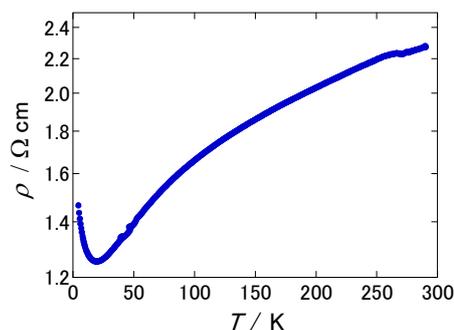
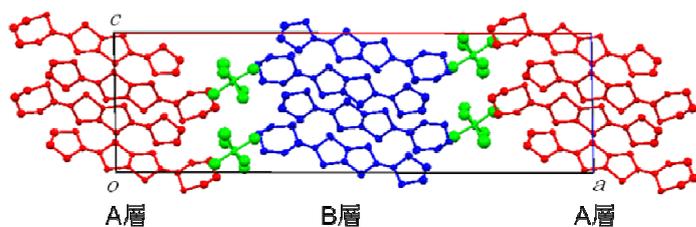


表2 (DTDA-TTP)₂SbF₆(2)の結晶構造と伝導挙動 (15kbar)

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 内山 亮子：非対称ハイブリッドドナーDTDA-TTP のラジカル塩の作成と物性
- (2) 三友 ゆうり：一軸圧下における TTF-TCNQ の電気物性
- (3) 米山 翔太：低次元磁気ネットワークを有する配位高分子の構造と磁性

【卒業研究】

- (1) 尾形 知也：硫黄クラスター分子の合成と物性研究
- (2) 小山 雄高： β -(BDA-TTP)₂FeCl₄の一軸圧X線構造解析
- (3) 土田 譲：超伝導を発現する最多硫黄原子含有新規ドナー分子を目指して
- (4) 沼尾 竜太郎：BDH-TTP ドナーを用いた超伝導を発現する新規ラジカル塩の作成

8. 化学コース：分子集合系物理化学研究室

○研究課題

中性子線・X線散乱および放射性同位体を用いた分子集合体の構造研究

○研究概要

(1) 界面活性剤共連続逆キュービック相の構造に対する大振幅振動ずり流動場の効果

脂質や界面活性剤系でしばしば見られる共連続逆キュービック相 (V_2 相) は、二分子膜からなるネットワークが規則配列したリオトロピック相で、高い弾性を示す。ブロック共重合体の共連続キュービック相やミセルキュービック相では、温度変化に伴う相転移と大振幅振動ずり (LAOS) の併用により高配向した試料が得られることが報告されているが、脂質・界面活性剤系ではほとんど報告がなく、レオロジーとの関連もわかっていない。我々のグループでは、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤 ($C_{12}E_2 : C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$)/水系の V_2 相 ($Ia3d$ 相) において、レオロジーと小角 X 線散乱 (SAXS) の同時測定 (rheo-SAXS) を行い、LAOS により粉末化 (グレインの微細化) が、またその直後に加えた小振幅振動ずり (SAOS) により高配向化 (グレインの成長) が起こることを見出した。

(2) 非イオン界面活性剤系におけるずり流動場誘起ラメラ/オニオン転移

界面活性剤ラメラ相がずり流動場によりオニオン相 (多重膜ベシクルのみで充填された相) に転移する現象は 20 年ほど前に見出され、その後種々の系で報告されているが、転移の条件や機構については未だに不明の点が多く残されている。われわれのグループでは、一定ずり速度下の温度変化に伴うリエントラントなラメラ/オニオン転移を $C_{14}E_5$ 水溶液において初めて見出し、これによりオニオン相の形成

条件と転移機構に関する新しい知見を得ている。今回は、形成条件に関して得られた知見を一般化するために、rheo-SAXS 測定による温度-ずり速度相図の作成を行った。

(3) クラフト転移に伴うゲル構造の2分子膜構造の研究

当研究室のグループでは、疎水基の炭素数が 16 のポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤水溶液において、界面活性剤分子の疎水基のゲル化に伴いラメラ構造が束となった数 μm の膜が巨大な構造を形成することを見出している。特に、エチレンオキサイドの付加モル数が 7 mol の場合過剰水を内包したベシクル構造となり、6 mol では膜状のネットワーク構造が形成されるが、その構造形成要因は不明な点が多く残されている。これまでの研究では、界面活性剤が作る2分子膜構造、ラメラ構造について SAXS および WAXS (広角 X 線散乱) 測定を行い、膜面内の分子の充填構造が分子集合構造の形態に大きな役割を果たしていることが明らかになってきており、緩い充填構造の場合はベシクルを、密な充填構造の場合はネットワーク型構造あるいは結晶状態のドメインが形成されることを報告している。

昨年度は、電解質 (NaSCN) 添加によるネットワーク構造からベシクルへの構造変化についての論文報告を行い [6]、この構造変化においても電解質添加に伴って膜面内の分子充填構造が緩まりベシクルになることを示した。これらの研究結果から、ベシクル形成条件として、膜面内構造の充填度を指標とするパラメータについて検討している。一方、測定においては加圧によるクラフト現象についての SAXS/WAXS 測定を主に行った。これまでの高圧顕微鏡観察において、加圧によってもベシクル形成が認められていたが、X 線散乱測定の結果から、80 MPa 以上の高圧領域において、ゲル相 (Lb 相) から結晶相 (コアゲル相: Lc 相) への膜構造変化すること、各相構造が平衡構造として存在する可能性があることがわかった。

(4) 陽イオン界面活性剤水溶液における分散構造の研究

陽イオン界面活性剤は、柔軟剤の基剤として用いられており、水中で負電荷を帯びた繊維に吸着して柔軟効果を発現する。水中で分散した陽イオン界面活性剤の分子集合構造はその極端に低い濃度のため不明な点が多くある。本研究では陽イオン界面活性剤の希釈構造を放射光を用いた SAXS/WAXS 測定を行い、散乱プロファイルの解析から希釈に伴う構造変化について詳細な解析を行った。柔軟剤モデル水溶液の濃厚領域のラメラ繰り返し構造は希釈とともに膜間距離が広がり、膨潤限界濃度を超えると平板ラメラドメインのラメラ繰り返し構造は単層膜となり、最終的にはベシクルへと変化することがわかった。この研究結果は論文として報告している [5]。

【修士論文】

- (1) 林 賢利：カチオン/ノニオン複合界面活性剤ラメラ構造の膨潤限界と希釈領域における一枚膜ベシクル形成
- (2) 山野井 睦：界面活性剤共連続逆キュービック相の構造に対するずり流動場効果

【卒業研究】

- (1) 釘埜 栞：ずり流動場下の温度変化に伴うラメラ/オニオン/ラメラ転移：ずり速度の効果
- (2) 高野 哲生：非イオン界面活性剤ベシクルの高圧下での膜構造転移
- (3) 前原 裕貴：ジエステル系カチオン性界面活性剤水溶液の溶液構造の研究

9. 化学コース：無機化学研究室

○研究課題

遷移金属錯体を用いた新物質の合成・構造研究

○研究概要

無機化学研究室では、(1) 特異な π 電子系配位子の設計と合成、それらを用いた金属錯体の合成研究、(2) 新規な炭素材料の化学に関する研究を行っている。無機物質は、一般に、多様な電子状態を有する金属イオンと、設計性に富んだ有機配位子とから構成されている。この両者を組み合わせることにより、無機物や有機物のみでは実現することが出来ない特異な性質を発現できると期待される。特に、有機配位子の π 電子系の操作は、金属の性質の精密チューニングに効果的である。具体的には、以下の二つのテーマを遂行することにより、新しい無機物質科学の開拓を目指している。

- (1) 遷移金属ポルフィリン錯体の機能化
- (2) 構図が明確な多環芳香族化合物の合成研究

(1) では、昨年度報告したポルフィリン骨格を有したキノン化合物(ポルフィリンキノン)を拡張した新規化合物 2PDQ、3PDQ およびその金属錯体の合成に成功した。その構造は、NMR および X 線結晶構造解析(図 1)によって明らかにした。特に 2PDQ は架橋していない β 位プロトンの立体障害により、非平面構造を有していた。また、2PDQ、3PDQ 共にポルフィリンキノンに比べ共役系が拡張し、各種測定から分子内 HOMO-LUMO ギャップが非常に小さい(約 1 eV)ことを明らかにした。このため、電子吸収は可視から近赤外領域に渡り、特に 3PDQ では 1500 nm 付近にも及んだ(図 2)。

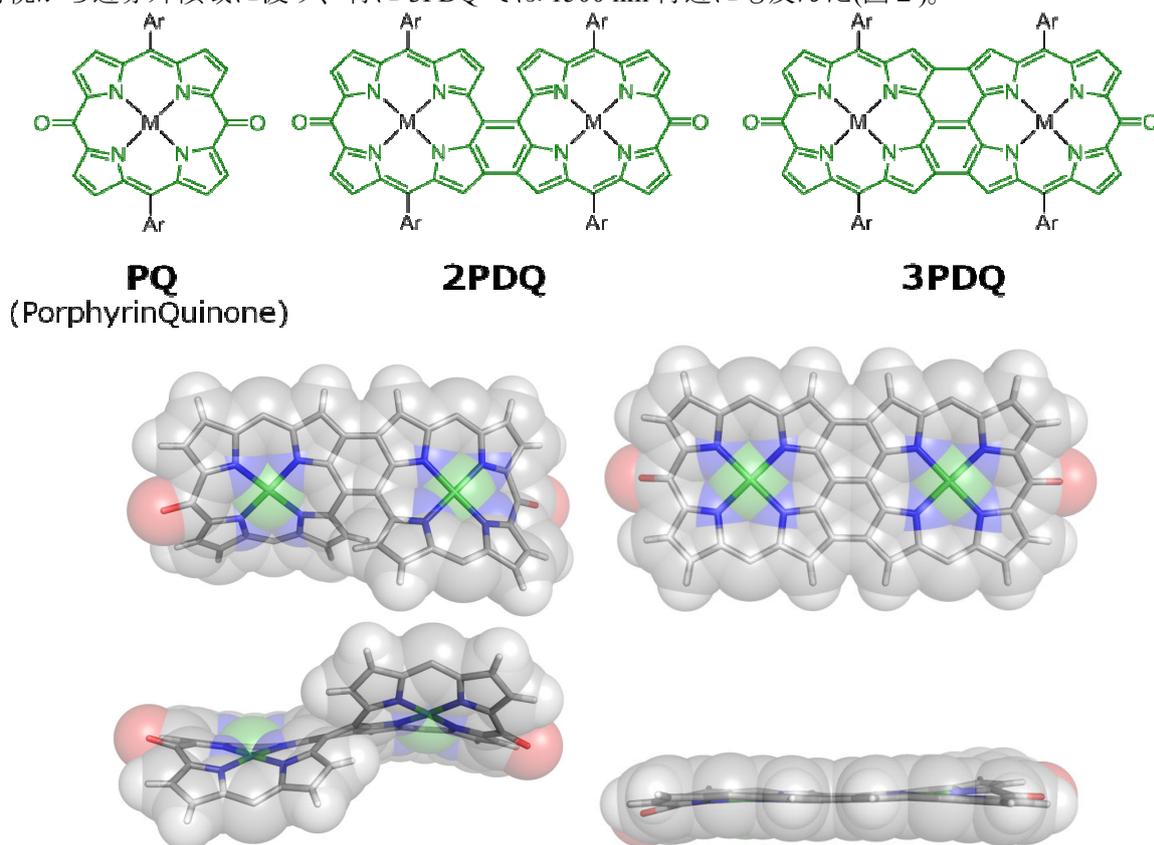


図 1 2PDQ (左) および 3PDQ (右) の X 線結晶構造

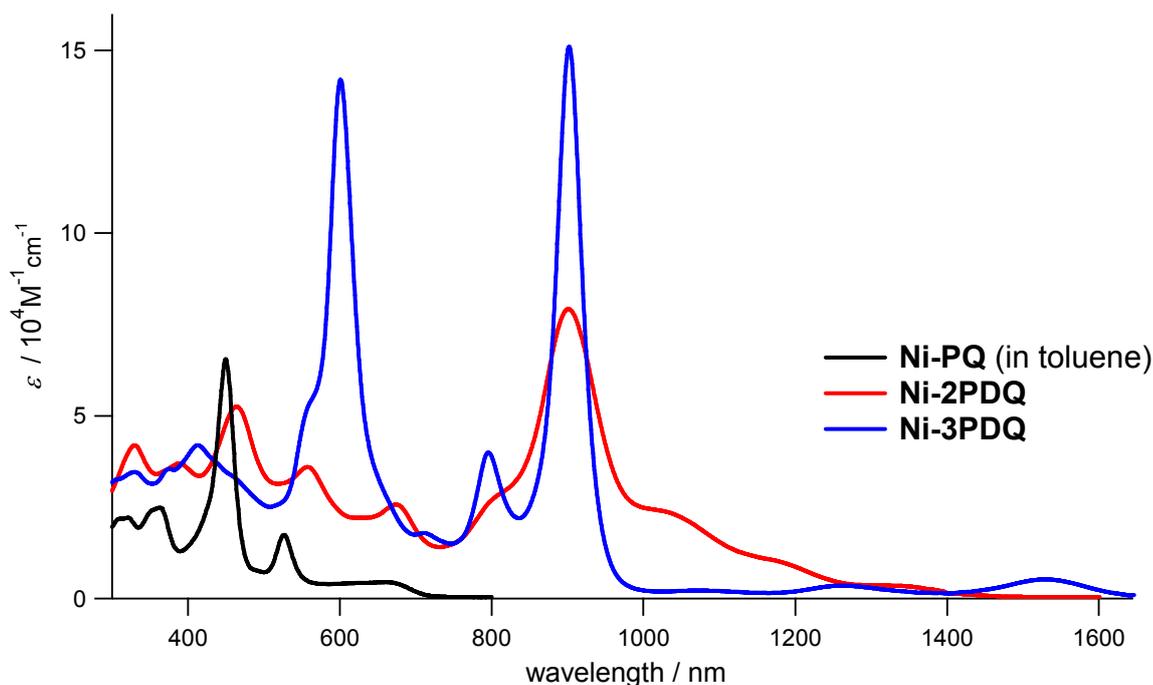


図2 PQ、2PDQ、3PDQの吸収スペクトル

【修士論文】

- (1) 平野 大輔：ポルフィリン骨格を有するキノン化合物の新規合成法の開発とその構造、及び電子状態
- (2) 中村 明公：ピレンを構成要素とした拡張π共役系化合物の合成と性質

【卒業研究】

- (1) 倉持 成美：レゾルシノールで架橋したポルフィリン環状二量体金属錯体の合成と性質
- (2) 坂本 志乃：テトラシアノ-5,10-ポルフィリンキノジメタン(5,10-TCPQ)の合成と性質
- (3) 中島 由貴奈：無触媒芳香族求核置換反応を利用したカチオン性 *meso*-N-ピリジニウムポルフィリンと *meso*-ホスホニウムポルフィリンの合成と性質

10. 化学コース：有機化学研究室

○研究課題

高性能分子触媒の開発と高機能材料の精密合成

○研究概要

有機化学は「炭素化合物の化学」であり、有機化合物は「炭素、水素、酸素、窒素を中心とする比較的簡単な元素組成の分子を構成要素とする物質群」と定義されるが、それらの結合を使って極めて多様な構造を持つ化合物をつくり得ることが知られている。当研究室では、有機金属化学や分子触媒化学を基盤に、環境調和型の精密合成プロセスを構築可能とする高性能分子触媒の設計・合成と、その特徴を生かした有機高機能材料の創製を目的に研究に取り組んでいる。また、構造有機化学や有機機能材料化学を基盤に、電気伝導性、磁性、光学特性、半導体特性といった機能を有している新しいπ共役系化合物の創出を目的とした研究にも取り組んでいる。このようにして、化学の根幹をなす「新しい化合物群を創出する」ことを念頭におき、化学物質のもつ新しい機能の発現を目指して研究を行っている。

ここで作り出された膨大で多種多様な化合物群の分子構造を決定するためにX線結晶回折装置が使用される。現在、X線結晶構造解析は、分子構造や結晶構造を議論する上で必要不可欠なものとなっており、他の分光学的方法だけでは得られない構造情報を高い精度で得ることが出来る。

例えば、図1に示す中央に平面性シクロオクタテトラエン(COT)構造を有する環状オリゴチオフェン4量体の構造を決定し、このうち、左に示す化合物が平面COTの反芳香族性を反映して、両極性挙動を

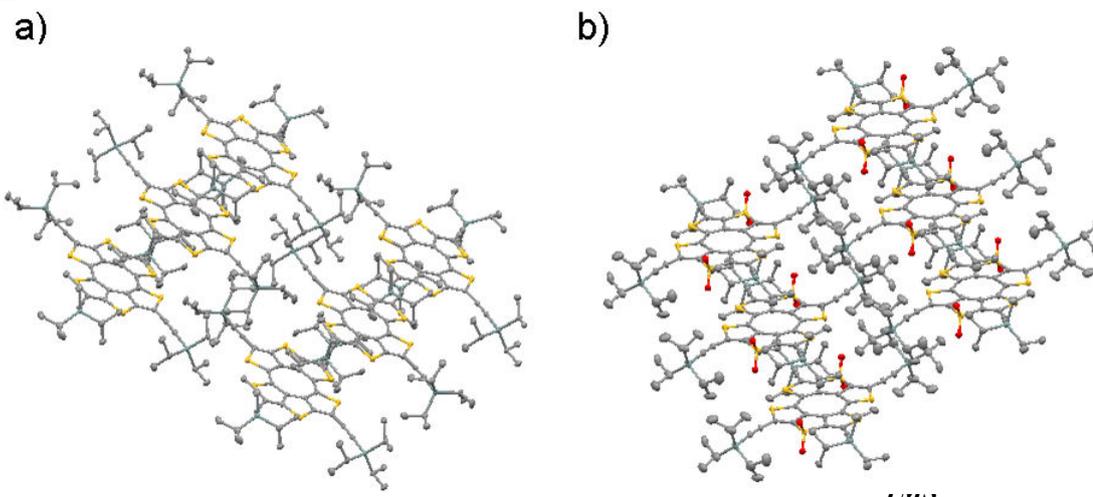


図1. シクロオクタテトラエン(COT)誘導体のパッキング構造

示す有機半導体であることがわかった。単結晶でホール移動度が $0.40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、電子移動度が $0.18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。この値はこれまで報告されている両極性有機半導体の中でも、最も高い移動度の一つである。このような半導体の特性はCOT骨格の重なりの影響を受けるため、X線結晶構造解析により精密な構造を知ることは、類似の化合物群との比較の上で必要不可欠である。

また当研究室では、以下に示すような π 電子ドナー・アクセプター分離型シクロファン類の合成を行い、その分子構造を結晶構造解析によって明らかにした。この化合物は、ナフトビピロールフルオロベンゼン部位が直交することで、ドナー・アクセプター間の電荷分離が期待された。実際、得られた構造をもとにしたDFT計算、吸収スペクトルの結果を詳細に検討したところ、長波長側に確認された吸収ピークは分子内電荷移動に起因している事が明らかになった。

一方、ピロールなどの窒素原子を含んだヘテロ環から構成されるディスク状の π 共役系化合物は、古くから知られる多環式芳香族化合物(PAH)と比べて報告例が非常に少なく、特に酸化還元特性や酸化種の電子物性などに興味を持たれている。このため、単結晶構造解析を行い、複数の5員環からなるこれらの化合物の平面性や各結合長などを調べることは、新しい π 共役系化合物を創出する上で意義深い。最近では、図3に示すピロールとベンゼン環から構成されるいくつかの化合物の構造解析に成功している。その結果、予想に反して、母骨格の π 平面はいずれもほぼ平面となっていることが判明した。前駆体の結晶構造と比較したところ、ピロール環の窒素原子周りの結合角が広くなり、さらに外周部の結合長が長くなることで、より共役系が維持される平面構造となっていることを明らかにすることが出来た。

