

兵庫県立大学理学部

# 低温センターだより

第 15 号




2023 年 3 月

# 目次

1. あいさつ (巻頭言)	
低温センター長 住山 昭彦 . . . . .	3
2. 研究ノート	
3-1 核磁気共鳴研究の新展開を目指して . . . . .	5
水戸 毅	
中井 祐介	
3-2 細胞周期におけるゲノム維持機構の解明 . . . . .	11
西谷 秀男	
塩見 泰史	
林 晃世	
3. 寒剤を用いた研究業績 . . . . .	21
3-1 電子物性学 . . . . .	22
3-2 電磁物性学 . . . . .	24
3-3 量子物性学 . . . . .	26
3-4 光物性学 . . . . .	28
3-5 機能性物質学Ⅱ . . . . .	30
3-6 構造物性学 . . . . .	33
3-7 物質反応論Ⅱ . . . . .	38
4. 地域への貢献 . . . . .	40

5. 学外との連携	40
6. 寒剤利用状況	41
7. 令和3年, 令和4年に行なった点検修理	42
8. 低温センター関係行事	44
9. テクノから	46
10. 編集後記	47

	あいさつ（巻頭言）	
	氏名	住山 昭彦
	所属	理学研究科

低温センターのセンター長としての務めも最終年度を迎えましたが、この間、教員・学生の皆様のご協力、並びに大学本部・キャンパス事務職員の皆様のご支援により、業務を大過なく遂行できましたことを、この場をお借りしてお礼申し上げます。本センターだよりも 15 号を数えますが、ユーザーの先生方の研究のご紹介の他、センターの活動内容、寒剤利用研究室の研究成果等を紹介しておりますので、様々な分野の研究を下支えしている低温センターの現況をご理解頂くためにも、どうか御一読をお願い致します。

さて、昨年の低温センターだよりでは、液化機の更新という嬉しい話題をお伝えしましたが、本年度は一転して、ヘリウム危機という困難な状況をお伝えすることになりました。前回センター長を務めておりました期間にも、平成 24 年、平成 25 年にヘリウムの供給不足が社会問題となったことがありましたが、その折は幸いヘリウムガスを安定して購入できたため、滞りなく液体ヘリウムの供給を行い、学外から液体ヘリウムが購入できずお困りでした工学部の研究室に、緊急避難的に供給することも可能でした。しかしながら、今回はヘリウムガスを前年比 80%程度しか購入できず、一方で価格は一年間で 2.2 倍になるという極めて厳しい状況に直面しました。そのため、ヘビーユーザーの研究室を中心に使用量の節約をお願いすることになり、研究にも支障をきたす事態となっております。今回のヘリウム供給の減少については、生産プラントの停止、コロナ下での海上輸送の混乱等、様々な原因が挙げられており、当分の間供給量の回復は望めない状況となっております。当センターのヘリウム回収率は約 95%と全国的に見ても誇れる数字であると思われませんが、さらなる回収率の向上に向けて、ユーザーの皆様には御協力をお願いしたいと存じます。

冒頭より暗い話題となってしまいましたが、令和 2 年に始まったコロナ危機については、ようやく平常の生活に戻る方向になっております。大学においても、教育・研究の両面でコロナ前の状態に戻されつつありますが、これほど大きな変化が数年に渡って続きますと、恐らく元に戻るというよりは、新たな時代が始まるのではないかと感じております。ただ、どのような未来が訪れるのかについては、予測は得てして外れるものである、というのが私のこれまでの経験です。

かつて、私が研究しております超伝導の世界でも、1987年に液体窒素温度以上で超伝導になる高温超伝導体が発見され、冷却に高価な液体ヘリウムを必要としないということで、超伝導が拓く明るい未来が期待されたことがありました。下の絵は、高温超伝導体の発見直後で、奇しくも本低温センターがヘリウムの液化業務を開始した1991年に、金沢で開催された国際会議において、同時に発行された記念切手の表紙に印刷されていた、超伝導未来都市の予想図です。どこに超伝導が使われているか調べてみるとおもしろいのですが、リニアモーターカーを始めとして、このような未来が訪れるのは、まだまだ先のようにです。今のところ、超伝導の応用については液体ヘリウムを使用するものが殆どですし、教育・研究面では、液体窒素温度で容易に行えるようになった超伝導の実験が入口となって、より低温で研究を行う要求が高まり、むしろ液体ヘリウムを利用する人口が増えて現在に至っていると思います。