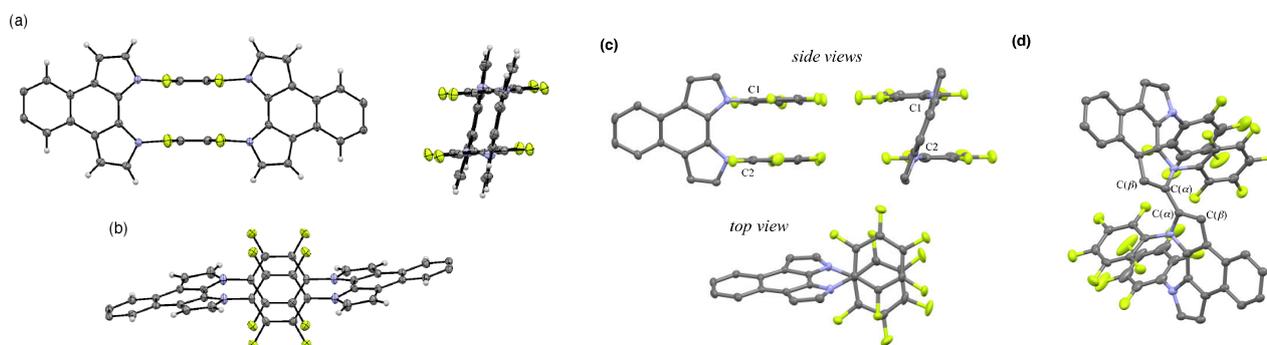


図2. ドナー・アクセプター分離型シクロファン類の構造 (外周部の置換基は省略)

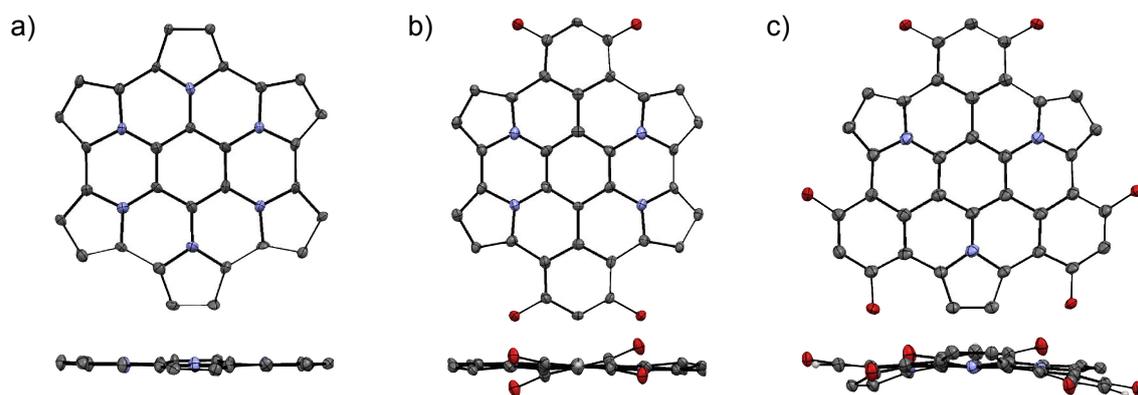


図3. ピロール縮環アザコロンン類の構造 (外周部の置換基は省略)

【博士論文】

- (1) Haque Tahmina : Precise Synthesis of Conjugated Linear/Star Block Copolymers by Combined Olefin Metathesis and Wittig-Type Coupling (オレフィンメタセシスと Wittig 型カップリング反応による直鎖状・星型の共役ポリマーの精密合成)

【修士論文】

- (1) 畑上 公平 : イミド配位有機バナジウム錯体の合成と反応性
 (2) 滝井 祐貴 : キレート多座フェノキシ配位子を有する前周期遷移金属錯体と有機Al化合物との反応化学に関する研究
 (3) 菅原 由紀 : ドナー・アクセプター分離 π 共役オリゴマーの合成と物性
 (4) 影山 拓哉 : 超分子構造体を指向したチオフェンピロール混合オリゴマーの合成と物性
 (5) 相田 一成 : チオフェン環が縮環した平面シクロオクタテトラエン誘導体の合成と性質
 (6) 大泉 明久 : 6 配位カルコゲニウム塩の創製とその性質

【卒業論文】

- (1) 三輪田 知宏 : チオフェン系共役ポリマー集積体の精密合成と特性解析
 (2) 渡辺 大輔 : 6 員環を形成する二座配位子の合成とそれを用いたテルル化合物創製
 (3) 松阪 裕子 : フルオレンを壁状分子として含む二座ホスフィン配位子とする多核金属錯体の開発
 (4) 宮下 智成 : オレフィンメタセシスを利用した末端官能基化共役ポリマーの高効率合成法の開拓
 (5) 中所 亮輔 : 反芳香族 COT 環を持つ環状テトラチオフェンのオリゴマー化

1 1. 化学コース：有機合成化学研究室

○研究課題

X線を用いた有機化合物の構造決定

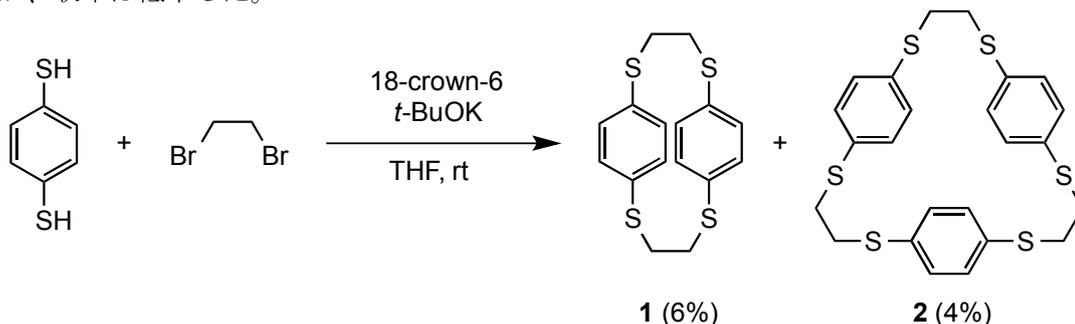
○研究概要

1) パラ置換ベンゼン環を有するチアクラウンエーテルの合成

当研究室では今までに、オルト置換ベンゼン環とシス二重結合または単結合を交互に併せ持つ不飽和および飽和ベンゾチアクラウンエーテルを合成し、その物性を検討してきた。本研究では、パラ置換ベンゼン環とエチレン鎖を交互に有するチアクラウンエーテルを合成し、その構造及び物性を明らかにすることを目的とした。

18-crown-6、*t*-ブトキシカリウム存在下、*p*-ベンゼンジチオールと 1,2-ジブロモエタンとの反応をテトラヒドロフラン中で行ったところ、*p*-ベンゼンジチオールと 1,2-ジブロモエタンが 2 : 2 で付加環化

した **1**、および 3 : 3 で付加環化した **2** が得られた。またこの反応をトルエン中で行うと同様に **1**、**2** が得られたが、収率は低下した。



1 は X 線結晶構造解析により構造を決定した(図 1)。結晶構造では分子は長方形に近い形をしている。また 2 つの硫黄原子は長方形の四隅に位置しており、C-S-C の角度は 98.2-99.1° で歪みのない構造である。ベンゼン環はほぼ平行に向かい合っており、分子間のベンゼン環どうしもほぼ平行な構造をとっている。ベンゼン環どうしの距離は、分子内は 4.34 Å、分子間は 3.52 Å であった。**2** も同様に X 線結晶構造解析を行い、R 値は不十分ながら分子構造をほぼ明らかにすることができた(図 2)。**2** の結晶構造では、硫黄原子は 6 個のうち 5 個が外側を向いている。化合物 **1**、**2** の紫外吸収スペクトルを塩化メチレン中で測定したところ、**1** は 272 nm に、**2** は 276 nm に吸収極大を示した。

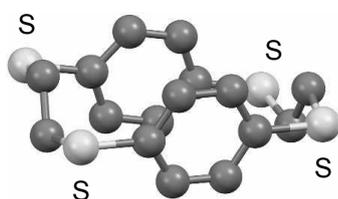


図 1. **1** の結晶構造

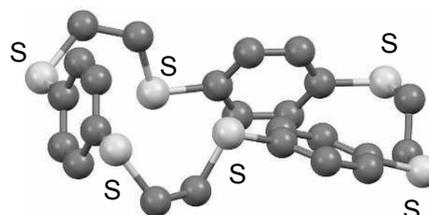
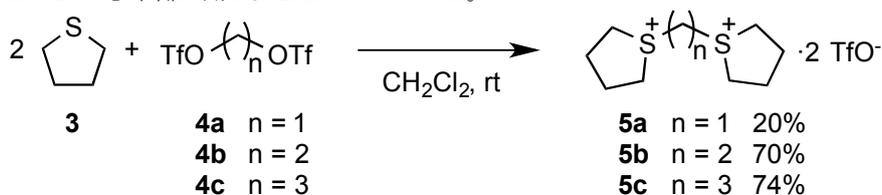


図 2. **2** の結晶構造

2) ビス(トリアルキルスルホニウム)塩の合成

硫黄上に 3 つの有機基を持つスルホニウム塩は、スルホニウム部位にカチオンを有する化合物である。1 分子内に複数個のスルホニウム部位を持つ化合物を合成できれば、ポリカチオン種として、複数のアニオン種との相互作用が期待できる。しかし、化合物の構造から分子内のカチオン同士の電気的反発が予想される。そこで本研究は、分子内に 2 つのスルホニウム部位を有するビス(トリアルキルスルホニウム)塩 **5** の合成を試み、硫黄原子同士を架橋するアルキル鎖の炭素数の影響を調べることを目的とした。

テトラヒドロチオフェン(**3**)と脱離基にトリフラートを有するジアルキル化剤 **4** との反応を検討した。まず、 $n = 2$ のジアルキル化剤 **4b** との反応を行った。その結果、ビス(トリアルキルスルホニウム)塩 **5b** が収率 70% で生成した。同様に、**4c** を用いた場合にも **5c** が収率 74% で得られた。**5b**、**5c** の X 線結晶構造解析を行ったところ、R 値が若干悪いが、C-S 結合長は 1.79-1.83 Å と推定された(図 3, 4)。また、スルホニウム部位の硫黄とトリフラートの酸素との距離は 3.09-3.45 Å であり、ファンデルワールス半径の和と同程度であった。一方、**4a** は不安定なため、ジヨードメタンと AgOTf との反応により **4a** を調整した後、ワンポットで **3** との反応を行った。その結果、収率 20% と低収率ではあるが **5a** を得ることができた。以上のように、カチオン同士が近いために不安定になることが予想された炭素 1 つで硫黄原子を架橋した **5a** でも単離可能なことがわかった。



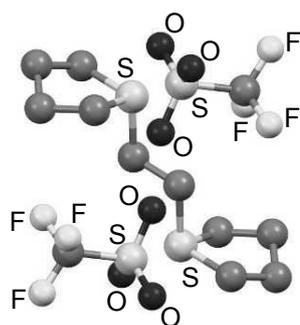


図 3. **5b** の結晶構造

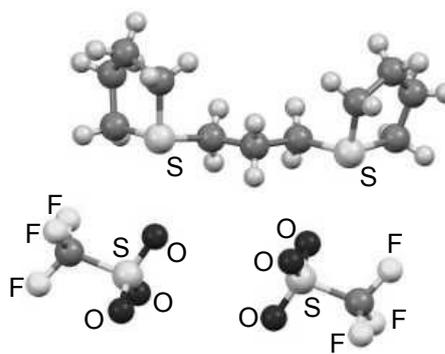


図 4. **5c** の結晶構造

1 2. 機械工学コース：材料加工研究室（笥研）

○研究課題

単結晶ニッケル基超合金の高温特性

○研究概要

航空機エンジンや発電ガスタービンのタービン動翼は、1500℃を超える燃焼ガスを受けて高速で回転する。こうした過酷な環境下で使われるタービン動翼にはニッケル基超合金が使用されている。航空機エンジンでは、クリープ特性に優れたニッケル基超合金単結晶翼が実用化されている。X線ラウエカメラを用いて結晶方位解析を行い、単結晶試験片を作製して、この単結晶ニッケル基耐熱合金の高温強度特性評価に関する研究を行った。

1 3. 電気電子工学コース：超伝導応用工学研究室（三浦研）

○研究課題

粉末X線回折を用いた超伝導体および関連する幹化合物の結晶構造評価

○研究概要

A. 鉄系超伝導線の作製

鉄系超伝導体 FeSe および $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ を用いた超伝導線の作製を行った。構造相変態 PIT 法を用い、シース材に鉄を用いて作製した超伝導転移温度 14 K の超伝導線材において超伝導電流の通電に成功した。構造相変態の様子を粉末 X 線回折を用いて系統的に調査した。今後は作製条件の最適化および多芯化を試み、臨界電流密度向上を目指す。

また、より高い超伝導転移温度（30 K 以上）を有する $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 系超伝導線の作製も試みた。その結果、Se を S で部分置換した $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 線材において高い超伝導特性が得られることがわかった。今後は臨界電流密度上昇をめざし作製プロセスの最適化を行う。

B. BiS_2 系超伝導体の物性研究

平成 24 年にわれわれが発見した新しい層状超伝導体である BiS_2 系超伝導体の新物質探索および超伝導機構解明に向けた物性研究を行った。固相反応法および高压合成法により多様な超伝導試料を合成し、粉末 X 線回折を用いて結晶構造を評価した。その結果、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体および $\text{PrO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体においては c 軸方向の一軸格子圧縮が超伝導転移温度上昇の鍵であることがわかった。また、 $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体の RE サイトを系統的に固溶した化学圧力印加系において超伝導発現と結晶格子の相関を系統的に研究した。超伝導層置換効果として、 BiS_2 層の Bi を Sb に部分置換した物質系および S を Se に部分置換した物質系を合成し、超伝導特性の変化と結晶格子の変化を研究した。

C. MOD 法を用いた銅酸化物高温超伝導線の作製

MOD 法（metal organic deposition）を用いて銅酸化物高温超伝導体 Gd123 系の超伝導薄膜の作製を行った。粉末 X 線回折により得られた薄膜の配向度を調査し、作製プロセスの最適化を行った。

D. 磁性活性炭を用いた高勾配磁気分離

開発中の各種磁性活性炭の XRD 回折測定を行った。これにより磁性物質の定量化を実施した。

都市環境学部

14. 分子応用化学コース：川上研究室（機能システム化学）

○研究課題

芳香族ポリイミドの合成と物性に関する研究

○研究概要

芳香族ポリイミドは、その優れた熱的・化学的・機械的特性により、幅広い分野で利用・応用されている。当研究室では、芳香族ポリイミドをナノファイバー化することで、さらなる高機能化を目指し研究を展開している。研究展開の一つとして、放射線利用(イオン照射)による改質がある。高分子材料にイオン照射を行うことで炭素化・グラファイト化が進行し、導電性カーボン材料が得られる。高温熱焼成によっても同様のカーボン材料が得られるが、イオン照射の場合、材料表面のみを改質することができ、材料下層部の柔軟性を損なうことなく、表面のみに導電性を有する新しい材料を作製することができる。

これまでに我々は、エレクトロスピンニング法(静電紡糸法)により芳香族ポリイミドをナノファイバー化し、得られたナノファイバーマットにイオン照射することで導電性カーボンナノファイバーを作製してきた。本研究では、ポリマー中に炭素化を促進させる金属塩を添加し、イオン照射による導電性向上を目指した(Figure 1)。

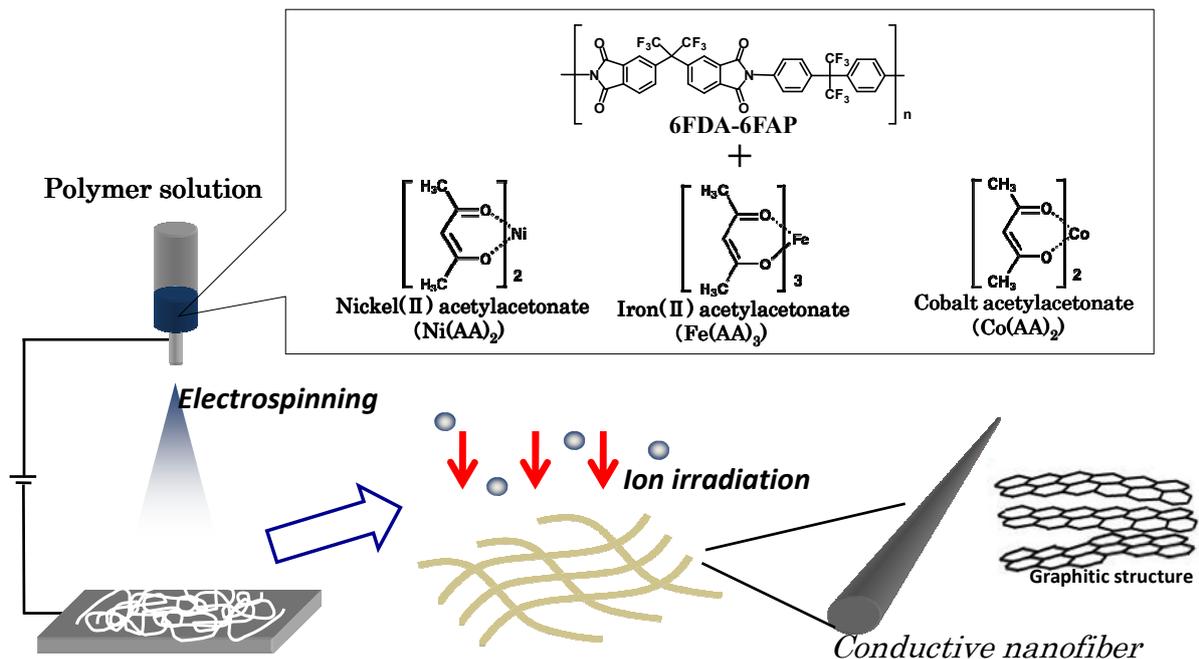


Figure 1. Schematic representation of ion-beam irradiation on the electrospun nanofibers containing metal complex.

ナノファイバーのイオン照射前後の形状は SEM により観察し、炭素化・グラファイト化の進行を X 線光電子分光装置(XPS)、ラマン測定を用いて解析した。4 端子法による導電性測定の結果、0.1 S/cm を超える十分な導電性ナノファイバーマットを作製したことを確認した(Figure 2)。

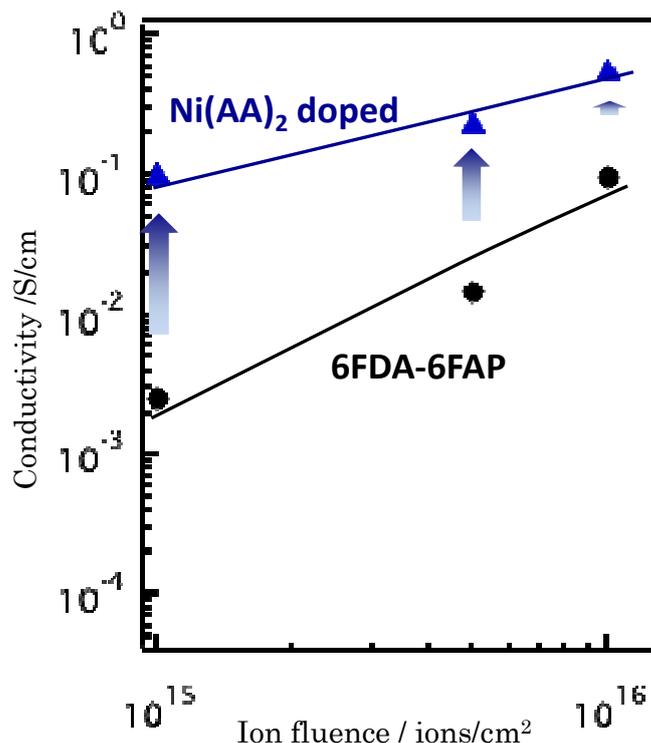


Figure 2. Electrical conductivities of electrospun 6FDA-6FAP nanofibrous membranes with and without Ni(AA)₂ (5.0wt%) after ion-beam irradiation with various ion fluences.

15. 分子応用化学コース：金村研究室（材料設計化学）

○研究課題

高機能セラミックス材料の構造解析

○研究概要

平成 25 年度は、前年度からの継続テーマとして、電気化学的エネルギー変換デバイスであるリチウム二次電池に関連する材料の研究開発を行った。正極、負極活物質および固体電解質材料結晶相の生成確認および構造解析に X 線構造解析を利用した。また、新規紫外透明導電性セラミックス InOF の合成法の開発を行った。

リチウムイオン二次電池の大型化へ向け、安価で安全性の高い正極活物質の開発が求められている。リン酸マンガンリチウムは安価で、充電状態においても酸素の放出が起こり難く安全性が高い点で優れている。しかし、低いイオン伝導性と電子伝導性を改善する必要があり、微粒子化によるリチウムイオンの拡散抵抗の低減や、炭素被覆による粒子表面の電子伝導性の改善などが行われている。今年度は、水熱法を用いたリン酸マンガンリチウムの合成を行い、有機カーボン源の炭化促進触媒として添加した硝酸ニッケルが生成物の電気化学特性に与える影響を調べた。得られた試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。すべての試料で空間群 Pnma に属する斜方晶オリビン型構造に帰属される回折ピークが観察された。また、Ni(NO₃)₂·6H₂O 未添加試料では 30.6° と 44.9°、Ni(NO₃)₂·6H₂O 4 wt% 添加試料では 9.1° に不純物とみられるピークが確認されたが、Ni(NO₃)₂·6H₂O 2 wt% 添加試料ではこれらのピークが確認されず、単相の LiMnPO₄ を得ることができた。定電流充放電試験により各試料の電気化学特性を評価した結果を Fig. 2 に示す。充放電曲線から初期放電容量は、硝酸ニッケル 2 wt% 添加試料が最も大きく、115 mA h g⁻¹ を示した。

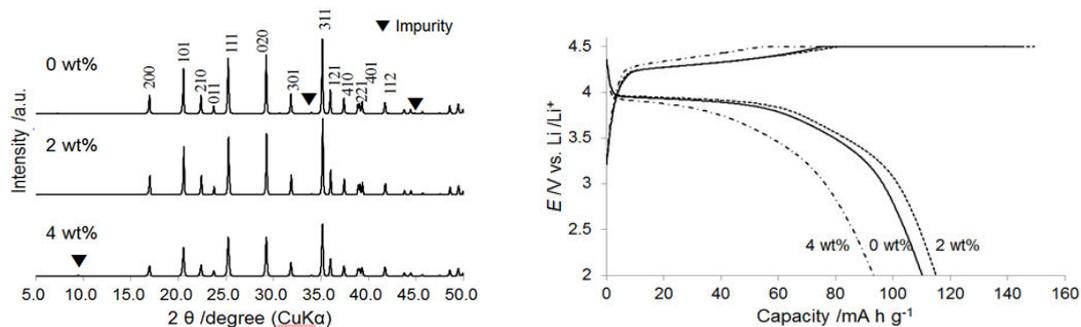


Fig. 1 XRD patterns (left) and charge-discharge curves (right) of the products obtained with different $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentrations.

近年、紫外光の利用の拡大に伴い、紫外光に透明な電子材料の開発が望まれている。InOFは、透明導電性材料に最も一般的に使用されているインジウムの酸フッ化物であるが、簡便な合成法が知られていなかったため、近年ほとんど研究が行われておらず、その光・電子物性も明らかにされていなかった。今回、 InF_3 水和物の熱分解を利用したInOF粉末の常圧合成法を新たに開発した。単相試料が得られたことはRietveld解析によって確認した(Fig. 2)、光吸収測定、光電子分光測定、バンド計算を併用してInOFの電子構造を調べ、InOFがバンドギャップ3.7eVの直接遷移型半導体であること、キャリアはn型であり、水素還元処理によって電子伝導性をほぼ絶縁状態から $\sim 2\text{Scm}^{-1}$ まで ~ 8 桁変化できること、仕事関数は $\sim 3.5\text{eV}$ と類縁化合物である In_2O_3 の $\sim 5\text{eV}$ に比べて大幅に小さいことを明らかにした。

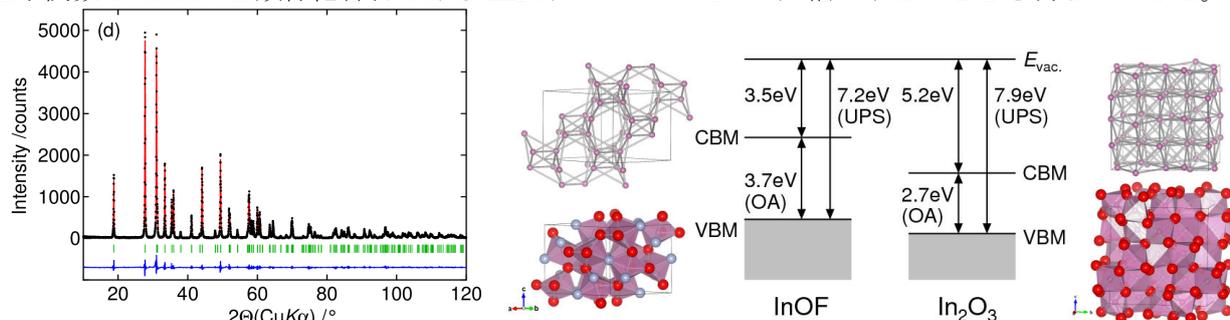


Fig.2. (left) Rietveld analysis of InOF and (right) atomic and electronic structures of InOF and In_2O_3 .

16. 分子応用化学コース：吉田研究室（分子物性化学）

○研究課題

機能性有機材料の構造解析

○研究概要

A 福島第一原子力発電所の事故による放射性物質の環境汚染の調査、放射性物質の除去に関する研究を、RI研究センターでゲルマニウム半導体検出器、二次元半導体検出器、ICP-MS、蛍光X線分析を用いて行った。

A1 土壌、植物の放射性物質の汚染状況調査

A2 環境中の放射性物質の効果的な除去方法の提案

A3 被災地の農業再建サポート

B 有機・高分子多成分系の構造解析ならびに秩序化過程を、主に放射光（高輝度光科学研究センターSPRING8）を利用した小角X線散乱(SAXS)、斜入射X線散乱(GISAXS, GIWASX)を用いて行っている。

B1 高分子系のナノ粒子の分散状態解析

B2 薄膜の構造解析

A1 土壌、植物の放射性物質の汚染状況調査

東電福島第一原子力発電所の事故から、3年が経過し環境中に放出された放射性物質の多くの移行が事故当年度と比較して遅くなった。半減期の短い放射性物質はほとんど検出されなくなり、放射性セシウム (^{134}Cs , ^{137}Cs) が主な測定対象となった。東京都内では半減期の短い ^{134}Cs は測定しにくくなった。土壌を汚染した放射性物質はほとんど吸着されて植物による吸収は認められなくなっている。

福島県林業研究センターとの共同研究で高濃度汚染地区(川俣町)と中濃度汚染地区(郡山市)のスギならびにコナラ樹木の三次元の放射性物質分布の経年変化を計測した。スギは2011年に顕著だった心材と辺材の放射性セシウム濃度が2013年では差が小さくなっていて、樹体内での濃度の平均化が認められた。

A2 環境中の放射性物質の効果的な除去方法の提案

- (1)阿武隈山地の広葉樹の樹皮汚染を低減する目的で、ウェットブラスト法による表面洗浄を検討した。広葉樹樹皮の表面放射能濃度を30秒の洗浄時間で70%低減することができた。林野庁予算でキノコ原木の樹皮除染のウェットブラスト装置を(株)マコーと共同開発し、600本のコナラを除染した。現在、除染した原木を使ったキノコ栽培の実証試験を行っている。
- (2) ウェットブラストならびに燃焼装置による放射性廃棄物の減量化を行う際に、処理に利用した水に放射性セシウムが蓄積する。これを除去するためプルシアンブルー染色羊毛で吸着フィルターを作成し、性能試験を行った。

A3 被災地の農業再建サポート

これまでの研究結果から、土壌に吸着した放射性セシウムは植物が吸収しにくいこと、また深さ方向に拡散しないことが分かってきた。伊達市の水田と果樹園を借りて、農業再建に向けた実証試験を開始した。

B1 高分子系のナノ粒子の分散状態解析

高分子に分散した無機ナノ粒子の分散状態を SAXS で解析した。マクロ相分離する高分子ブレンド溶液を溶媒キャストすることで、メソスケールの二次元規則構造が発現することを見出した。規則構造形成過程を SPring-8 の FSBL03XU で測定し、規則構造が形成される初期過程で規則構造の核が形成されていることが予想された。

B2 超薄膜の構造解析

有機物質の膜厚 500 nm 以下の薄膜の構造を斜入射 SAXS ならびに斜入射 WAXS によって解析し、薄膜構造は基板界面の影響を受けて準安定構造を形成すること、高温安定相が低温安定相に転移しにくくなることを明らかにした。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 平野 由里香：分子フラスコとしてのブロック共重合体マイクロ相分離構造の応用
- (2) 国分 博一：両親媒性分子薄膜の構造と相転

17. 分子応用化学コース：井上研究室（分子変換化学）

○研究課題

光応答性層状複合体の微細構造と形態変化メカニズムの解明

○研究概要

ナノ層状化合物であるニオブ酸カリウムと多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体を組み合わせた有機/無機層状複合体を作製し、効率の良い光異性化反応により三次元的な形態変化が誘起されることを見出し、報告してきた。本研究では、複合体の微細構造を制御し、光形態変化をより精密に制御するために、温度制御下でインターカレーションを行うことで、より高効率な層間伸縮が可能であることを見出した。また、複合体の微細構造を IR, XRD, TG, 偏光により測定し、光反応前後でどのように微細構造が変化するかを考察した。

ニオブ酸カリウム(K4Nb6O17)と多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体(C3F-Azo-C6H)をそれぞれ

れ合成した。ニオブ酸カリウムはメチルピオロゲンを用いてナノシート状に剥離し、キャストして製膜した。その薄膜試料を温度制御下で C3F-Azo-C6H 水溶液に浸漬することで C3F-Azo-C6H/ニオブ酸複合膜を作製し、IR, XRD, TG, 偏光で解析した。

温度制御した環境で作製した C3F-Azo-C6H/ニオブ酸ナノシートの XRD 測定を行ったところ、ニオブ酸に対応する回折ピークと共に見られていたアゾベンゼン由来と推定されるピークがより明確に現れた。(図1) この試料に紫外光・可視光照射を行い光反応に伴う形態変化を XRD 測定により観察したところ、可逆的な層間伸縮の変化率が室温下で作製した薄膜と比較して約 3.5 倍(1.9%→6.9%)向上した。

また、光照射に伴う微細構造変化を観察するために、複合体の IR 測定を行った。差スペクトルを見ると 2920, 2851 cm^{-1} のピークが減少し、2940, 2861 cm^{-1} のピークが増加していることから、光反応により先端アルキル鎖部位の all-trans 配座のコンフォメーションが一部変化していることが示された。一方、1720, 1232 cm^{-1} の吸収には変化が観察されないことから四級窒素に直結するメチレン鎖は光反応後も gauche 配座を保持することが明らかになった。

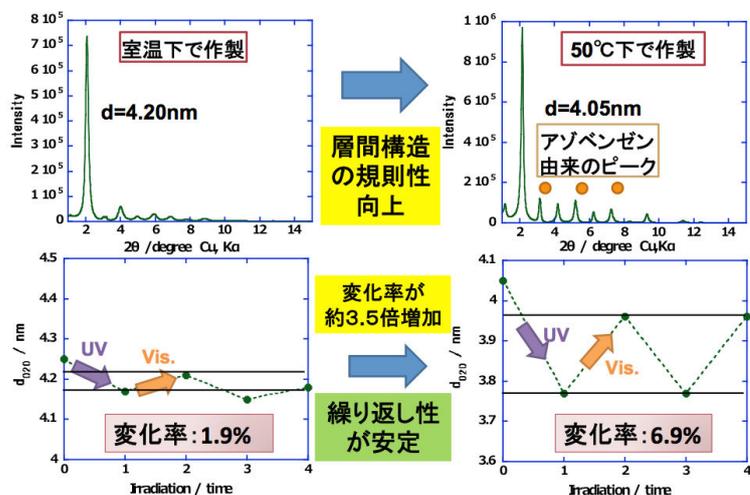


図1. 複合体の XRD パターン変化

18. 分子応用化学コース：高木研究室（分子変換化学）

○研究課題

新規有機・無機層状化合物の開発と学理の探究

○研究概要

当研究室では、光エネルギー変換材料（人工光合成材料）や放射性 Cs 吸着材料の開発を、無機層状化合物～特に地球上に大量に存在する粘土鉱物～を利用して行っている。また、ただ単に開発を行うにとどまらず、それらが発現するメカニズムや付随する化学現象を学理的側面より探求している。その過程で、新規合成した層状化合物の評価、層状化合物と有機分子の複合体の構造評価を、各種 X 線分析装置（XRD、XRF）を用いて行っている。詳細な内容は下記の論分を参照。

19. 分子応用化学コース：春田研究室（材料設計化学）

○研究課題

金ナノ粒子の触媒作用に関する研究

○研究概要

金ナノ粒子は-70°Cのような低温においても CO を完全酸化できるなど これまでの貴金属触媒には見られない特異な触媒作用を示すことが知られている。金ナノ粒子の触媒作用は、金粒子のサイズと担体の種類に大きく依存することが報告されている。触媒特性を整理する上で、担体の種類や構造を評価することは重要である。我々は粉末 X 線回折測定により、担体となる金属酸化物の結晶系、結晶子サイズを評価し、触媒特性との関連を検討している。

20. 分子応用化学コース：宍戸研究室（環境調和化学）

○研究課題

固体表面上における触媒活性種の構造解析

○研究概要

近年、金属ナノ粒子ならびに合金ナノ粒子の示す特異な触媒機能に注目が集まっている。合金ナノ粒子では、第二成分金属を添加することにより特異な電子状態やサイトの形成などが期待できる。そのため、合金ナノ粒子の触媒機能を解明し、PGM(Platinum Group Metals)を含む稀少金属元素の使用量の低減を実現することは、元素戦略の観点から非常に重要である。本研究では、Pt-Sn合金ナノ粒子がエチルベンゼン脱水素に対して示す触媒活性・安定性とその合金ナノ粒子の構造との相関と担持白金量の低減についての検討を行った。

Fig.1 にエチルベンゼン転化率の経時変化を示す。Sn を添加することで活性・安定性が向上することが分かった。XRD パターンから Sn を添加するといずれの担体でも Pt-Sn 合金(Pt₃Sn, PtSn 相)が形成されることが分かった。従って、Pt に比べ Pt-Sn 合金が高い活性・安定性を示すと考えられる。Pt-Sn 合金ナノ粒子の分散状態を検討するため、還元後の Pt-Sn/SBA-15 (Pt/Sn=1)、Pt-Sn/SiO₂ (Pt/Sn=1)について HAADF-STEM 観察を行った。結果を Fig. 2 に示す。Pt-Sn/SBA-15 は、Pt-Sn 粒子がメソ細孔内に高分散で担持されていた。その粒子径は 1~3 nm で、平均は 1.42 nm であった。一方、Pt-Sn/SiO₂ は、Pt-Sn 粒子がやや分散した状態で担持されていた。その粒子径は 1~5 nm で、平均は 1.80 nm であった。SiO₂ より SBA-15 の比表面積は約 3 倍大きいことを踏まえて、Pt-Sn 粒子の分散性が高くなり、活性点が増加するため、活性が向上したと考えられる。

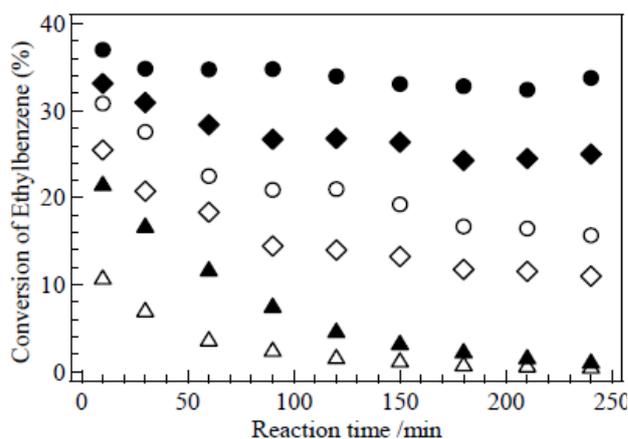


Fig. 1. Time course of ethylbenzene conversion.

Reaction temp.: 773 K, Pt loadings: 3 wt%

(●):Pt-Sn/SBA-15 (Pt/Sn=1), (◆):Pt-Sn/SBA-15 (Pt/Sn=3),
 (▲):Pt/SBA-15, (○):Pt-Sn/SiO₂ (Pt/Sn=1), (◇):Pt-Sn/SiO₂ (Pt/Sn=3), (△):Pt/SiO₂)

21. 分子応用化学コース：久保研究室（環境調和・材料化学）

○研究課題

X 線回折による含ホウ素分子集合体の構造解析

○研究概要

有機化学の大きな目標のひとつは、原子や分子を思い通りに組み合わせる新しい「ものづくり」の原理を構築し、その方法論にそった機能の創出にある。当研究室では、合成可能な分子部品の相互作用を設計することによって達成される分子組織体の構築とその機能開拓に取り組んでいる。

ボロン酸とジオール類やカテコール類との脱水縮合反応により得られるボロネート結合は常温・常圧で形成できるため、分子組織体を構築するための要素間相互作用として利用されている。われわれは、ベンゼン-1,4-ジボロン酸 (1) と ペンタエリスリトール (2) の逐次的なボロネート結合の形成が花弁状の単分散球状粒子 (BP) の生成を導くことを見出した(Figure 1a)。粉末 X 線回折(PXRD) 測定による粒子構造の調査から、当該粒子

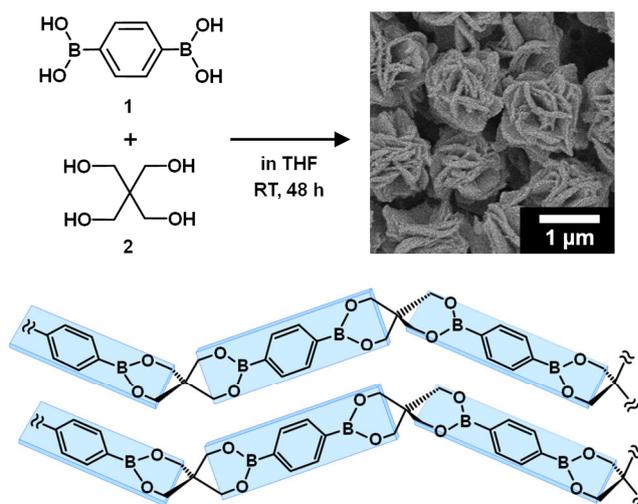


Figure 1. (a) Boronate microparticles (BP) formed by aging a solution of 1 and 2 in THF. (b) Plausible stacking structure of boronate polymers in BP.

はジグザグ型のポロネートポリマーが積層した集合構造をもつことが示唆された (Figure 1b)。

当該粒子がもつ特異な界面構造を生かした機能化の一環として、粒子表面にパラジウム粒子を担持することを試みた。パラジウム粒子の担持は、BP の表面にポリエチレンイミンを被覆した後、塩化パラジウムと水素化ホウ素ナトリウムを用いたメタノール中での析出還元法によりおこなった。その結果、パラジウム粒子が BP 表面に担持され、その平均粒径は 1.5 ± 0.4 nm であった (Figure 2)。ナノレベルのパラジウム粒子は触媒としての機能が期待されるので、得られたハイブリッド体 (Pd/BP) を用いたシンナムアルデヒド (CA) の水素化反応を検討した。本反応は、Pd/BP と CA を水あるいはメタノールに分散させ、水素雰囲気下 (0.1 MPa), 25 °C で実施された。その結果、水中およびメタノールにおいて、ヒドロシンナムアルデヒド (HCA) が 94% および 92% の収率で得られ、当該ハイブリッド体がオレフィン部位の水素化を選択的に触媒することがわかった (Table 1)。また、当該ハイブリッド体を用いてメタノール中で水素化反応を繰り返しおこなったところ、5回の再利用においてもその触媒活性が保持され、その再利用性が示された。以上の結果から、当該粒子が金属ナノ粒子の選択的な触媒反応を導く有用な担体として利用可能であることが示唆された。

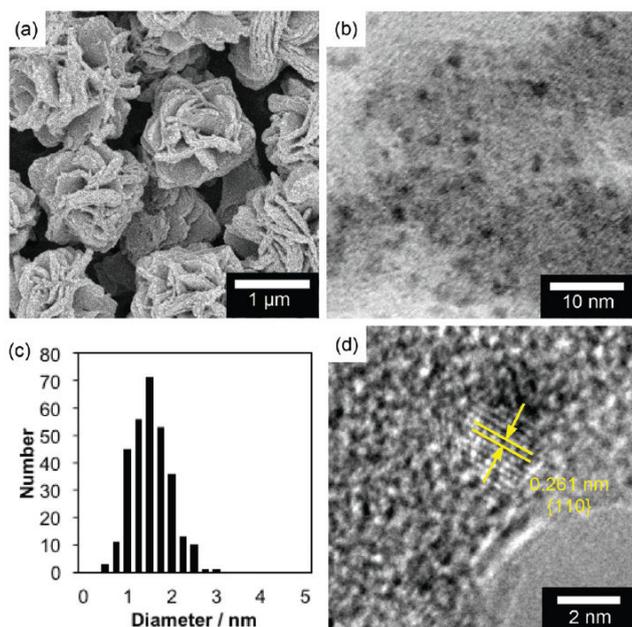
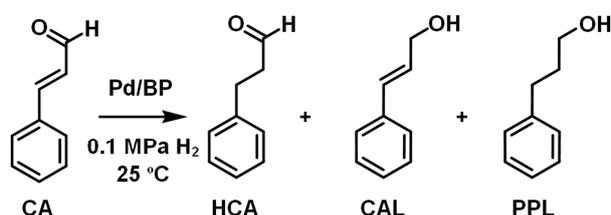


Figure 2. (a) FE-SEM and (b) STEM images of Pd/BP. (c) Size distribution of Pd nanoparticles on the BP support material in the STEM images. (d) HR-TEM of Pd/BP.