冒頭に述べましたように、当分の間ヘリウムの入手が困難な状況が続きそうですが、引き続き様々な研究分野の方々が、本センターの寒剤(液体窒素、液体ヘリウム)を利用して世界をリードする研究成果を収められますように、センターのスタッフ一同尽力する所存でございます。今後も、センターの円滑な運営に向けて、皆様のご協力をよろしくお願い致します。



酸化物高温超伝導体の結晶構造を配した記念切手とその表紙。1991年は、カマリン・オンネスが超伝導を発見して80年目に当たった。

## 核磁気共鳴研究の新展開を目指して

### 1. はじめに

播磨理学キャンパスの開設とほぼ同時期に設置された低温センターは、独自性の強い教育・研究という観点から理学部・理学研究科に多くの貢献をしてきた。電磁物性学講座では、低温センターを有効利用すべく、センターから供給される液体窒素、液体ヘリウムを使って低温物性実験研究、超伝導マグネット用いた実験研究を行っている。特に、電子の微視的情報を与える核磁気共鳴 (NMR) と核四重極共鳴 (NQR) 測定を用いた研究を進めているが、近年では新たな研究領域への挑戦を続けている。具体的には、測定領域としては超高压 (>3 GPa)、強磁場 (>20 T)、極低周波数帯 (<1 MHz)、研究対象としてはこれまで不得手としてきた半導体やナノ粒子、また解析にはバンド計算やベイズ推論の理論手法の導入、といった拡大である。以下、最近の研究成果を紹介する。

### 2. SmS の高压下磁気秩序構造の解明 [1,2]

元素が示す磁性は、その元素の価数に依存する。具体的な例として、ランタノイド元素 Ce、Sm、Yb では 3 価状態では磁性を有するが、Ce では 4 価、Sm と Yb では 2 価状態で非磁性である。これらの元素を含む化合物の特性は、価数揺動という価数が時間的に揺らぐ状態をとることで、その起源は、磁性を担う局在 4f 電子バンドと伝導電子バンドとの混成にある。

本研究の対象物質である SmS は、この価数揺動状態が顕著（つまり、価数の平均値が 2.6~2.8 価で、局在磁性を示す 3 価から離れている）にもかかわらず磁気秩序転移を示すことから、非局在と局在の二重性が現れるランタノイド化合物として、類似の性質を示す SmB<sub>6</sub> などと共に注目される物質である。しかし、これらの物質の微視的な研究はあまり進んでおらず、両者の磁気秩序状態の詳細は、その発見[3, 4]の後、15 年以上が経っても明らかになっていなかった。その原因は、上記の価数揺動性と磁気秩序が高压下 (SmS の場合は約 2 GPa) で生じること、また、磁気秩序構造の同定に有力な中性子回折や核磁気共鳴 (NMR) 測定をこれらの物質で行うのは容易ではないという事情による。

私達は、SmS について NMR 測定を実施する上での難点（つまり、実際に NMR 測定を行う S 元素は、NMR 観測が可能な同位体 <sup>33</sup>S の自然存在比が 0.75 %しかない）を克服するため、<sup>33</sup>S 濃縮を施した多結晶試料を準備し、この物質で世界初となる <sup>33</sup>S-NMR 測定を実現した[5]。また、同時に従来型のピストンシリンダー型の

圧力発生容器（圧力セル）を上回る高圧力発生が可能な対向アンビル型のセルを用いて、現在は 4.2 GPa までの高圧下測定を行っている。これらの測定によって得られた結果[1,2]のうち、2 点を以下に抜粋する。

- I. 磁気秩序相は約 2 GPa を境とし、それ以上の圧力かつおよそ 15 K 以下で発生する。その臨界圧力近傍で、もし局在モーメントが存在するならば、帯磁率と同様にナイトシフトにもキュリー則成分が観測されるはずであるが、その兆候は全く観測されなかった。
- II. 磁気秩序相では、物質中に自発内部磁場が発生するが、S サイトには局所内部磁場が発生しないことが NMR スペクトル測定から分かった。一般的に、立方晶 NaCl 構造の希土類モノカルコゲン化合物では単純な I 型と II 型の反強磁性秩序（図 1 参照）が現れやすいが、上記の実験事実を満たす磁気構造は II 型であり、これが SmS の磁気秩序構造と考えられる。

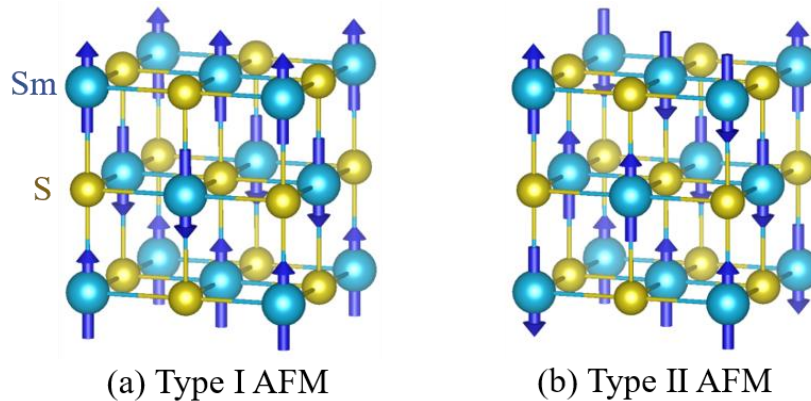


図 1 希土類モノカルコゲン化合物に現れる反強磁性（AFM）秩序構造[1]。

今後は、一見局在性を持ちそうにない SmS において磁気秩序が現れる機構の解明に加えて、この物質は SmB<sub>6</sub> と同様、近藤トポロジカル絶縁体の候補物質であり、その特性を明らかにすることが重要である。

- [1] Yoshida *et al.*, Phys. Rev. B **103**, 155153 (2021).
- [2] Mito and Yoshida, 高圧力の科学と技術 **32**, 3 (2022).
- [3] Barla *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 066401 (2004).
- [4] Barla *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 166401 (2005).
- [5] Koyama *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **592**, 012027 (2015).

### 3. 白金ナノ粒子の金属-非金属転移 [6]

「金属の大きさを小さくしていくと、いずれは金属性を失う」という予言は 60 年代よりなされてきた[7]。金属に対する自由電子モデルによると、フェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  と  $\varepsilon_F$  での状態密度  $D(\varepsilon_F)$  は、電子の総数を  $N$  として、 $\varepsilon_F = (\hbar^2/2m_e)(3\pi^2n)^{2/3}$  ( $m_e$  は電子の質量、 $n = N/V$  は電子密度)、 $D(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F$  で与えられる。このとき、電子のエネルギー準位の平均間隔  $\delta$  は  $\{D(\varepsilon_F)\}^{-1}$  で見積もられるから、 $\delta = 2\varepsilon_F/3N$  である。従って、粒子サイズを小さくすると、 $n$  で決まる  $\varepsilon_F$  はさほど変化しないのに対し、 $N$  の変化は膨大であるから、離散的なエネルギー準位が顕在化する。この「量子サイズ効果」は、ナノサイズ領域で観測されると期待され、文献[7]の報告以来、様々な研究がなされてきたが、意外にも量子サイズ効果の明瞭な観測と機構の詳細は明らかになっていない。その原因は、均質なナノ粒子を作製することの難しさと、その金属性を調べる観測技術が十分ではなかったことによると思われる。