Table 1. Hydrogenation of CA in water and methanol in the presence of Pd/BP.^a



Solvent	Reaction time (h)	Yield (%)		
		HCA	CAL	PPL
Water	6	94	0	6
Methanol	4	92	0	8

^a Reaction conditions: solvent (3 mL), CA (0.3 mmol) and Pd (0.5 mol%). Yields were determined by gas chromatography (GC) with the use of anisole as an internal standard.

2.2. 分子応用化学コース：瀬高研究室（先端物質デザイン）

○研究課題

有機ケイ素化合物の構造解析

○研究概要

分子ジャイロコマの単結晶 X線構造解析

大規模カゴ型分子骨格の内部にπ電子系が架橋した分子は、構造の類似性から分子ジャイロコマと呼ばれている。すなわち、分子ジャイロコマは、π電子系回転子がカゴ骨格に立体保護されているため、回転子はカゴ内部で1軸回転が可能になるよう設計された分子である。本研究では、カゴ骨格が回転子を立体保護している様子を確認するため、単結晶 X線構造解析により分子構造を解析した。

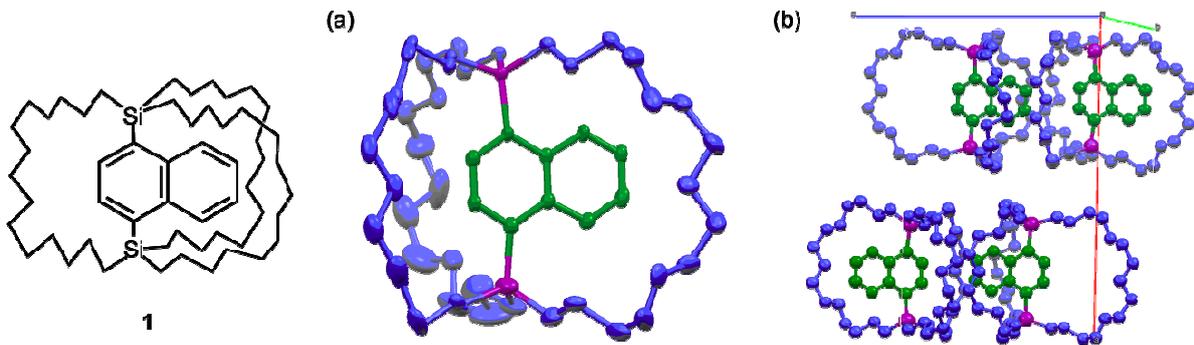


図1. ナフタレン回転子の分子ジャイロコマ1の結晶中の構造：(a)分子構造;(b)パッキング構造.

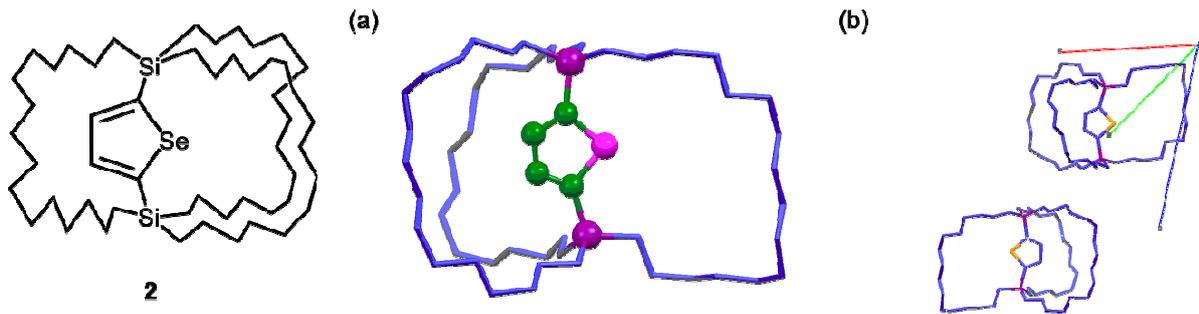


図2. セレノフェン回転子の分子ジャイロコマ2の結晶中の構造：(a)分子構造;(b)パッキング構造.

2 3. 地理環境コース：地形・地質学研究室

○研究課題

放射化学的手法を利用した堆積物形成過程の解明

○研究概要

(I) 過去 100 年間程度の陸域周辺の深海域における堆積過程

陸域周辺の深海域（半遠洋的環境）の過去 100 年間程度の堆積物には 20 世紀半ばに堆積速度の減少が見られるケースがあるが、詳細は不明である。比較的堆積速度が大きく、Pb-210 法を用いた年代見積もりの精度が比較的良好な、新潟県阿賀野川河口沖で採取した堆積物試料の堆積年代を見積もった。Pb-210 年代測定法は、大気中から降下してくる Pb-210（半減期約 22 年）の供給速度を一定として堆積速度を見積もるものであり、都市環境学部地理環境コース所有のガンマ線スペクトロメーターを用いて、Pb-210 と Pb-214 の放射能密度を測定することにより、堆積速度を決定する。その際、RI 施設に保管している校正用標準線源を用いて、機器の校正を行った。阿賀野川河口沖合 30～60km（水深 150～600m）の 3 地点から採取したコアの測定を行った結果、いずれのコアからも、1960～80 年にかけて堆積速度の低下が見積もられた。これらの堆積速度の減少は、阿賀野川流域に建設されたダムによる土砂の捕捉を反映している可能性が高い。

(II) 海岸周辺の砂粒子の運搬過程

前年度に引き続き、2011 年の東北太平洋沖地震津波により形成された津波堆積物について、東大工学部所有の OSL 測定装置（β 線源内蔵）を用いて長石の粒子 1 粒 1 粒の OSL 強度の測定を行った。ごく最近露光した（地表に存在した）粒子は OSL 信号強度がほぼ 0 であることを利用し、露光粒子の含有率を試料毎に算出すると共に、光曝に対する感受性の異なる OSL 信号を測定することにより OSL 年代測定法を用いた堆積年代の推定的前提となる、津波による運搬過程における光曝の有無を評価した。その結果、津波による運搬過程には、砂粒子はほとんど光曝していないことが推定された。

V 研究成果など

都市教養学部 理工学系

物理学コース

原子物理実験研究室

- 1) Y. Nakano, Y. Takano, T. Ikeda, Y. Kanai, S. Suda, T. Azuma, H. Braeuning, A. Braeuning-Demian, Th. Stoehlker, D. Dauvergne, and Y. Yamazaki:
Resonant Coherent Excitation of Li-like Uranium in a Silicon Crystal,
Phys. Rev. A (Rapid Comm.) **87** (2013) 060501R.
- 2) Y. Nakano, S. Suda, A. Hatakeyama, Y. Nakai, K. Komaki, E. Takada, T. Murakami, and T. Azuma:
Selective production of the doubly excited $2p^2(^1D)$ state in He-like Ar¹⁶⁺ ions by resonant coherent excitation, *Phys. Rev. A* **85**, (Rapid Comm.) (2012) 020701.
- 3) S. Suda, Y. Nakano, K. Metoki, T. Azuma, Y. Takano, A. Hatakeyama, Y. Nakai, K. Komaki, E. Takada, T. Murakami: Electron emission from fast heavy ions associated with resonant coherent excitation, *Physica Scripta* **T144** (2011) 014044.
- 4) Y. Nakano, Y. Takano, T. Ikeda, Y. Kanai, S. Suda, T. Azuma, H. Brauning, A. Brauning-Demian, Th. Stohlker, D. Dauvergne, Y. Yamazaki: Observation of intrashell radiative decay of Li-like uranium ($2p_{3/2}-2s_{1/2}$) using silicon drift detectors, *Physica Scripta* **T144** (2011) 014010.

ナノ物性 I 研究室

- 1) Y. Nakai, K. Honda, K. Yanagi, H. Kataura, T. Kato, T. Yamamoto, Y. Maniwa, "Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film", *Appl. Phys. Expr.(APEX)* **7**, (2014) 025103.
- 2) R. Mitsuyama, S. Tadera, H. Kyakuno, R. Suzuki, H. Ishii, Y. Nakai, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and Y. Maniwa, "Chirality Fingerprinting and Geometrical Determination of Single-walled Carbon Nanotubes: Analysis of Fine Structure of X-ray Diffraction Pattern" *Carbon*, **75** (2014)299-306.

粒子ビーム物性研究室

- 1) H. Takatsu, G. Nenert, H. Kadowaki, H. Yoshizawa, M. Enderle, S. Yonezawa, Y. Maeno, J. Kim, N. Tsuji, M. Takata, Y. Zhao, M. Green, C. Broholm: "Magnetic structure of the conductive triangular-lattice antiferromagnet PdCrO₂", *Phys. Rev. B* **89**, 104408 (2014).
- 2) Y. Mizuguchi, T. Hiroi, J. Kajitani, H. Takatsu, H. Kadowaki, O. Miura: "Stabilization of high-Tc phase of BiS₂-based superconductor LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ using high-pressure synthesis", *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 053704 (2014).
- 3) J. Kajitani, K. Deguchi, A. Omachi, T. Hiroi, Y. Takano, H. Takatsu, H. Kadowaki, O. Miura, Y. Mizuguchi: "Correlation between crystal structure and superconductivity in LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂", *Solid State Commun.* **181**, 1 (2014).
- 4) T. Taniguchi, H. Kadowaki, H. Takatsu, B. Fak, J. Ollivier, T. Yamazaki, T. J. Sato, H. Yoshizawa, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Hong, K. Goto, L. R. Yaraskavitch, and J. B. Kycia: "Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}", *Phys. Rev. B* **87**, 060408(R) (2013).

高エネルギー実験研究室

- 1) Direct Measurement of Backgrounds using Reactor-Off Data in Double Chooz
Double Chooz Collaboration Oct 2012. *Phys. Rev. D* **87** (2013) 011102
- 2) First Test of Lorentz Violation with a Reactor-based Antineutrino Experiment
Double Chooz Collaboration Sep 2012. 6 pp. *Phys. Rev. D* **86** (2012) 112009
- 3) T2K neutrino flux prediction
T2K collaboration Jan 2013. *Phys. Rev. D* **87** (2013) 012001
- 4) Search for lepton-flavor and lepton-number-violating $\tau \rightarrow lhh'$ decay modes
Belle Collaboration *Phys.Lett.* **B719** (2013) 346-353
- 5) Search for CP Violation in the Decay $D^+ \rightarrow K^0 S K^+$
Belle Collaboration *JHEP* **1302** (2013) 098
- 6) Aerogel RICH for forward PID at Belle II
R. Pestotnik, S. Iwata, H. Kakuno, T. Kumita, T. Sumiyoshi, et al.,
Nucl.Instrum.Meth. **A732** (2013) 371-374

- 7) Effective $\Delta_{m_{31}^2}$ from Baseline Dependence of Reactor ν_e Disappearance
T. J. C. Bezerra et al., Phys. Lett. B 725 (2013) 271-276.
- 8) Evidence of electron neutrino appearance in a muon neutrino beam
T2K Collab. (K.Abe et al.) Phys. Rev. D88, 032002

電子物性研究室

- 1) Suppression of time reversal symmetry breaking superconductivity in Pr(Os,Ru)₄Sb₁₂ and (Pr,La)Os₄Sb₁₂: Lei Shu, W. Higemoto, Y. Aoki, A. D. Hillier, K. Ohishi, K. Ishida, R. Kadono, A. Koda, O. O. Bernal, D. E. MacLaughlin, Y. Tunashima, Y. Yonezawa, S. Sanada, D. Kikuchi, H. Sato, H. Sugawara, T.U. Ito and M. B. Maple, Phys. Rev. B **83**, 100504(R) (2011).
- 2) f-Electron-Nuclear Hyperfine-Coupled Multiplets in the Unconventional Charge Order Phase of Filled Skutterudite PrRu₄P₁₂: Y. Aoki, T. Namiki, S. R. Saha, T. Tayama, T. Sakakibara, Ryouyuke Shiina, H. Shiba, H. Sugawara and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 054704. "JPSJ Papers of Editors' Choice Award"
- 3) Reentrant quantum criticality in Yb₂Pd₂Sn: T. Muramatsu, T. Kanemasa, T. Kagayama, K. Shimizu, Y. Aoki, H. Sato, M. Giovannini, P. Bonville, V. Zlatic, I. Aviani, R. Khasanov, C. Rusu, A. Amato, K. Mydeen, M. Nicklas, H. Michor, and E. Bauer, Phys. Rev. B **83** (2011) 180404(R).
- 4) Rare Earth Dependence of Einstein Temperatures in Filled Skutterudite Compounds REFe₄P₁₂ (RE = La, Ce, Pr, Nd, and Sm): M. Mizumaki, S. Tsutsui, T. Uruga, H. Tanida, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 074603.
- 5) Possible Mass Enhancement by Multipole Fluctuations Excited via the Singlet? Triplet Crystal Electric Field States in PrOs₄Sb₁₂: Sb-NMR Studies Using a Single Crystal: H. Tou, Y. Inaoka, M. Doi, M. Sera, K. Asaki, H. Kotegawa, H. Sugawara, and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 074703.
- 6) Strong Effect of Yb Filling Fraction on the Magnetic Ground State of the Filled Skutterudite YbFe₄Sb₁₂: T. Saito, H. Sato, K. Tanaka, S. Tatsuoka, M. Ueda, R. Higashinaka, T. Namiki, Y. Aoki, Y. Utsumi, K. Kuwahara, and T. Hosoya, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 063708.
- 7) Temperature-dependent development of the magnetic-field-insensitive heavy fermion state in SmOs₄Sb₁₂: Y. Aoki, S. Sanada, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80**(2011) Supplement A, SA013.
- 8) Single crystal growth and low temperature properties of PrNb₂Al₂₀: R. Higashinaka, A. Nakama, M. Ando, M. Watanabe, Y. Aoki and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) Supplement A, SA048.
- 9) Unusual Field-Insensitive Phase Transition and Kondo Behavior in SmTi₂Al₂₀: R. Higashinaka, T. Maruyama, A. Nakama, R. Miyazaki, Y. Aoki and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 093703.
- 10) Strong Coupling between 4f Valence Instability and 3d Ferromagnetism in Yb_xFe₄Sb₁₂ Studied by Resonant X-Ray Emission Spectroscopy: H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, Jung-Fu Lin, T. Ikeno, Y. Isikawa, K. Nishimura, R. Higashinaka, H. Sato, N. Hiraoka, H. Ishii, and Ku-Ding Tsuei, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 177203.
- 11) Magnetic and transport properties of YbT₂Al₂₀ (T = Ti, V and Cr): R. Higashinaka, A. Nakama, M Ando, M. Watanabe, Y. Aoki, and H. Sato, J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012033.
- 12) Raman Spectral Analysis of Metal-Insulator Transitions in Skutterudite, Raman Spectral Analysis of Metal-Insulator Transitions in Skutterudite: N. Ogita, R. Kojima, T. Hasegawa, H. Sugawara, H. Sato, and M. Udagawa, Chinese J. Phys. **49** (2011) 471-479.
- 13) Transport, Thermal, and Magnetic Properties of YbNi₃X₉ (X = Al, Ga): A Newly Synthesized Yb-Based Kondo Lattice System: T. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Aoki, and S. Ohara, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 034705.
- 14) H. Aoki, H. Sato, D. Kikuchi, H. Sugawara, A. Pourret, K. Behnia, S. Uji, T. Terashima, R. Higashinaka, and Y. Aoki: Characterization of the Mysterious High Field Ordered Phase around H//[111] and Finding of a New Phase Boundary in PrFe₄P₁₂, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 084703 (11 pages).
- 15) K. Iwasa, L. Hao, M. Kohgi, K. Kuwahara, J.-M. Mignot, H. Sugawara, Y. Aoki, T.D. Matsuda, and H. Sato: Magnetic Excitation in Totally Symmetric Staggered Ordered Phase of PrFe₄P₁₂, J. Phys.Soc. Jpn. **81** (2012) 094711(9 pages).
- 16) K. Magishi, H. Sugawara, M. Takahashi, T. Saito, K. Koyama, T. Saito, S. Tatsuoka, K. Tanaka, and H. Sato: Effects of Filling Fraction on Magnetic Properties of Filled Skutterudite RFe₄Sb₁₂ (R=La, Ce) Synthesized under High Pressure, Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 124706.
- 17) H. Okamura, N. Ohta, A. Takigawa, I. Matsutori, K. Shoji, K. Miyata, M. Matsunami, T. Nanba, H. Sugawara, C. Sekine, I. Shirovani, H. Sato, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, Z. Liu, and G. L. Carr: Pressure suppression of unconventional charge- density-wave state in PrRu₄P₁₂ studied by optical conductivity, Phys. Rev. B **85** (2012) 205116.
- 18) X. Y. Tee, H. G. Luo, T. Xiang, D. Vandervelde, M. B. Salamon, H. Sugawara, H. Sato, C. Panagopoulos, and Elbert E. M. Chia: Penetration depth study of LaOs₄Sb₁₂, Multiband s-wave superconductivity, Phys. Rev. B **86**

(2012) 064518.