近年、化学法によるナノ粒子生成技術が進歩し、特に金属ナノ粒子表面を保護剤分子でコーティング制御する手法により、均質で安定した試料を比較的多く生成することが可能になった。また、非接触的手法によって  $D(\varepsilon_F)$  に直接関係する測定量が得られる NMR 測定は、近年では長時間測定も可能になり、これまでは難しかった測定領域（具体的には、半導体・非金属や信号強度が微弱な試料）をカバーできるようになってきた。本研究では、チオールを保護剤とした 3 種類の Pt ナノ粒子（平均粒径: 2.1、2.5、2.8 nm）について  $^{195}\text{Pt}$ -NMR 測定を行い、NMR 測定では初めて明確な金属-非金属転移が観測された。代表的な結果を以下に示す。図 2 は、3 種類の平均粒径を持つ Pt ナノ粒子について測定した  $1/T_1T$  ( $1/T_1$  は核スピン-格子緩和率) の温度依存性である。 $1/T_1T$  は  $D(\varepsilon_F)^2$  に比例する量として知られ、金属-非金属転移を調べるには打ってつけの測定量である。バルク Pt (黒点線) のように温度に対してほぼ一定値を示すのが金属特有の振舞いであり、2.8 nm 試料では  $D(\varepsilon_F)$  がバルクの約 50% 程度に減少するが、金属的な振る舞いは維持されている。しかし、2.1 nm 試料は粒径が 2.8 nm の 3/4 になっただけで、100 K 以下の  $D(\varepsilon_F)$  が 3 桁近く減少し、劇的な非金属化が観測されたことは驚きである。また、 $1/T_1T$  は 150 K 以上で急激な上昇を示すことが分かり、これは単一のエネルギーギャップモデルで再現されることから (図中実線)、エネルギー準位の離散化が顕在化したと考えられる。

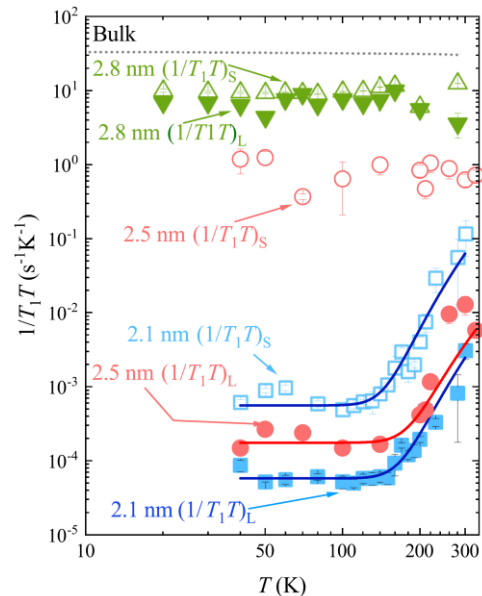


図 2 Pt ナノ粒子 (3 種の平均粒径) における  $1/T_1T$  の温度依存性。  $T_1$  に分布があり、各試料で短い成分  $s$  と長い成分  $L$  (をプロットしている [6])。



ナノ粒子の性質は、少なからず保護剤の影響を受けると考えられ、今後は、チオール以外で保護剤制御された Pt ナノ粒子との比較が有効であろう。本研究は、八尾浩史氏（現三重大学工学研究科教授、元本学機能性物質学 I 所属）、細胞構造学の宮澤教授、西野助教との共同研究である。

[6] Fujii, Nakai *et al.*, Phys. Rev. B **103**, 155153 (2021).

[7] Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1962).

#### 4. CeB<sub>6</sub>における新たな電子状態 [8]

多くの固体物性を担う電子がどのような相を形成するかは、電子の持つ自由度に依る。電子は、スピン・価数・軌道の自由度を有するが、そのうち軌道の揺らぎや秩序の観測は一般的に他に比べて難しい。Ce が  $4f^1$  電子配置を有する CeB<sub>6</sub> は、この軌道の自由度に起因した電気四極子秩序と呼ばれる相を示す代表的な物質である。その秩序構造は、主として磁場中での実験結果[9,10]をもとに理論的な考察[11]がなされ、 $O_{xy}$  型の反強的な構造（図 3 参照）であるとほぼ確定されている。これによると、秩序温度  $T_Q = 3.3$  K 以上では結晶学的には全て等価だった B サイトが、 $T_Q$  以下では非等価な B<sub>I</sub>、B<sub>II</sub>、B<sub>III</sub> に分裂する。しかし、この結晶変位は放射光設備を用いた高精度 X 線回折測定でも観測できていない。

私達が目指したのは、この対称性変化を <sup>11</sup>B 核の NQR 測定で検出することである。NQR は、観測核の電荷とその周囲の電荷とのクーロン相互作用に基づく共鳴現象であり、 $4f$  電子の電荷分布が変化すれば、周囲に配する原子の核との相互作用（正確には核四重極相互作用）に変化が生じて、CeB<sub>6</sub> の四極子秩序相では B<sub>I</sub>~B<sub>III</sub> に対応する 3 つの <sup>11</sup>B-NQR 信号が観測されると期待される。ただ、この共鳴周波数は通常の NQR 測定より 1 桁以上低く、おそらくこの難しい測定に挑戦した研究グループは私達以外にはいないのではなかろうか。私達は、7 年の歳月をかけてその観測に成功し、NQR スペクトルが  $T_Q$  以下で明瞭なシフトを示すも、全く分裂の兆しを示さないことを明らかにした。この結果は、長年に渡る研究の末に  $O_{xy}$  型の反強四極子構造と信じられてきた CeB<sub>6</sub> の四極子相が、ゼロ磁場下では異なる可能性を示唆している。

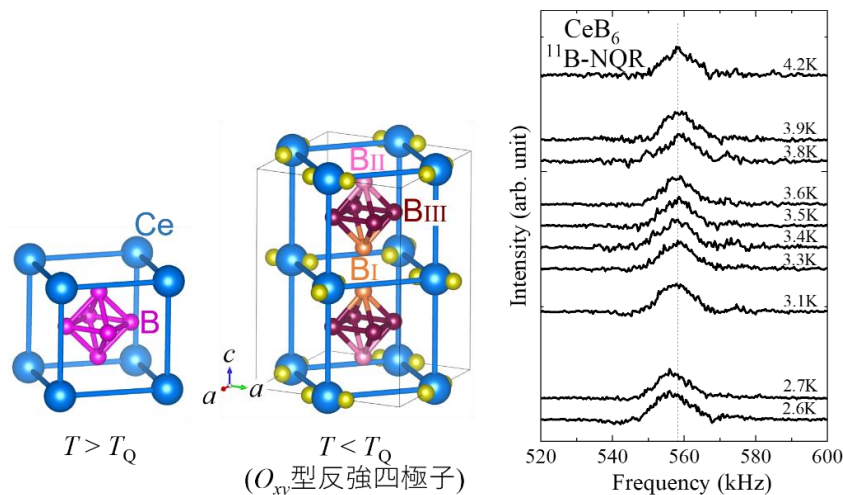


図 3 CeB<sub>6</sub> の  $T > T_Q$ 、 $T < T_Q$  での構造と <sup>11</sup>B-NQR スペクトルの温度依存性[8]。

文献[8]では、実験結果を説明する 2 つの新たな秩序状態の可能性について議論している。今後は、多角的な視野を持つ研究が必要であり、まずゼロ磁場近傍での極低磁場下における NMR 測定を行っていく計画である。

[8] Mito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 034702 (2023).

[9] Effantin *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 145 (1985).

[10] Takigawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 728 (1983).

[11] Shiina *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 941 (1998).