- 19) R. Miyazaki, Y. Aoki, R. Higashinaka, H. Sato, T. Yamashita and S. Ohara: Heavy quasiparticles formed in the ferromagnetic Yb layers in the Kondo helical magnet YbNi₃Al₉ as revealed by specific heat measurements, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 155106 (6 pages).
- 20) Y. Aoki, T. Namiki, S.R. Saha, H. Sugawara and H. Sato: Thermodynamic properties of the f-electron-nuclear hyperfine-coupled composite multiplets of Pr ions in filled-skutterudite PrRu₄P₁₂, *J. Phys.: Conf. Ser.* 391 (2012) 012003 (4 pages).
- 21) K. Iwasa, T. Orihara, K. Saito, K. Tomiyasu, Y. Murakami, H. Sugawara, K. Kuwahara, H. Kimura, R. Kiyonagi, Y. Ishikawa, Y. Noda, Y. Aoki, H. Sato and M. Kohgi: Neutron scattering study on magnetic ordering in a partially rare-earth filled skutterudite Pr_xFe₄Sb₁₂, *J. Phys.: Conf. Ser.* 391 (2012) 012025 (4 pages).
- 22) R. Miyazaki, R. Higashinaka, Y. Aoki, H. Sugawara and H. Sato: Ru substitution effect on the peak effect in superconducting PrOs₄Sb₁₂, *J. Phys.: Conf. Ser.* 391 (2012) 012046 (5 pages).
- 23) S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, J. Yamaura, H. Sugawara, and H. Sato: Inelastic X-ray Scattering of Heavy Fermion Compounds RO₄Sb₁₂ (R; Light Rare-Earth), *J. Phys. Conf. Series* 391 (2012) 012074 (4 pages).
- 24) M. Yogi, H. Niki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Sugawara, and H. Sato: ¹²¹Sb-NMR Knight shift study of filled skutterudite CeOs₄Sb₁₂, *J. Phys. Conf. Series* 391 (2012) 012080 (4 pages).
- 25) R. Higashinaka, K. Takeda, T. Namiki, Y. Aoki, H. Sato: Anomalous Low-Lying Thermal Excitations Deep Inside the Ferromagnetic State in Filled Skutterudite NdFe₄As₁₂: *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 114710 (6 pages).
- 26) A. Yamada, R. Higashinaka, R. Miyazaki, K. Fushiya, T.D. Matsuda, Y. Aoki, W. Fujita, H. Harima, H. Sato: Anomalously field-insensitive correlated electron behaviors in SmTa₂Al₂₀, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 123710 (5 pages).
- 27) S. K. Dhar, Y. Aoki, B. Suemitsu, R. Miyazaki, A. Provino, and P. Manfrinetti: The effect of Au and Ni doping on the heavy fermion state of the Kondo lattice antiferromagnet CePtZn, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 17E113 (3 pages).
- 28) Y. Ogawa, H. Sato, M. Watanabe, T. Namiki, S. Tatsuoka, R. Higashinaka, Y. Aoki, K. Kuwahara, J. Yamaura, and Z. Hiroi: Electronic State of CeFe₄As₁₂ Investigated by Using Single Crystals Grown under High Pressure of 4 GPa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 83 (2014) 034710 (7 Pages).
- 29) G. W. Scheerer, W. Knafo, D. Aoki, M. Nardone, A. Zitouni, J. Beard, J. Billette, J. Barata, C. Jaudet, M. Suleiman, P. Frings, L. Drigo, A. Audouard, T. D. Matsuda, A. Pourret, G. Knebel, and J. Flouquet: Fermi surface in the hidden-order state of URu₂Si₂ under intense pulsed magnetic fields up to 81 T, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 165107 (12 pages).
- 30) N. Tateiwa, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, and Z. Fisk: Unconventional critical scaling of magnetization in ferromagnetic uranium superconductors UGe₂ and URhGe, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 064420 (8 pages).
- 31) N. Tateiwa, T. D. Matsuda, Y. Haga, and Z. Fisk: Pressure-induced ferromagnetism with strong Ising-type anisotropy in YbCu₂Si₂, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 035127 (5 pages).
- 32) S. Kambe, Y. Tokunaga, H. Sakai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Z. Fisk, and R. E. Walstedt: NMR Study of In-Plane Twofold Ordering in URu₂Si₂, *Phys. Rev. Lett.* 110(2013) 246406 (5 pages).
- 33) T. D. Matsuda, N. Tateiwa, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Ouki, D. Aoki, J. Flouquet, and Z. Fisk: Magnetic phase diagram of UCoAl, *J. Kore. Phys. Soc.* 63 (2013) 575 (4 pages).
- 34) H. Kotegawa, H. Nohara, H. Tou, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Haga, Z. Fisk, Y. Onuki, D. Aoki, and J. Flouquet: Pressure evolution of the metamagnetic transition in UCoAl As measured using ⁵⁹Co NMR, *J. Kore. Phys. Soc.* 63 (2013) 341 (4 pages).
- 35) N. Metoki, H. Sakai, E. Yamamoto, N. Tateiwa, T. D. Matsuda, and Y. Haga: Neutron Scattering Experiments for the Study of In-Plane Ordered Moment in URu₂Si₂, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 055004 (2 pages).
- 36) A. Nakamura, Y. Hiranaka, M. Hedo, T. Nakama, Y. Miura, H. Tsutsumi, A. Mori, K. Ishida, K. Mitamura, Y. Hirose, K. Sugiyama, F. Honda, R. Settai, T. Takeuchi, M. Hagiwara, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Haga, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Harima, and Y. Onuki: Magnetic and Fermi Surface Properties of EuGa₄, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 104703 (10 pages).
- 37) A. Pourret, G. Knebel, T. D. Matsuda, G. Lapertot, and J. Flouquet: Magnetic Polarization and Fermi Surface Instability: Case of YbRh₂Si₂, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 053704 (5 pages).
- 38) Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Okane, H. Yamagami, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki, and Z. Fisk: Separation of magnetic properties at uranium and cobalt sites in UCoAl using soft x-ray magnetic circular dichroism, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 075108 (6 pages).
- 39) N. Tateiwa, Y. Haga, T. D. Matsuda, Z. Fisk, S. Ikeda, and H. Kobayashi: Note: Improved sensitivity of magnetic measurements under high pressure in miniature ceramic anvil cell for a commercial SQUID, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013) 046105 (3 pages).

宇宙物理実験研究室

- 1) Oishi et al., “Development of Superconducting Multilayer Wiring for Large Arrays of TES X-ray Microcalorimeters”, *J. Low. Temp. Phys.*, **167**, 220, (2012)
- 2) Ezoe et al., Applied Superconductivity Conference, October, 2012 申し込み済み
- 3) 江副 その他, 天文学会, 2012 年春季年会, 龍谷大学
- 4) 山田 その他, 物理学会, 2012 年秋季年会, 京都産業大学
- 5) 榎島 その他, 天文学会, 2012 年秋季年会, 大分大学
- 6) 山田 その他, LTD, 2014, 176, 3-4, 310-315

化学コース

物性物理化学研究室

- 1) W. Fujita, K. Kikuchi
“New Layered Copper Hydroxide with $S = 1/2$ Triangular Lattice Magnetic Network, $[\text{Cu}_7(\text{OH})_{12}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ”
Bull. Chem. Soc. Jpn. **86**, 921-926 (2013).
- 2) A. C. Brooks, L. Martin, P. Day, E. B. Lopes, M. Almeida, K. Kikuchi, W. Fujita, K. Sasamori, H. Akutsu, J. D. Wallis
“Hydrogen Bonded Anion Ribbons, Networks and Clusters and Sulfur-anion Interactions in Novel Radical Cation Salts of BEDT-TTF with Sulfamate, Pentaborate and Bromide”
Dalton Trans. **42**, 6645-6654 (2013).
- 3) K. Sasamori, K. Takahashi, T. Kodama, W. Fujita, K. Kikuchi, J. Yamada
“Structural Variations in β -(BDA-TTP) $_2$ FeCl $_4$ at Low Temperature and under Pressure: Charge-Ordered State with a Two-Fold Crystal Structure”
J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 054705/1-6 (2013).
- 4) T. Nakamura, K. Sasamori, T. Kodama, K. Kikuchi, W. Fujita
“Preparation, Crystal Structure, and Magnetic Properties of New Dithiolene Ligand, 1,3,2-Dithiazole-4-thione-thiolate, and its Metal Complexes”
Chem. Asian J. **8**, 348-350 (2013).
- 5) Md. Nuruzzaman, K. Yokogawa, H. Yoshino, H. Yoshimoto, K. Kikuchi, T. Kaihatsu, J.-i. Yamada, K. Murata,
“Uniaxial-strain-orientation dependence of the competition between Mott and charge ordered phases and their corresponding superconductivity of β -(BDA-TTP) $_2$ I $_3$ ”
J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 124703/1-7 (2012).
- 6) P. Dhakal, H. Yoshino, J.-I. Oh, K. Kikuchi, M. J. Naughton,
“Multidimensional nature of metal organic conductors revealed by angular magnetoresistance oscillations”
Synth. Met. **162**, 1381-5 (2012).
- 7) W. Fujita, K. Kikuchi, W. Mori,
“Crystal Growth, Structure, and Magnetic Properties of a Two-dimensional Triangular Lattice Magnet, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ ”
Chem. Asian J. **7**, 2830-5 (2012).
- 8) K. Kikuchi, T. Isono, M. Kojima, H. Yoshimoto, T. Kodama, W. Fujita, K. Yokogawa, H. Yoshino, K. Murata, T. Kaihatsu, H. Akutsu, J. Yamada,
“Uniaxial Strain Orientation Dependence of Superconducting Transition Temperature (T_C) and Critical Superconducting Pressure (P_C) in beta-(BDA-TTP) $_2$ I $_3$ ” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19590-3 (2011).
- 9) J. Ishikawa, T. Miyahara, Y. Hirato, H. Ishii, T. Kodama, T. Kikuchi, T. Nakamura, K. Kodama, D. Asakura, T. Koide,
“MCD Study on Ce@C82 and Ce $_2$ C80 in the Soft-X-ray Region”
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **184**, 284-6 (2011).

分子集合系物理化学研究室

- 1) Y. Nagai, Y. Kawabata, T. Kato,
“Microscopic investigation on morphologies of bilayer gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems”
J. Phys. Chem. B, **116**, 12558-12566 (2012).
- 2) Y. Kawabata, H. Yashima, T. Kato,
“3D structure of lamellar domains in a surfactant solution below the Krafft temperature”
J. Phys. Chem. B, **116**, 1593-1597 (2012).
- 3) Takenaka Y., Kawabata Y., Kitahata H., Ohzono T.
Control of the Long-axis Length of Gold Nanorods through Temperature Variation
Chem. Lett., **41**, 1173-1175 (2012).
- 4) D. Sato, K. Obara, M. Iwahashi, Y. Kawabata, and T. Kato
“Re-entrant Lamellar/Onion Transition with Varying Temperature under Shear Flow”
Langmuir, **29**, 121-132 (2013).
- 5) Takenaka Y., Kawabata Y., Kitahata H., Yoshida M., Matsuzawa Y., Ohzono T.

- Effects of surfactant concentration on formation of high-aspect-ratio gold nanorods
J. Colloid. Interface. Sci., **407**, 265-272 (2013).
- 6) Y. Kawabata A. Murakami and Tadashi Kato,
 "Bilayer structure of ester-amide-type cationic surfactants in a dilute aqueous solution",
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **441**, 140 (2013).
- 7) Y. Kawabata A. Murakami and Tadashi Kato,
 "Electrolyte Effect on Lamellar Domain Morphology in a Nonionic Surfactant Solution below the Krafft
 Temperature",
J. Phys. Chem. B, **118**, 1022 (2014).

無機化学研究室

- 1) K. Yamashita, M. Tsuboi, M. S. Asano, K. Sugiura
 "Facile Aromatic Finkelstein Iodination (AFI) Reaction in 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone (DMI)" *Synth. Commun.*, **42**, 170-175 (2012).
- 2) K. Yamashita, K. Kimura, S. Tazawa, M. S. Asano, K. Sugiura
 "A Forgotten Olefin: A Convenient One-pot Cascade Reaction Involving Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck Couplings to Form (E)-1,2-Di(pyren-1-yl)ethylene" *Chem. Lett.*, **40**, 1459-1461 (2011).
- 3) K. Yamashita, K. Kataoka, M. S. Asano, K. Sugiura
 "Catalyst-Free Aromatic Nucleophilic Substitution of *meso*-Bromoporphyrins with Azide Anion: Efficient Synthesis and Structural Analyses of *meso*-Azidoporphyrins" *Org. Lett.*, **14**, 190-193 (2012).
- 4) T. Sagisaka, S. Kurokawa, A. Sakai, K. Yamashita, M. Taguchi, M. S. Asano, K. Sugiura
 "Conductance of Au/1,4-benzenedicarbothioamide/Au molecular junctions: a proposal for a potential linker" *Chem. Phys. Lett.*, **595-596**, 167-170 (2014).
- 5) K. Yamashita, D. Hirano, M. S. Asano, K. Sugiura
 "Oxidation of *meso*-Diarylporphyrins by a Hypervalent Iodine Compound: Facile Synthesis of *meso*-Acyloxyphyrins and Dioxoporphodimethenes" *Chem. Lett.*, **43**, 1049-1051 (2014).

宇宙化学研究室

- 1) Y. Oura, R. Watanabe, M. Ebihara, Y. Toh, A. Kimura, M. Koizumi, K. Furutaka, M. Oshima, K. Hara, T. Kin, S. Nakamura, H. Harada, "Application of multiple prompt gamma-ray analysis (MPGA) to geochemical and cosmochemical samples", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **291**, 335-339 (2012).
- 2) T. Watanabe, N. Tsuchiya, Y. Oura, M. Ebihara, C. Inoue, R. Yamada, S. Yamaşaki, A. Okamoto, F. Watanabe Nara, K. Nunohara, "Distribution of artificial radionuclides (^{110m}Ag , ^{129m}Te , ^{134}Cs , ^{137}Cs) in surface soils from Miyagi Prefecture, northeast Japan, following the 2011 Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident", *Geochem. J.*, **46**, 279-285(2012).
- 3) Y. Oura, M. Ebihara, "Radioactivity concentrations of ^{131}I , ^{134}Cs and ^{137}Cs in river water in the Greater Tokyo Metropolitan area after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident", *Geochem. J.* **46**, 303-309 (2012).
- 4) M. A. Islam, M. Ebihara, "Elemental characterization of Japanese green tea leaves and tea infusion residue by neutron-induced prompt and delayed gamma-ray analysis", *Arabian J. Chem.*. DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.11.008 (2012).
- 5) M. A. Islam, H. Matsue and M. Ebihara, "Sensitivity variation for H, B, Si, Cl, Ca and Cd in solid materials by prompt gamma-ray analysis with a special emphasis on the presence of hydrogen", *Anal. Sci.*, **27**, 1143-1147 (2012).
- 6) M. A. Islam, M. Ebihara, Y. Toh, Y. Murakami, H. Harada, "Characterization of multiple prompt gamma-ray analysis (MPGA) system at JAEA for elemental analysis of geochemical and cosmochemical samples", *Appl. Radiat. Isot.* **70**, 1531-1535 (2012).
- 7) J.-H. Moon, M. Ebihara, B.-F. Ni, B. Arporn, P. Setyo, R. M. Theresia, B. S. Wee, N. A. A. Salim, P. C. B. Pabroa, "A NAA collaborative study in white rice performed in seven countries " *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **291**, 217-221 (2012).
- 8) J. W. Bennett, M. Ebihara, T. Tanaka, P. Armishaw, R. Iavets, V. D. Cao, M. Hossain, D. Huang, Sutisna, N. A. A. Salim, "A trial proficiency test of eight NAA laboratories in Asia using stream sediments NAA collaborative study in white rice performed in seven countries ", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **291**, 535-541 (2012).
- 9) A. Yamaguchi, T. Mikouchi, M. Ito, N. Shirai, J. A. Barrat, S. Messenger, M. Ebihara, "Experimental evidence of fast transport of trace elements in planetary basaltic crusts by high temperature metamorphism", *Earth and Planetary Science Letter*, **368**, 101-109 (2013).
- 10) S. Sekimoto, M. Ebihara, "Accurate determination of chlorine, bromine, and iodine in sedimentary rock reference samples by radiochemical neutron activation analysis and a detailed comparison with ICP-MS literature data", *Analytical Chemistry* **85**, 6336-6341 (2013).
- 11) Sk. Latif, Y. Oura, M. Ebihara, H. Nakahara, "Non-destructive elemental analysis of large meteorite samples by prompt gamma-ray neutron activation analysis with the internal mono-standard method " *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **405**, 8749-8759 (2013).

有機化学研究室

- 1) K. Nomura, M. M. Abdellatif
“Precise synthesis of amphiphilic multiblock copolymers by combination of acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization with atom transfer radical polymerization (ATRP) and click chemistry”
ACS Macro Lett., **1**, 423-427 (2012).
- 2) M. Takase, N. Yoshida, T. Narita, T. Fujio, T. Nishinaga, M. Iyoda
“Sterically congested pyrrole-fused tetrathiafulvalene decamers as highly conductive amorphous molecular materials”
RSC Adv., **2**, 3221-3224 (2012).
- 3) L. F. Dössel, V. Kamm, I. A. Howard, F. Laquai, W. Pisula, X. Feng, C. Li, M. Takase, T. Kudernac, S. De Feyter, K. Müllen
“Synthesis and controlled self-assembly of covalently linked hexa-*peri*-hexabenzocoronene / perylene diimide dyads as models to study fundamental energy- and electron transfer processes”
J. Am. Chem. Soc., **134**, 5876-5886 (2012).
- 4) K. Takamizu, K. Nomura
“Synthesis of oligo(thiophene) coated star shape ROMP polymers: Unique emission properties by the precise integration of functionality”
J. Am. Chem. Soc., **134**, 7892-7895 (2012).
- 5) Igarashi, S. Zhang, K. Nomura
“Ethylene dimerization/polymerization catalyzed by (adamantylimido)vanadium(V) complexes containing (2-anilidomethyl)pyridine ligands: Factors affecting the ethylene reactivity”
Organometallics, **31**, 3575-3581 (2012).
- 6) K. Nomura, N. Suzuki, D.-H. Kim, H. J. Kim
“Effect of cocatalyst in ethylene/styrene copolymerization by aryloxo-modified half-titanocene - cocatalyst systems for exclusive synthesis of copolymers under high styrene concentration conditions”
Macromol. React. Eng. **6**, 351-356 (2012).
- 7) M. Fujiki, A. Jalilah, N. Suzuki, M. Taguchi, W. Zhang, M. M. Abdellatif, K. Nomura
“Chiral optofluidics: Gigantic circularly polarized light enhancement of all-trans-poly(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-vinylene) during mirror-symmetry-breaking aggregation by optically tuning fluidic media”
RSC Adv. **2**, 6663-6671 (2012).
- 8) K. Nomura, K. Tanaka, S. Fujita
“Use of pyridine coated star shape ROMP polymers as the supported ligand for Ru-catalyzed chemoselective hydrogen transfer reductin of ketone”
Organometallics **31**, 5074-5080 (2012).
- 9) K. Nomura, K. Suzuki, S. Katao, Y. Matsumoto
“Ring-opening polymerization of THF by aryloxo-modified (imido)vanadium(V)-alkyl complexes and ring-opening metathesis polymerization by highly active V(CHSiMe₃)(NAd)(OC₆F₅)(PMe₃)₂”
Organometallics **31**, 5114-5120 (2012).
- 10) K. Nomura, H. Fukuda, W. Apisuk, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm
“Ethylene copolymerization by half-titanocenes containing imidazolin-2-iminato ligands - MAO catalyst systems”
J. Mol. Catal. A: Chem., **363-364**, 501-511 (2012).
- 11) T. Nakazawa, T. Ohmae, M. Fujimuro, M. Ito, T. Nishinaga, M. Iyoda
“Syntheses, molecular structures, and antiviral activities of 1- and 2-(20-deoxy-D-ribofuranosyl)cyclohepta[d][1,2,3]triazol-6(1H)-ones and 1-(20-deoxy-D-ribofuranosyl)cyclohepta[b]pyrrol-8(1H)-one”
Tetrahedron, **68**, 5368-5374 (2012).

- 12) K. Nomura, S. Pracha, K. Phomphrai, S. Katao, D.-H. Kim, H.-Y. Kim, N. Suzuki
 “Synthesis and structural analysis of phenoxy-substituted half-titanocenes with different anionic ligands, Cp*TiX(Y)(O-2,6-*i*-Pr₂C₆H₃): Effect of anionic ligands (X, Y) in ethylene/ styrene copolymerization”
J. Mol. Catal. A: Chem., **365**, 136-145 (2012).
- 13) Y. Takii, Gurubasavaraj, M. P., S. Katao, and K. Nomura
 “Effect of terminal aryloxo ligands in ethylene polymerization using titanatranes of the type, [Ti(OAr)(O-2,4-R₂C₆H₂)₃N]: Synthesis and structural analysis of the hetero-bimetallic complexes of titanatranes with AlMe₃”
Organometallics, **31**, 8237-8248 (2012).
- 14) H. Enozawa, T. Takahashi, T. Nishinaga, T. Kato, M. Hasegawa, M. Iyoda
 “Self-assembly, chromic properties, and nanostructure formation of tetrathiafulvalene-fused dodecadehydro[18]annulenes”
Bull. Chem. Soc. Jpn., **85**, 1120–1137 (2012).
- 15) A. Igarashi, W. Zhang, W.-H. Sun, K. Nomura
 “Ethylene polymerization using (imino)vanadium(V) dichloride complexes containing (anilido) methyl-pyridine, - quinoline ligands - halogenated Al alkyls catalyst systems”
Catalysts, **3**, 148-156 (2013).
- 16) K. Nomura, A. Igarashi, S. Katao, W. Zhang, W.-H. Sun
 “Synthesis and structural analysis of (imido)vanadium(V) complexes containing chelate (anilido) methyl-imine ligands: Ligand effect in ethylene dimerization”
Inorg. Chem., **52**, 2607-2614 (2013).
- 17) W. Apisuk, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm, K. Nomura
 “Efficient ethylene/norbornene copolymerization by half-titanocenes containing imidazolin-2-iminato ligands - MAO catalyst systems”
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **51**, 2575-2580 (2013).
- 18) W. Apisuk, N. Suzuki, H.-J. Kim, D.-H. Kim, B. Kitiyanan, K. Nomura
 “Efficient terpolymerization of ethylene and styrene with alfa-olefins by aryloxo modified half-titanocene-based catalysts - cocatalyst systems”
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **51**, 2565-2574 (2013).
- 19) W. Apisuk, B. Kitiyanan, H.-J. Kim, D.-H. Kim, and K. Nomura
 “Introduction of reactive functionality by incorporation of divinylbiphenyl in ethylene copolymerization with styrene or 1-hexene using aryloxo-modified half-titanocenes - MAO catalysts”
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **51**, 2581-2587 (2013).
- 20) M. M. Abdellatif, and K. Nomura
 “Precise synthesis of end-functionalized oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene vinylene)s with controlled repeat units via combined olefin metathesis and Wittig-type coupling”
Org. Lett., **15**, 1618-1621(2013).
- 21) T. Nishiuchi, K. Tanaka, Y. Kuwatani, J. Sung, T. Nishinaga, D. Kim, M. Iyoda
 “Solvent-induced crystalline state emission and multichromism of a bent π -surface system composed of dibenzocyclooctatetraene units”
Chem. Eur. J., **19**, 4110–4116 (2013).
- 22) M. Tateno, M. Takase, M. Iyoda, K. Komatsu, T. Nishinaga
 “Steric control in the π -dimerization of oligothiophene radical cations annelated with bicyclo[2.2.2]octene units”
Chem. Eur. J., **19**, 5457–5467 (2013).
- 23) T. Nishinaga, T. Ohmae, K. Aita, M. Takase, M. Iyoda, T. Arai, Y. Kunugi
 “Antiaromatic planar cyclooctatetraene: a strategy for developing ambipolar semiconductors for field

effect transistors”

Chem. Commun., **49**, 5354-5356 (2013).

- 24) M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza, K. Müllen
“Pyrrole-fused azacoronene family: The influence of replacement with dialkoxybenzenes on the optical and electronic properties in neutral and oxidized states”
J. Am. Chem. Soc., **135**, 8031-8040 (2013).
- 25) M. Takase, A. Inabe, Y. Sugawara, W. Fujita, T. Nishinaga, K. Nomura
“Donor-acceptor segregated paracyclophanes composed of naphthobipyrrole and stacked fluoroarenes”
Org. Lett., **15**, 3202-3205 (2013).
- 26) H. Chung, T. Narita, J. Yang, P. Kim, M. Takase, M. Iyoda, D. Kim
“Structure-dependent electronic natures of star-shaped oligothiophenes probed by ensemble and single-molecule spectroscopy”
Chem. Eur. J., **19**, 9699-9709 (2013).
- 27) Y. Takii, A. Inagaki, K. Nomura
“Synthesis, structural analysis of the hetero-bimetallic complexes $MMe[(O-2,4-tBu_2C_6H_2-6-CH_2)_2(\mu_2-O-2,4-tBu_2C_6H_2-6-CH_2)N][Me_2Al(\mu_2-OiPr)]$ [M = Zr, Hf] and their use in catalysis for ethylene polymerization”
Dalton Trans., **42**, 11632-11639 (2013).
- 28) H.-L. Han, Y. Liu, J. Liu, K. Nomura, Y.-S. Li
“Synthesis of binuclear phenoxyimino organoaluminum complexes and their use as the catalyst precursors for efficient ring-opening polymerisation of ϵ -caprolactone”
Dalton Trans., **42**, 12346-12353 (2013).
- 29) K. Aita, T. Ohmae, M. Takase, K. Nomura, H. Kimura, T. Nishinaga
“Dithieno[3,4-b:3',4'-d]thiophene-annulated antiaromatic planar cyclooctatetraene with olefinic protons”
Org. Lett., **15**, 3522-3525 (2013).
- 30) T. Nishinaga, T. Kageyama, M. Koizumi, K. Ando, M. Takase, M. Iyoda, T. Nishinaga, T. Kageyama, M. Koizumi, K. Ando, M. Takase, M. Iyoda
“Effect of substituents on the structure, stability, and π -dimerization of dithienylpyrrole radical cations”
J. Org. Chem., **78**, 9205-9213 (2013).
- 31) K. Takamizu, A. Inagaki, K. Nomura
“Precise synthesis of poly(fluorene vinylene)s capped with chromophores: Efficient fluorescent polymers modified by conjugation length and end-groups”
ACS Macro Lett., **2**, 980-984 (2013).
- 32) K. Nomura, T. Haque, T. Onuma, F. Hajjaj, M. S. Asano, A. Inagaki
“Precise one-pot synthesis of end-functionalized conjugated multi-block copolymers via combined olefin metathesis and Wittig-type coupling”
Macromolecules, **46**, 9563-9574 (2013).
- 33) K. Nomura, B. K. Bahuleyan, S. Zhang, P. M. V. Sharma, S. Katao, A. Igarashi, A. Inagaki, M. Tamm
“Synthesis and structural analysis of (imido)vanadium(V) dichloride complexes containing imidazolin-2-iminato- and imidazolidin-2-iminato ligands, and their use as catalyst precursors for ethylene (co)polymerization”
Inorg. Chem., **53**, 607-623 (2014).
- 34) Y. Yasu, A. Inagaki, M. Akita
“Synthesis of Trinuclear Pd-Ru-Pd Porphyrin Complexes with Axially Ligated Pd Centers. Prominent Metal-to-Ligand Charge Transfer Band in the Visible Region”
J. Organomet. Chem., **753**, 48-54 (2014).

- 35) X.-Y. Tang, A. Igarashi, W.-H. Sun, A. Inagaki, J. Liu, W. Zhang, Y.-S. Li, and K. Nomura
“Synthesis of (imido)vanadium(V) complexes containing 8-(2,6-dimethylanilide)-5,6,7-trihydroquinoline ligands: Highly active catalyst precursors for ethylene dimerization”
Organometallics, **33**, 1053-1060 (2014).
- 36) K. Kozawa, A. Inagaki, M. Akita
“Synthesis of Highly Conjugated Dinuclear Ru Complexes Bridged by a Novel N2-N3 Ligand and their Application in Photocatalytic Oxygenation of Sulfides”
Chem. Lett., **43**, 290-292 (2014).
- 37) T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, M. Akita, S. Tanaka, S. Koshihara, K. Onda
“Vibrational Spectroscopy at the Excited Triplet State in $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ”
Inorg. Chem., **53**, 2481-2490 (2014).
- 38) M. Iyoda, K. Tanaka, H. Shimizu, M. Hasegawa, T. Nishinaga, T. Nishiuchi, Y. Kunugi, T. Ishida, H. Otani, H. Sato, K. Inukai, K. Tahara, Y. Tobe
“Multifunctional π -Expanded Macrocyclic Oligothiophene 6-Mers and Related Macrocyclic Oligomers”
J. Am. Chem. Soc., **136**, 2389-2396 (2014).

反応物理化学研究室

- 1) H. Sugimoto, A. Togashi, Y. Wada, M. Tomioka, T. Kodama, T. Wakabayashi, T. Majima, H. Shiromaru,
“Formation of Carbon-Rich Molecules by Fast Ion Impact”, QSEC アニュアルレポート 2012

有機合成化学研究室

- 1) Synthesis, Structure, and Complexation Behavior of 14- and 28-Membered Partially Unsaturated Thiocrown Ethers. Shimizu, T.; Komatsuzaki, S.; Hirabayashi, K. *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 287-293.
- 2) Synthesis and Stereochemistry of Thiocrown Ethers with Unsaturated Bonds. Shimizu, T.; Komatsuzaki, S.; Kuwahara, J.; Hirabayashi, K. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2011**, *186*, 1225-1228.
- 3) Synthesis and structures of partially unsaturated thiocrown ethers with hydroxyl groups. Shimizu, T.; Kuwahara, J.; Komatsuzaki, S.; Hirabayashi, K. *Supramolecular Chemistry* **2011**, *23*, 88-92.

生物化学研究室

- 1) A Central Coupler for Recombination Initiation Linking Chromosome Architecture to S Phase Checkpoint. Miyoshi T, Ito M, Kugou K, Yamada S, Furuichi M, Oda A, Yamada T, **Hirota K**, Masai H, Ohta K. *Mol. Cell* **47** (5)722-733 (2012)
- 2) Interference in DNA replication can cause mitotic chromosomal breakage unassociated with double-strand breaks Fujita M, Sasanuma H, Yamamoto K.N, Harada H, Kurosawa A, Adachi N, Omura M, Hiraoka M, Takeda S, **Hirota K**. *PLOS ONE* (2013)
- 3) Structure-specific endonucleases Xpf and Mus81 play overlapping but essential roles in DNA repair by homologous recombination. Kikuchi, K, Narita, T., Van, P.T., Iijima, J., **Hirota, K.**, Keka, I.S., Mohiuddin, Okawa, K., Hori, T., Fukagawa, T., Essers, J., Kanaar, R., Whitby, M.C., Sugasawa, K., Taniguchi, Y., Kitagawa, K., and Takeda, S. *Cancer Research*, 2013.
- 4) Kaji H., Shikanai T., Sasaki-Sawa A., Wen H., Fujita M., Suzuki Y., Sugahara D., Sawaki H., Yamauchi Y., Shinkawa T., **Taoka M.**, Takahashi N., Isobe T., Narimatsu H. Large-scale identification of N-glycosylated proteins of mouse tissues and construction of a glycoprotein database, GlycoProtDB. *J Proteome Res.* **11**(9) 4553-66 (2012).
- 5) Asano T., **Taoka M.**, Shinkawa T., Yamauchi Y., Isobe T., Sato D. Identification of a cuticle protein with unique repeated motifs in the silkworm, *Bombyx mori*. *Insect Biochem Mol Biol.* **43**(4) 344-351 (2013).
- 6) Kimura T., Tsutsumi K., **Taoka M.**, Saito T., Masuda-Suzukake M., Ishiguro K., Plattner F., Uchida T., Isobe T., Hasegawa M., Hisanaga S. Isomerase Pin1 stimulates dephosphorylation of tau protein at cyclin-dependent kinase (Cdk5)-dependent Alzheimer phosphorylation sites. *J Biol Chem.* **288**(11) 7968-7977 (2013).
- 7) Ichimura T., **Taoka M.**, Shoji I., Kato H., Sato T., Hatakeyama S., Isobe T., Hachiya N. 14-3-3 proteins sequester a pool of soluble TRIM32 ubiquitin ligase to repress autoubiquitination and cytoplasmic body formation. *J Cell Sci.* (2013).
- 8) Unno J, Itaya A, **Taoka M.**, Sato K, Tomida J, Sakai W, Sugasawa K, Ishiai M, Ikura T, Isobe T, Kurumizaka H,

Takata M. FANCD2 associated with chromatin anchors CtIP and regulates DNA end resection during DNA interstrand crosslink repair. *Cell Reports in press*.

- 9) Tanabe K, Yamazaki H, Inaguma Y, Asada A, Kimura T, Takahashi J, **Taoka M**, Ohshima T, Furuichi T, Isobe T, Nagata K, Shirao T, Hisanaga S. Phosphorylation of drebrin by cyclin-dependent kinase 5 and its role in neuronal migration. *PLoS One*. 2014;**9(3)**:e92291.
- 10) Miyatake S, Manabe Y, Inagaki A, Furuichi Y, Takagi M, **Taoka M**, Isobe T, Hirota K, Fujii NL. Macrophage migration inhibitory factor diminishes muscle glucose transport induced by insulin and AICAR in a muscle type-dependent manner. *Biochem Biophys Res Commun*. 2014;**444(4)**:496-501.
- 11) Ishikawa H, Nobe Y, Izumikawa K, Yoshikawa H, Miyazawa N, Terukina G, Kurokawa N, **Taoka M**, Yamauchi Y, Nakayama H, Isobe T, Takahashi N. Identification of truncated forms of U1 snRNA reveals a novel RNA degradation pathway during snRNP biogenesis. *Nucleic Acids Res*. 2014;**42(4)**:2708-24.
- 12) Yamauchi Y, **Taoka M**, Nobe Y, Izumikawa K, Takahashi N, Nakayama H, Isobe T. Denaturing reversed phase liquid chromatographic separation of non-coding ribonucleic acids on macro-porous polystyrene-divinylbenzene resins. *J Chromatogr A*. 2013;**1312**:87-92.
- 13) Abiko M, Furuta K, Yamauchi Y, Fujita C, **Taoka M**, Isobe T, Okamoto T. Identification of proteins enriched in rice egg or sperm cells by single-cell proteomics. *PLoS One*. 2013;**8(7)**:e69578.
- 14) Saito Y, Takeda J, Okada M, Kobayashi J, Kato A, **Hirota K**, **Taoka M**, Matsumoto T, Komatsu K, Isobe T. The proteasome factor Bag101 binds to Rad22 and suppresses homologous recombination. *Sci Rep*. 2013;**3**:2022.
- 15) Ichimura T, **Taoka M**, Shoji I, Kato H, Sato T, Hatakeyama S, Isobe T, Hachiya N. 14-3-3 proteins sequester a pool of soluble TRIM32 ubiquitin ligase to repress autoubiquitylation and cytoplasmic body formation. *J Cell Sci*. 2013;**126(Pt 9)**:2014-26.
- 16) Asano T, **Taoka M**, Shinkawa T, Yamauchi Y, Isobe T, Sato D. Identification of a cuticle protein with unique repeated motifs in the silkworm, *Bombyx mori*. *Insect Biochem Mol Biol*. 2013;**43(4)** 344-351.
- 17) Izumikawa K, Ishikawa H, Yoshikawa H, Terukina G, Miyazawa N, Nakayama H, Nobe Y, **Taoka M**, Yamauchi Y, Philipsen S, Isobe T, Takahashi N. Friend of Prmt1, FOP is a novel component of the nuclear SMN complex isolated using biotin affinity purification. *J Proteomics Bioinformatic* 2013;**S7**:002.
- 18) Sabouri S, Kobayashi M, Begum NA, Xu J, **Hirota K**, *Honjo T. (2014) C-terminal region of activation-induced cytidine deaminase (AID) is required for efficient class switch recombination and gene conversion. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 111(6):2253-8
- 19) Al Abo M, Dejsuphong D, **Hirota K**, Yonetani Y, Yamazoe M, Kurumizaka H, *Takeda S. (2014) Compensatory functions and interdependency of the DNA-binding domain of BRCA2 with the BRCA1-PALB2-BRCA2 complex. *Cancer Research* 74(3):797-807.
- 20) Mohiuddin, I. S. Keka, T. J. Evans, **K. Hirota**, H. Shimizu, K. Kono, S. Takeda, *S. Hirano (2014) A novel genotoxicity assay of carbon nanotubes using functional macrophage receptor with collagenous structure (MARCO)-expressing chicken B lymphocytes. *Arch Toxicol*. 88(1):145-60.
- 21) Kikuchi, K., Narita, T., Van, P.T., Iijima, J., **Hirota, K.**, Keka, I.S., Mohiuddin, Okawa, K., Hori, T., Fukagawa, T., Essers, J., Kanaar, R., Whitby, M.C., Sugasawa, K., Taniguchi, Y., Kitagawa, K., and *Takeda, S. (2013) Structure-specific endonucleases Xpf and Mus81 play overlapping but essential roles in DNA repair by homologous recombination. *Cancer Research* 73(14):4362-4371.
- 22) Fujita M, Sasanuma H, Yamamoto K.N, Harada H, Kurosawa A, Adachi N, Omura M, Hiraoka M, Takeda S, ***Hirota K**. (2013) Interference in DNA replication can cause mitotic chromosomal breakage unassociated with double-strand breaks *PLOS ONE* 8(4):e60043

同位体化学研究室

原著論文

- 1) S. Kubuki, J. Iwanuma, K. Akiyama, A. Mikuni and T. Nishida, Mechanically Strengthened New Hagi Porcelain Developed by Controlling the Chemical Environment of Iron. *Hyperfine Interact.*, 211, 173-180, DOI:10.1007/s10751-012-0631-6 (2012).
- 2) K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi, E. Takeuchi, S. Noda, Z. Wang, S. Kubuki, and H. Shinohara, Non-HPLC Rapid Separation of Metallofullerenes and Empty Cages with TiCl₄ Lewis Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, dx.doi.org/10.1021/ja3030627 (2012).
- 3) I. Furumoto, S. Kubuki and T. Nishida, Mössbauer Study of Water-Resistive Conductive Vanadate Glass. *Radioisotopes*, 9, 463-468 (2012).
- 4) S. Kubuki, J. Iwanuma, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, ⁵⁷Fe-Mössbauer Study of Iron-Containing Soda-Lime Silicate Glass with COD Reducing Ability. *American Institute of Physics Conference Proceeding Series*, 1489, 41-46, DOI: 10.1063/1.4759472 (2012).
- 5) S. Kubuki, H. Masuda and T. Nishida, ⁵⁷Fe-Mössbauer Study of Conductive Vanadate glass with High Chemical

Durability. *American Institute of Physics Conference Proceeding Series*, 1489, 34-40, DOI: 10.1063/1.4759471 (2012).

- 6) M. Hidaka, K. Takeuchi, R. P. Wijesundera, L. S. R. Kumara, S. Sugihara, N. Momoshima, S. Kubuki, N. E. Sung, Structural and electronic properties of iron oxides in the celadon glazes. *Cerâmica*, 58, 534-541 (2012).
- 7) Z. Wang, Y. Nakanishi, S. Noda, K. Akiyama, H. Shinohara, The Origin and Mechanism of Non-HPLC Purification of Metallofullerenes with TiCl_4 , *J. Phys. Chem. C*, 116, 25563-25567 (2012).
- 8) S. Kubuki, J. Iwanuma, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, Water Cleaning Ability and Local Structure of Iron-Containing Soda-Lime Silicate Glass. *Hyperfine Interact.*, 218, 41-45, DOI: 10.1007/s10751-012-0655-y (2013).
- 9) S. Kubuki, K. Shibano, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Ristić and T. Nishida, Decomposition Mechanism of Methylene Blue Caused by Metallic Iron-Maghemite Mixture. *Hyperfine Interact.*, 218, 47-52, DOI: 10.1007/s10751-012-0672-x (2013).
- 10) E. Kuzmann, S. Stichleitner, A. Sági, Z. Klencsár, M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, S. Kubuki, Z. Homonnay and L. K. Varga, Mössbauer Study of FINEMET with different Permeability. *Hyperfine Interact.*, 219, 63-67, DOI: 10.1007/s10751-012-0711-7 (2013).
- 11) S. Kubuki, H. Masuda, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, E. and T. Nishida, Electrical Conductivity and Local Structure of Lithium Tin Iron Vanadate Glass. *Hyperfine Interact.*, 219, 141-145, DOI: 10.1007/s10751-012-0657-9 (2013).
- 12) S. Kubuki, K. Shibano, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Ristić and T. Nishida, Effect of the Structural Change of an Iron- Iron Oxide Mixture on the Decomposition of Trichloroethylene. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 295, 23-30, DOI: 10.1007/s10967-012-1933-5 (2013).
- 13) S. Kubuki, H. Masuda and T. Nishida, Characterization of Electrically Conductive Vanadate Glass Containing Tungsten Oxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 295, 1123-1128, DOI: 10.1007/s10967-012-1887-7 (2013).
- 14) S. Kubuki, K. Matsuda, K. Akiyama, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann, and T. Nishida, Enhancement of Electrical Conductivity and Chemical Durability of $20\text{R}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot x\text{WO}_3\cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5$ glass (R= Na, K) Caused by Structural Relaxation. *J. Non-Cryst. Solids*, 378, 227-233, dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.07.012 (2013).
- 15) K. Sinkó, S. Kubuki and H. Peterlik, Various Three-Dimensional Structures connected by Al–O/OH/Acetate–Al bonds. *Inorganic Chemistry*, 52(22), 13238-13243, DOI: 10.1021/ic402189c (2013).
- 16) S. Kubuki, K. Matsuda, K. Akiyama and T. Nishida, ^{57}Fe -Mössbauer Study of Electrically Conductive Alkaline Iron Vanadate Glasses. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 299(1), 453-459, DOI: 10.1007/s10967-013-2748-8 (2014).
- 17) M. Y. Hassaan, S. M. Salem, M. G. Moustafa, S. Kubuki, K. Matsuda and T. Nishida, Controlled Crystallization and Ionic Conductivity of a Nanostructured LiNbFePO_4 Glass-Ceramic. *Hyperfine Interact.*, 226(1-3), 131-140, DOI: 10.1007/s10751-013-0926-2 (2014).
- 18) E. Kuzmann, A. Lengyel, Z. Homonnay, Cs. Várhelyi Jr., Z. Klencsár, S. Kubuki and R. Szalay, Mössbauer Study of Novel Iron(II)-Dioxime Complexes with Branched Alkyl Chains. *Hyperfine Interact.*, 226(1-3), 181-185, DOI: 10.1007/s10751-013-0916-4 (2014).
- 19) K. Shibano, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kurehula, M. Ristić and T. Nishida, Local Structure and Water Cleaning Ability of Iron Oxide Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Reaction. *Hyperfine Interact.*, 226(1-3), 489-497, DOI: 10.1007/s10751-013-0930-6 (2014).
- 20) Y. Takahashi, S. Kubuki, K. Akiyama, K. Sinkó, E. Kuzmann, Z. Homonnay, M. Ristić and T. Nishida, Visible Light Activated Photo-Catalytic Effect and Local Structure of Iron Silicate Glass Prepared by Sol-Gel Method. *Hyperfine Interact.*, 226(1-3), 747-753, DOI: 10.1007/s10751-013-0928-0 (2014).
- 21) K. Matsuda, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, Electrical Conductivity and Local Structure of Lithium Iron Tungsten Vanadate Glass. *Hyperfine Interact.*, 226(1-3), 755-763, DOI: 10.1007/s10751-013-0920-8 (2014).
- 22) S. Kubuki, H. Masuda, K. Matsuda, K. Akiyama, A. Kitajo, S. Okada, P. Zsabka, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, Mössbauer Study of New Vanadate Glass with Large Charge-Discharge Capacity. *Hyperfine Interact.*, 226(1-3), 765-770, DOI: 10.1007/s10751-013-0931-5 (2014).
- 23) S. Kubuki, J. Iwanuma, K. Akiyama, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann and T. Nishida, Visible Light Activated Catalytic Effect of Iron Containing Soda-lime Silicate Glass Characterized by ^{57}Fe -Mössbauer Spectroscopy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 301(1), 1-7, DOI: 10.1007/s10967-014-3109-y (2014).
- 24) H. Katsuki, A. Shiraiishi, J-H. Pee, W-S. Cho, Y. Takahashi and S. Kubuki, A relationship between Oxydation State of Iron and Color of Arita Celadon Glaze Characterized by ^{57}Fe -Mössbauer Spectroscopy. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 122(1426), 520-522 (2014).

プロシーディング

- 1) T. Nishida, I. Furumoto, H. Masuda and S. Kubuki, ^{57}Fe -Mössbauer Study of Conductive Vanadate Glass With High Chemical Durability. *Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics"* (KURRI-KR-168(京都大学原子炉実験所専門研究会報告)), 17 (2012).

- 2) K. Shibano, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, Mechanism of Metallic-Iron Oxidation in Iron-Maghemite Mixture during Water Cleaning. *Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics"* (KURRI-KR-168(京都大学原子炉実験所専門研究会報告)), 74–77 (2012).
- 3) H. Masuda, S. Kubuki, K. Akiyama and T. Nishida, Electrical Conductivity and Local Structure of Manganese-Substituted Vanadate Glass. *Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics"* (KURRI-KR-168(京都大学原子炉実験所専門研究会報告)), 78-81 (2012).
- 4) J. Iwanuma, S. Kubuki, K. Akiyama, M. Isa, N. Shirai, M. Ebihara and T. Nishida, Characterization of Chondrites by Means of ^{57}Fe -Mössbauer Spectroscopy. *Proc. Spec. Res. Meet. Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics"* (KURRI-KR-168(京都大学原子炉実験所専門研究会報告)), 82–85 (2012).
- 5) H. Masuda, S. Kubuki, K. Akiyama, P. Zsabka, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, ^{57}Fe - and ^{119}Sn -Mössbauer Studies of Electrically Conductive New Vanadate Glass. *Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics"* (KURRI-177(京都大学原子炉実験所専門研究会報告)), 25-29 (2013).
- 6) K. Shibano, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Ristić and T. Nishida, Oxidation Mechanism of Fe^0 in Fe^0 -Iron Oxide Mixture in Methylene Blue Leaching Test. *Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics"* (KURRI-177(京都大学原子炉実験所専門研究会報告)), 77-80 (2013).

総説・報告書

- 1) 西田哲明・久富木志郎, 導電性と耐水性に優れた新しい酸化物ガラスの開発. 技術総合誌「OHM」, 100(1), pp.8-9 (2013).
- 2) T. Nishida and S. Kubuki, Mössbauer Study of New Electrically Conductive Oxide Glass (Ch. 27) in *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology, Industry, and Environment*. ed. Sharma, V. K. Klingelhofer, G. and Nishida, T. Wiley STM (NJ, U.S.A.), pp. 542-551 (2013).
- 3) S. Kubuki and T. Nishida, Water Purification and Characterization of Recycled Iron-Silicate Glass (Ch. 31) in *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology, Industry, and Environment*. ed. Sharma, V. K. Klingelhofer, G. and Nishida, T. Wiley STM (NJ, U.S.A.), pp. 595-607 (2013).
- 4) 久富木志郎・西田哲明, 連載講座 メスバウアー分光法を用いた新規導電ガラスの局所構造解析. *Radioisotopes*, 63(No.1), 69-77 (2014).
- 5) 久富木志郎, Colloquium Spectroscopicum Internationale XXX VIII 参加報告, X線分析の進歩, 45, 359-363 (2014).
- 6) S. Kubuki and T. Nishida, Remarkable Increase in the Electrical Conductivity of Vanadate Glass Caused by Structural Relaxation. *Altering Materials Properties*, accepted (2014).
- 7) Y. Watanabe, S. Kubuki and T. Nishida, Degradation of Trichloroethylene and methylene blue by a mixture of Fe^0 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – A Review in ACS Books: Green Catalysts for Energy Transformation and Emission Control, accepted (2014).
- 8) Y. Takahashi, S. Kubuki and T. Nishida, Visible light activated photocatalytic effect of iron containing silicate glass – A Review in ACS Books: Green Catalysts for Energy Transformation and Emission Control, accepted (2014).

生命科学コース

神経分子機能研究室

- 1) Asada, A., Saito, T., Hisanaga, S. Cdk5 phosphorylation of its activators p35 and p39 determines subcellular location of the holokinase in a phosphorylation site-specific manner. *J. Cell Sci.* 2012 Jul 15;125(Pt 14):3421-3429.
- 2) Takano, T., Tomomura, M., Yoshioka, N., Tsutsumi, K., Terasawa, Y., Saito, T., Kawano, H., Kamiguchi, H., Fukuda, M., Hisanaga, S. LMTK1/AATYK1 Is a Novel Regulator of Axonal Outgrowth That Acts via Rab11 in a Cdk5-Dependent Manner. *J. Neurosci.* 32, 6587– 6599, 2012
- 3) Shahpasand, S., Uemura, I., Saito, T., Asano, T., Hata, K., Shibata, K., Toyoshima, Y., Hasegawa, M., Hisanaga, S. Regulation of mitochondrial transport and inter-microtubule spacing by Tau phosphorylation at the sites hyperphosphorylated in Alzheimer's disease. *J. Neurosci.*, 32, 2430-2441, 2012.
- 4) Yoshioka, N., Asou, H., Hisanaga, S., Kawano, H. The astrocytic lineage marker calmodulin-regulated spectrin-associated protein 1 (Camsap1): phenotypic heterogeneity of newly born Camsap1-expressing cells in injured mouse brain. *J. Comp. Neurol.* 520, 1301-1317, 2012.
- 5) Hayashi, Y., Nihonmatsu-Kikuchi, N., Hisanaga, S., Yu, X., Tatebayashi, Y. Neuropathological similarities and

- differences between schizophrenia and bipolar disorder : a flow cytometric postmortem brain study. PLoS One, 7, e33019, 2012.
- 6) Hisanaga S., Asada A. Cdk5-induced neuronal cell death: the activation of the conventional Rb-E2F G1 pathway in post-mitotic neurons. *Cell Cycle News & Views*, 11, 2049, 2012.7.
 - 7) 久永眞市. Phos-tag を用いたCdk5制御サブユニットp35のin vivo リン酸化の定量的解析. *生物物理化学*. 56, s9, 2012.
 - 8) Kimura, T., Tsutsumi, K., Taoka, M., Saito, T., Masuda-Suzukake, M., Ishiguro, K., Plattner, F., Uchida, T., Isobe, T., Hasegawa, M., Hisanaga, S. Pin1 Stimulates Dephosphorylation of Tau at Cdk5-Dependent Alzheimer Phosphorylation Sites. *J. Biol. Chem.* 288, 7968-7977, 2013
 - 9) Fuchigami, T., Sato, Y., Tomita, Y., Takano, T., Miyauchi, S., Tsuchiya, Y., Saito, T., Kubo, K., Nakajima, K., Fukuda, M., Hattori, M., Hisanaga, S. Dab1-mediated colocalization of multi-adaptor protein CIN85 with Reelin-receptors, ApoER2 and VLDLR, in neurons. *Genes to Cells*, 18, 410-424, 2013.
 - 10) Nagano, T., Hashimoto, T., Nakashima, A., Hisanaga, S., Kikkawa, U., Kamada, S. Cyclin I is involved in the regulation of cell cycle progression. *Cell Cycle* 12, 2617-2624, 2013.
 - 11) Saito, T., Yano, M., Kawai, Y., Asada, A., Wada, M., Doi, H., Hisanaga, S., Structural basis for the different stability and activity between the Cdk5 complexes with p35 and p39 activators. *J. Biol. Chem.* 288: 32433-32439, 2013.
 - 12) Asada, A., Yamazaki, R., Kino, Y., Saito, T., Kimura, T., Miyake, M., Nobuyuki Nukina, N., Hisanaga, S. Cyclin-dependent kinase 5 phosphorylates and induces the degradation of ataxin-2. *Neurosci. Lett.* 563, 112-117, 2014.

植物環境応答研究室

- 1) Sato, Y. and A. Kadota (2012) Fluorescence time-lapse imaging system equipped with a microbeam irradiator revealed a unique actin-based mechanism for chloroplast movement. *Plant Morphology* 24: 19-22
- 2) H. Suzuki, A. Okamoto, A. Kojima, T. Nishimura, M. Takano, T. Kagawa, A. Kadota, T. Kanegae, T. Koshiba (2014) Blue-light regulation of ZmPHOT1 and ZmPHOT2 gene expression and the possible involvement of Zmphot1 in phototropism in maize coleoptiles. *Planta* 240: 251-261

細胞遺伝学研究室

- 1) 昆虫外骨格内に存在するメラニン合成酵素 (2013) 朝野 維起, *比較生理生化学*, 30(3):106-114
- 2) Identification of a cuticle protein with unique repeated motifs in the silkworm, *Bombyx mori*. (2013) Tsunaki Asano, Masato Taoka, Takashi Shinkawa, Yoshio Yamauchi, Toshiaki Isobe, Dan Sato, *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, 43(4):344-351

環境微生物学研究室

- 1) Differences in survivability under starvation conditions among four species of purple nonsulfur phototrophic bacteria. Kanno, N., K. Matsuura and S. Haruta. *Microbes and Environments* (in press)
- 2) *Candidatus Methanogranum caenicola*: a Novel methanogen from the anaerobic digested sludge, and proposal of *Methanomassiliococcaceae* fam. nov. and *Methanomassiliococcales* ord. nov., for a methanogenic lineage of the class *Thermoplasmata*. Iino, T., H. Tamaki, S. Tamazawa, Y. Ueno, M. Ohkuma, K. Suzuki, Y. Igarashi and S. Haruta. *Microbes and Environments* 28:285-294 (2013)

細胞生化学研究室

- 1) Kawahara, H., Minami, R. and Yokota, N. (2013) *JB Review*: BAG6/BAT3: Emerging roles in quality control for nascent polypeptides. *J. Biochem.* 153, 147-160. doi: 10.1093/jb/mvs149

機械工学コース

材料加工研究室

- 1) F. H. Latief, K. Kakehi, H. Murakami. "Anisotropic creep properties of aluminized Ni-based single-crystal superalloy at intermediate and high temperatures". *Scripta Materialia* 68 (2013) 126-129.
- 2) Fahamsyah H. Latief, Koji Kakehi, Hideyuki Murakami. "Anisotropic creep behavior of aluminized Ni-based single crystal superalloy TMS-75". *Materials Science and Engineering A*, 567 (2013) 65-71.
- 3) Fahamsyah H. Latief, K. Kakehi. "Effects of Re content and crystallographic orientation on creep behavior of aluminized Ni-base single crystal superalloys". *Materials & Design*, 49 (2013) 485-492.

- 4) Fahamsyah H. Latief, K. Kakehi, Y. Tashiro. "Oxidation behavior characteristics of an aluminized Ni-based single crystal superalloy CM186LC between 900 °C and 1100 °C in air". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2013), Pages 1926–1932.
- 5) F. H. Latief, K. Kakehi. "Influence of heat treatment on anisotropic creep behavior of aluminide coating on a Ni-base single crystal superalloy". *Materials & Design*, 52(2013), Pages 134–142.
- 6) F. H. Latief, K. Kakehi, A. C. Yeh, H. Murakami. "Influences of ruthenium and crystallographic orientation on creep behavior of aluminized Ni-base single crystal superalloys". *Materials Science and Engineering A*, 592 (2014), pp.143–152.
- 7) F. H. Latief, K. Kakehi, "Influence of thermal exposure on the creep properties of an aluminized Ni-based single crystal superalloy in different surface orientations", *Materials and Design* 56 (2014) 816–821.
- 8) Koji Kakehi, Fahamsyah Hamdan Latief and Tsutomu Sato. "Influence of primary and secondary orientations on creep rupture behavior of aluminized single crystal Ni-based superalloy". *Materials Science and Engineering A*, 604, 2014, Pages 148–155.
- 9) 鈴木千明, 筧幸次, 近藤大介, δ -Subsolvus で HIP 焼結した P/M 718 の特性, *日本金属学会誌*, Vol. 77, No. 4 (2013), pp. 147-152.
- 10) 飯島有理, 橋向智弘, 筧幸次, 溶解鍛造 Ni 基超合金 Inconel 718 の強度特性に及ぼす低融点元素の影響, *日本学術振興会第 123 委員会研究報告*, 54(2013), pp.131 -136.
- 11) 筧 幸次, ニッケル基単結晶超合金の強度におよぼす塑性異方性の影響, *天田財団 FORM TECH REVIEW*, 23(2013), pp. 51-56.

電気電子工学コース

超伝導応用工学研究室

- 1) "Enhancement of Tc by uniaxial lattice contraction in BiS₂-based superconductor PrO_{0.5}F_{0.5}BiS₂", J. Kajitani, K. Deguchi, T. Hiroi, A. Omachi, S. Demura, Y. Takano, O. Miura, Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 83 (2014) 065002.
- 2) "Superconductivity in layered chalcogenides", Y. Mizuguchi, *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronic Engineering*, in printing.
- 3) "Stabilization of high-Tc phase of BiS₂-based superconductor LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ using high-pressure synthesis", Y. Mizuguchi, T. Hiroi, J. Kajitani, H. Takatsu, H. Kadowaki, O. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 83 (2014) 053704.
- 4) "High-temperature thermoelectric properties of novel layered bismuth-sulfide LaO_{1-x}F_xBiS₂", A. Omachi, J. Kajitani, T. Hiroi, O. Miura, Y. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.* 115, 083909 (2014).
- 5) "Importance of uniaxial compression for the appearance of superconductivity in NdO_{1-x}F_xBiS₂", A. Omachi, T. Hiroi, J. Kajitani, O. Miura, Y. Mizuguchi, *J. Phys.: Conf. Ser.*, in printing.
- 6) "Chemical pressure effect on Tc in BiS₂-based Ce_{1-x}Nd_xO_{0.5}F_{0.5}BiS₂", J. Kajitani, A. Omachi, T. Hiroi, O. Miura, Y. Mizuguchi, *Physica C*, in printing (arXiv:1311.4272).
- 7) "Superconductivity in BiS₂-Based Layered Compounds", Y. Mizuguchi, *Phys. Procedia*, in printing (arXiv:1311.4270).
- 8) "Correlation between crystal structure and superconductivity in LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂" J. Kajitani, K. Deguchi, A. Omachi, T. Hiroi, Y. Takano, H. Takatsu, H. Kadowaki, O. Miura, Y. Mizuguchi, *Solid State Commun.* 181, 1 (2014).
- 9) "Flux pinning properties of REBa₂Cu₃O_y films fabricated by a metal-organic deposition using metal-naphthenates and 2-ethylhexanates", K. Matsumoto, O. Miura, R. Kita, *Physics Procedia* 36 (2012) 649 - 654.
- 10) "Tuning of superconducting anisotropy by controlling excess Fe concentration in Fe_yTe_{0.6}Se_{0.4}", K. Hamada, H. Izawa, Y. Mizuguchi, O. Miura, *Phys. Proc.* 45, 81 (2013).
- 11) "Novel BiS₂-based layered superconductor Bi₄O₄S₃", Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, O. Miura, *Phys. Rev. B* 86, 220510(R) (2012).
- 12) "Superconductivity in novel BiS₂-based layered superconductor LaO_{1-x}F_xBiS₂", Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, O. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81 (2012) 114725.

都市環境学部

分子応用化学コース

機能システム化学研究室(川上研究室)

- 1) Katsuya Sode, Manabu Tanaka, Yoshiaki Suzuki, and Hiroyoshi Kawakami, "Nickel nanoparticle chains inside carbonized polymer nanofibers: preparation by electrospinning and ion beam irradiation", *Nanoscale* 5,

8235–8241 (2013).

- 2) Tomoki Sato, Manabu Tanaka, Yoshiaki Suzuki, Hiroyoshi Kawakami, “Ion-beam irradiation on electrospun ladder-type polyimide nanofibers”, *Journal of Photopolymer Science and Technology* **26**, 313-318 (2013).

材料設計化学研究室(金村研究室)

- 1) Yasuhiro Akita, Midori Segawa, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, In-situ Fourier transform infrared spectroscopic analysis on dynamic behavior of electrolyte solution on LiFePO₄ cathode, *Journal of Power Sources*, vol.239, 2013, pp.175-180.
- 2) Yongcheng Jin, Hirokazu Munakata, Naoya Okada, and Kiyoshi Kanamura, Design and Evaluation of a Three Dimensionally Ordered Macroporous Structure within a Highly Patterned Cylindrical Sn-Ni Electrode for Advanced Lithium Ion Batteries, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2013, 2013, Article ID 937019.
- 3) Kei Nishikawa, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, In-situ observation of one silicon particle during the first charging, *Journal of Power Sources*, vol. 243, 2013, pp. 630–634.
- 4) Hiroshi Fukui, Katsuya Eguchi, Hisashi Ohsuka, Takakazu Hino, Kiyoshi Kanamura, Structures and lithium storage performance of Si–O–C composite materials depending on pyrolysis temperatures, *Journal of Power Sources*, vol. 243, 2013, pp.152–158.
- 5) Masashi Kotobuki, Kiyoshi Kanamura, Fabrication of all-solid-state battery using Li₅La₃Ta₂O₁₂ ceramic electrolyte, *Ceramics International*, vol. 39, 2013, pp. 6481–6487.
- 6) Tatsuya Mori, Koichi Kajihara, Kiyoshi Kanamura, Yoshitake Toda, Hidenori Hiramatsu, and Hideo Hosono, Indium-Based Ultraviolet-Transparent Electroconductive Oxyfluoride InOF: Ambient-Pressure Synthesis and Unique Electronic Properties in Comparison with In₂O₃, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, 2013, pp 13080–13088.
- 7) Kiyoshi Kanamura, Hirokazu Munakata, Yusuke Namiki, Phosphate materials for rechargeable battery applications, *Phosphorus Research Bulletin*, vol. 28, 2013, pp. 030-036.

分子物性化学研究室(吉田研究室)

- 1) Carbon dioxide as a porogen on self-organized nano-structure of amphiphilic side-chain type liquid crystalline di-block copolymer
Séverine A.E. Boyer, Chihiro Iwamoto, Hirohisa Yoshida
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2013), 113(3), 1565-1576
- 2) Performance improvement of piezoelectric-rubber by particle formation of linear aggregates
Mamada, Shogo; Yaguchi, Naoyuki; Hansaka, Masanori; Yamato, Masafumi; Yoshida, Hirohisa
Journal of Applied Polymer Science (2014), 131(3), 39862/1-39862/8
- 3) ウェットプラスチック除染技術の実証, 松原幸人、村山一成、吉田博久、伊芸滋光, デコミッションング技術 環境回復技術開発 特集号, 公益財団法人原子力バックエンド推進センター, P12-18 (2013)

分子変換化学研究室(井上研究室)

- 1) “Hydrogen evolution coupled with the photochemical oxygenation of cyclohexene with water sensitized by tin(IV) porphyrins by visible light”
Kurimoto, Kazunori, Yamazaki, Tatsufumi, Suzuri, Yoshiyuki, Nabetani, Yu, Onuki, Satomi, Takagi, Shinsuke, Shimada, Tetsuya, Tachibana, Hiroshi, Inoue, Haruo *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 154-156.
- 2) “Direct Detection of Key Reaction Intermediates in Photochemical CO₂ Reduction Sensitized by a Rhenium Bipyridine Complex”
Kou, Youki, Nabetani, Yu, Masui, Dai, Shimada, Tetsuya, Takagi, Shinsuke, Tachibana, Hiroshi, Inoue, Haruo *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6021-6030.
- 3) “Intercalation of a Surfactant with a Long Polyfluoroalkyl Chain into a Clay Mineral: Unique Orientation of Polyfluoroalkyl Groups in Clay Layers”
Yui, Tatsuto, Fujii, Shunsuke, Matsubara, Kazuki, Sasai, Ryo, Tachibana, Hiroshi, Yoshida, Hirohisa, Takagi, Katsuhiko, Inoue, Haruo *Langmuir* **2013**, *29*, 10705-10712.

分子変換化学研究室(高木研究室)

- 1) Pinning effect for photoisomerization of dicationic azobenzene derivative by anionic sites of clay surface, T. Umemoto, Y. Ohtani, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 314-316.
- 2) Adsorption and photochemical behaviors of the novel cationic xanthene derivative on the clay surface, Y. Ohtani, Y. Ishida, Y. Ando, H. Tachibana, T. Shimada, S. Takagi, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 1024–1027.

- 3) Size-matching effect on inorganic nanosheets: control of distance, alignment, and orientation of molecular adsorption as a bottom-up methodology for nanomaterials, S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir*, **2013**, *29*, 2108-2119.
- 4) Investigation of adsorption behavior and energy transfer of cationic porphyrins on clay surface at low loading levels by picosecond time-resolved fluorescence measurement, T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, Y. Ishida, H. Inoue, S. Takagi, *Res. Chem. Intermed.*, **2013**, *39*, 269-278.
- 5) Unique photochemical properties of p-substituted cationic triphenylbenzene derivatives on a clay layer surface, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 2774-2779.
- 6) Efficient singlet-singlet energy transfer in a novel host-guest assembly composed of an organic cavitand, aromatic molecules, and a clay nanosheet, Y. Ishida, R. Kulasekharan, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir*, **2013**, *29*, 1748-1753.
- 7) High density intercalation of porphyrin into transparent clay membrane without aggregation, T. Fujimura, T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, R. Sasai, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir*, **2013**, *29*, 5060-5065.
- 8) Photochemical properties of cationic pyrene derivative and energy transfer reaction between pyrene and porphyrin on the clay surface, S. Hagiwara, Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Clay Science*, **2013**, *17*, 7-10.
- 9) Role of hydrophobic interaction in controlling the orientation of dicationic porphyrins on solid surfaces, M. Eguchi, T. Shimada, D. Tryk, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 9245-9251.
- 10) Artificial light-harvesting model in a self-assembly composed of cationic dyes and inorganic nanosheet, Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 9154-9163.
- 11) Photochemical properties of mono-, tri-, penta- cationic antimony(V) metalloporphyrin derivatives on clay layer surface, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 7823-7832.
- 12) The adsorption behavior of protonated cationic porphyrin on the clay surface, M. Eguchi, T. Tsukamoto, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, *Clay Science*, **2013**, *17*, 31-34.
- 13) Regulation of the collisional self-quenching of fluorescence in clay/porphyrin complex by the strong host-guest interaction, Y. Ishida, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 12065-12072.
- 14) Unique photochemical behavior of novel tetracationic pyrene derivative on the clay surface, S. Hagiwara, Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 5800-5802.
- 15) Controlling the microadsorption structure of porphyrin dye assembly on clay surfaces using the "size-matching rule" for constructing an efficient energy transfer system, Y. Ishida, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, T. Shimada, S. Takagi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 811-816.
- 16) Adsorption and stacking behavior of zwitterionic porphyrin on the clay surface, T. Eyama, Y. Yogo, T. Fujimura, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *Clay Minerals*, **2012**, *47*, 243-250.
- 17) The mechanism of the porphyrin spectral shift on inorganic nanosheets: the molecular flattening induced by the strong host-guest interaction due to the "size-matching rule", Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 7879-7885.
- 18) Preparation of uniformly dispersed non-aggregated gold nanoparticles on the clay surface, T. Fujimura, Y. Misaki, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Clay Science*, **2012**, *16*, 121-125.

材料設計化学研究室(春田研究室)

- 1) Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Gold/Manganese Oxides
A. Taketoshi, P. Concepción, H. García, A. Corma, M. Haruta
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2013**, *86*, 1412-1418.

環境調和化学研究室(央戸研究室)

- 1) Characterization of thermally stable Brønsted acid sites on alumina-supported niobium oxide after calcination at high temperatures
T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, *ChemPhysChem*, **2013**, *14*, 2560-2569. DOI: 10.1002/cphc.201300189
- 2) Effects of reaction temperature on the photocatalytic activity of photo-SCR of NO with NH₃ over a TiO₂ photocatalyst
A. Yamamoto, Y. Mizuno, K. Teramura, T. Shishido and T. Tanaka, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 1771-1775. DOI: 10.1039/c3cy00022b. [Hot Article]
- 3) BEA zeolite modified with iron as effective catalyst for N₂O decomposition and selective reduction of NO with ammonia
P. Boron, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Latka, T. Shishido, J.M. Krafft and S. Dzwigaj, *Appl. Catal. B-Environ.*, **2013**,

- 138, 434-445. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.03.022.
- 4) Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods
T. Kitano, S. Okazaki, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2013, 371, 21-28. DOI: 10.1021/jp310501h.
 - 5) Reaction Mechanism of Selective Photooxidation of Amines over Niobium Oxide: Visible-Light-Induced Electron Transfer between Adsorbed Amine and Nb₂O₅
S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura, and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(1), 442-450. DOI: 10.1021/jp310501h.
 - 6) Study of formation process of metal nanoparticles on metal oxides by in-situ XAFS technique
T. Shishido, H. Nasu, L. Deng, K. Teramura, and T. Tanaka, *Journal of Physics Conference Series*, 2013, 430, 012060 DOI: 10.1088/1742-6596/430/1/012060
 - 7) Ruthenium-Catalyzed Intermolecular Hydroacylation of Internal Alkynes: The Use of Ceria-Supported Catalyst Facilitates the Catalyst Recycling
H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 861-864. DOI:10.1002/chem.201203530.

環境調和・材料化学研究室(久保研究室)

- 1) S. Fujiwara, N. Takanashi, R. Nishiyabu and Y. Kubo, Boronate microparticle-supported nano-palladium and nano-gold catalysts for chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde in environmentally preferable solvent, *Green. Chem.*, **2014**, 16, 3230–3236.
- 2) S. Ozawa, R. Nishiyabu, and Y. Kubo, Nanospherical aggregation of isothiuronium-terminated amphiphilic polythiophene: Preparation and vapor-phase detection of volatile organic compounds, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2014**, 14, 6624–6631.
- 3) Y. Kubo, D. Eguchi, A. Matsumoto, R. Nishiyabu, H. Yakushiji, K. Shigaki and M. Kaneko, Boron-dibenzopyrromethene-based organic dyes for application in dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 5204–5211.
- 4) K. Otsuka, T. Kondo, R. Nishiyabu, and Y. Kubo, Solvent-manipulated guest binding and signaling of a fluorescent resorcin[4]arene cavitand with 1,3,2-benzodiazaboryl D- π -A conjugation flaps, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 7782–5787.
- 5) R. Nishiyabu, Y. Sugino, Y. Kubo, White-light emitting boronate microparticles for potential use as reusable bright chemosensors in water, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9869–9871.
- 6) Y. Liu, T. Minami, R. Nishiyabu, Z. Wang, and P. Anzenbacher, Sensing of carboxylate drugs in urine by a supramolecular sensor array, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 7705–7712.
- 7) P. Anzenbacher, Jr., Y. Liu, M. A. Palacios, T. Minami, Z. Wang, and R. Nishiyabu, Leveraging material properties in fluorescence anion sensor arrays: A general approach, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 8497–8506.
- 8) S. D. Bull, M. G. Davidson, J. M. H. van den Elsen, J. S. Fossey, A. T. A. Jenkins, Y.-B. Jiang, Y. Kubo, F. Marken, K. Sakurai, J. Zhao, and T. D. James, Exploiting the reversible covalent bonding of boronic acids: recognition, sensing, and assembly, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 312–326.
- 9) T. Minami, N. A. Esipenko, B. Zhang, M. E. Kozelkova, L. Isaacs, R. Nishiyabu, Y. Kubo, and P. Anzenbacher, Jr., Supramolecular sensor for cancer-associated nitrosamines, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20021–20024.
- 10) Y. Matsushima, R. Nishiyabu, N. Takanashi, M. Haruta, H. Kimura, and Y. Kubo, Boronate self-assemblies with embedded Au nanoparticles; preparation, characterization and their catalytic activities for the reduction of nitroaromatic compounds, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 24124–24131.
- 11) R. Nishiyabu, H. Kobayashi, and Y. Kubo, Dansyl-containing boronate hydrogel films as fluorescent chemosensor of copper ions in water, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 6555–6561.

先端物質デザイン(瀬高研究室)

- 1) W. Setaka, K. Yamaguchi, A Molecular Balloon: Expansion of a Molecular Gyrotop Cage Due to Rotation of the Phenylene Rotor, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 12458-1246 (2012).
- 2) W. Setaka, K. Yamaguchi, Thermal modulation of birefringence observed in a crystalline molecular gyrotop, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 9271-9275 (2012).
- 3) A. B. Marahatta, M. Kanno, K. Hoki, W. Setaka, S. Irle, H. Kono, Theoretical investigation of the structures and dynamics of crystalline molecular gyroscopes, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 24845-24854 (2012).
- 4) W. Setaka, K. Yamaguchi, Order-Disorder Transition of Dipolar Rotor in a Crystalline Molecular Gyrotop and Its Optical Change, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14560-14563 (2013).
- 5) W. Setaka, A. Koyama, K. Yamaguchi, Cage Size Effects on the Rotation of Molecular Gyrotops with 1,4-Naphthalenediyl Rotor in Solution, *Org. Lett.*, **15**, 5092-5095 (2013).

- 6) W. Setaka, S. Ohmizu, M. Kira, Kinetic stabilization against oxidation reaction induced by a silaalkane cage in thiophene-bridged molecular gyroscope, *Chem. Commun.*, **50**, 1098-1110 (2014).
- 7) W. Setaka, S. Higa, K. Yamaguchi, Ring-closing metathesis for the synthesis of a molecular gyrotop, *Org. Biomol. Chem.*, **12**, 3354-3357 (2014).

地理環境コース

地形・地質学研究室

(研究論文)

- 1) Hayashizaki, R. and Shirai, M. 2012. Report on the tsunami deposits caused by The 2011 off the Pacific coast of Tohoku Earthquake in the Soma region, Fukushima Prefecture, northeast Japan. *Geographical Reports of Tokyo Metropolitan University* 47: 1-10.
 - 2) Shirai, M. and Hayashizaki, R. 2013. Transport process of sand grains from fluvial to deep marine regions estimated by luminescence of feldspar: example from the Kumano area, central Japan. *Island Arc*, **22**, 242-257.
- (学会発表)
- 1) 白井正明・伊藤拓馬・丹羽雄一・大村亜希子・若林 徹 2011. 東海沖遠州トラフ表層堆積物中のタービダイトの形成年代. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会予稿集: HGC036-05 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
 - 2) 大村亜希子・白井正明・芦寿一郎 2011. 有機物分析による深海底堆積物の堆積プロセスの検討, 熊野トラフの例. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会予稿集: HGC036-P02 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
 - 3) 白井正明・伊藤拓馬・大村亜希子 2012. 遠州トラフ表層堆積物の過去約 100 年間の堆積速度. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会予稿集: HGC036-05 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
 - 4) 白井正明・伊藤拓馬・大村亜希子 2012. 熊野トラフ表層堆積物より見出された過去約 100 年間の堆積速度変化. 日本堆積学会 2012 年札幌大会講演要旨集: 46, 6 月, 札幌.
 - 5) 白井正明・林崎 涼・宇津川 喬子・向山 康利貴・村岸 純 2012. 仙台空港周辺の見出された東北地方太平洋沖地震津波により形成されたと考えられる堆積物. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会予稿集: MIS25-P01 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
 - 6) 林崎 涼・白井正明・村岸 純 2012. 福島県新地町釣師浜の後浜で確認された東北地方太平洋沖地震津波により形成されたと考えられる堆積物. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会予稿集: MIS25-P02 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
 - 7) Hayashizaki, R. and Shirai, M. 2012. Tsunami deposits caused by the March 2011 Tohoku-oki Tsunami in the Soma region, Fukushima Prefecture, northeast Japan. *Proceedings of AGU Fall Meeting 2012*: NH43B-1640, December, San Francisco.
 - 8) 白井正明・大村亜希子・伊藤拓馬・丹羽雄一 2013. 熊野トラフ西部の半遠洋性堆積物表層部における過去約 100 年間の堆積速度. 日本第四紀学会講演要旨集 43: 8-9, 8 月, 弘前.
 - 9) 林崎 涼・白井正明 2013. アルカリ長石粒子の OSL 年代測定法を用いた津波堆積物の運搬・堆積過程の推定. 日本第四紀学会講演要旨集 43: 112-113, 8 月, 弘前.
 - 10) 白井正明・大村亜希子・林崎 涼・宇津川喬子・丹羽雄一 2014. 日本海信濃川・阿賀野川沖堆積物表層コアに見られる, 20 世紀後半の堆積速度変化. 日本堆積学会 2014 年山口大会講演要旨集: 32-33, 3 月, 山口.
 - 11) 林崎 涼・白井正明 2014. post-IR IRSL 法を用いた東北地方太平洋沖地震津波堆積物の露光状態の推定. 第 30 回 ESR 応用計測研究会講演要旨集: 37, 2 月, 大阪.

人間健康科学研究科

ヘルスプロモーションサイエンス学域

運動分子生物学研究室

- 1) Furuichi Y, Goto-Inoue N, Manabe Y, Setou M, Masuda K, Fujii NL. Imaging mass spectrometry reveals fiber-specific distribution of acetylcarnitine and contraction-induced carnitine dynamics in rat skeletal muscles. *Biochim.Biophys.Acta.*, 2014 *in press*
- 2) Miyatake S, Manabe Y, Inagaki A, Furuichi Y, Takagi M, Taoka M, Isobe T, Hirota K, Fujii NL. Macrophage migration inhibitory factor diminishes muscle glucose transport induced by insulin and AICAR in a muscle type-dependent manner. *Biochem.Biophys.Res.Commun.*, **444**, 496-501, 2014
- 3) Manabe Y, Gollisch KSC, Holton L, Kim Y, Brandauer J, Fujii NL, Hirshman MF, Goodyear LJ. Exercise training-induced adaptations associated with increases in skeletal muscle glycogen content. *FEBS J.*, **280**(3):916-926, 2013
- 4) Tsuchiya M*, Manabe Y* (*contributed equally), Yamada K, Furuichi Y, Hosaka M, Fujii NL. Chronic exercise

- enhances insulin secretion ability of pancreatic islets without change in insulin content in non-diabetic rats. *Biochem.Biophys.Res.Commun.*, 430(2):676-682, 2013
- 5) Goto-Inoue N, Yamada K, Inagaki A, Furuichi Y, Ogino S, Manabe Y, Setou M, Fujii NL. Lipidomics analysis revealed the phospholipid compositional changes in muscle by chronic exercise and high-fat diet. *Sci.Rep.*, 3, 3267, 2013
 - 6) Tanaka A, Woltjen K, Miyake K, Hotta A, Ikeya M, Yamamoto T, Nishino T, Shoji E, Sehara-Fujisawa A, Manabe Y, Fujii N, Hanaoka K, Era T, Yamashita S, Isobe K, Kimura E, Sakurai H. Efficient and reproducible myogenic differentiation from human iPS cells: prospects for modeling Miyoshi Myopathy in vitro. *PLoS One*,8, e61540, 2013
 - 7) Suzuki T, Shimoda M, Ito K, Hanai S, Aizawa H, Kato T, Kawasaki K, Yamaguchi T, Ryoo HD, Goto-Inoue N, Setou M, Tsuji S, Ishida N. Expression of human Gaucher disease gene GBA generates neurodevelopmental defects and ER stress in *Drosophila* eye. *PLoS One*, 8, e69147, 2013
 - 8) Nakajima K, Terao M, Takaishi M, Kataoka S, Goto-Inoue N, Setou M, Horie K, Sakamoto F, Ito M, Azukizawa H, Kitaba S, Murota H, Itami S, Katayama I, Takeda J, Sano S. Barrier abnormality due to ceramide deficiency leads to psoriasiform inflammation in a mouse model. *J.Invest.Dermatol.*, 133, 2555-65, 2013
 - 9) Morita Y, Sakaguchi T, Ikegami K, Goto-Inoue N, Hayasaka T, Hang VT, Tanaka H, Harada T, Shibasaki Y, Suzuki A, Fukumoto K, Inaba K, Murakami M, Setou M, Konno H. Lysophosphatidylcholine acyltransferase 1 altered phospholipid composition and regulated hepatoma progression. *J.Hepatol.*, 59, 292-99, 2013
 - 10) Manabe Y, Miyatake S, Takagi M, Nakamura M, Okeda A, Nakano T, Hirshman MF, Goodyear LJ, Fujii NL. Characterization of an Acute Muscle Contraction Model using Cultured C2C12 Myotubes. *PLoS ONE*,7(12):e52592, 2012
 - 11) Goto-Inoue N, Hayasaka T, Zaima N, Nakajima K, Holleran WM, Sano S, Uchida Y, Setou M. Imaging mass spectrometry visualizes ceramides and the pathogenesis of Dorfman-Chanarin syndrome due to ceramide metabolic abnormality in the skin. *PLoS ONE*. 7(11):e49519, 2012
 - 12) Goto-Inoue N, Manabe Y, Miyatake S, Ogino S, Morishita A, Hayasaka T, Masaki N, Setou M, Fujii NL. Visualization of dynamic change in contraction-induced lipid composition in mouse skeletal muscle by matrix-assisted laser desorption/ionization imaging mass spectrometry. *Anal.Bioanal.Chem.*, 403(7):1863-1867, 2012
 - 13) Goto-Inoue N, Hayasaka T, Zaima N and Setou M Imaging mass spectrometry reveals changes of metabolites distribution in mouse testis during testicular maturation. *Surface and Interface Analysis*. 44, 749-754, 2012.
 - 14) Henstridge DC, Bruce CR, Pang CP, Lancaster GI, Allen TL, Estevez E, Gardner T, Weir JM, Meikle PJ, Lam KS, Xu A, Fujii N, Goodyear LJ, Febbraio MA. Skeletal muscle-specific overproduction of constitutively activated c-Jun N-terminal kinase (JNK) induces insulin resistance in mice. *Diabetologia*. 55(10):2769-2778. 2012