## 5. 黒リンにおけるディラックフェルミオン特性 [12,13]

質量ゼロのディラックフェルミオン (DF) に関する研究は、これまでの固体物理学に相対論効果を取り入れることで新しい電子物性の可能性を切り開くものである。ディラックコーンと呼ばれる、波数に対して線形なエネルギー分散を形成して生成される DF の存在が初めて議論されたのは、2 次元電子構造を持つグラフェンであるが[14]、最近では 3 次元 DF 物質の特性を持つ物質が発見され、黒リンはその有力候補の一つである。黒リンは、グラフェンのような 2 次元層が波打つように折りたたまれ、それらが積層した構造を持ち、常圧下では半導体である。1.2-1.5 GPa の圧力印加で半導体ギャップが閉じて半金属相に転移し、DF が出現すると複数のバンド理論計算によって指摘されてきた。しかし、線形分散の観測に有力な角度分解光電子分光測定を高圧下実施することは難しく、その決定的な実験的証拠は得られていなかった。

本研究では、高圧下測定が可能で、かつ $D(\mathcal{E}_F)$ に関する情報が得られる NMR 測定によって、黒リンの DF 特性を調べることが目的である。そのためには、現実の黒リンに近いバンド構造を基にした解析が必要で、本研究では積極的にバンド構造計算を導入した。その代表的な結果として、 $D(\mathcal{E}_F)$ を反映する $1/T_1T$ の磁場依存性を示す。図 4 は、4.2 K で測定された結果であるが、10 T 以上で $1/T_1T$ が増大することを見出した。最大磁場 24 T では低磁場下での値の 20 倍を超えるが、このような $1/T_1T$ 、つまり $D(\mathcal{E}_F)$ の磁場による増強は、私達が知る限り他の物質系を含めて例がない。しかし、この磁場 $B$ 依存性 ( $\sim B^2$ ) は、3 次元 DF 系で現れるゼロモードランダウ準位モデルで良く説明されることが分かった。つまり、本結果は、黒リンは圧力下半金属状態で DF を有するだけでなく、それが 3 次元の特性を持つことを示す有力な結果である。

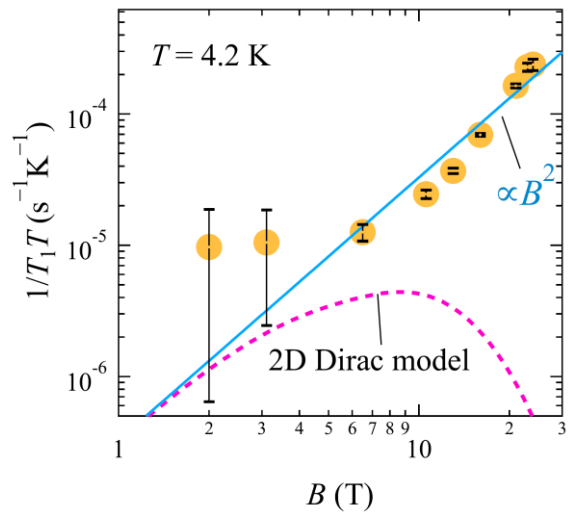


図 4 多結晶黒リン試料の高圧下 1.63 GPa、4.2 K で測定した $1/T_1T$ の磁場依存性。青実線、赤点線はそれぞれ 3 次元、2 次元 DF モデルに基づく計算[13]。

今後は、黒リンで現れるの DF の異方性について調べるため、単結晶試料を用いた測定を行う。本研究は、長谷川泰正氏（元応用数学講座）、赤浜裕一氏（元極限状態物性学講座）との共同研究である。

[12] Fujii, Nakai *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 161408(R) (2020).

[13] Fujii, Nakai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **130**, 076401 (2023).

[14] Novoselov *et al.*, Nature **438**, 197 (2005).

## 6. おわりに

2~5 に記述した成果は多岐に渡るが、これまで不明であった電子状態、或いは新たに見出された新規電子状態の根幹にかかわるもので、全て液体ヘリウムの供給無くしては得られなかったものである。昨今の NMR・NQR 測定は技術的に難化し、測定の長時間化も著しい。今後は、さらに寒剤使用の効率性を高め、本学ならではの研究成果に結び付けたい。

## 細胞周期におけるゲノム維持機構の解明

### 1. はじめに：ほ乳動物細胞を用いた研究と液体窒素

私たちは、細胞周期の制御機構の研究を行っています。古くから大腸菌や酵母細胞を用いて研究が行われてきていますが、当研究室では培養細胞を用いています。ヒト細胞が主ですが、マウス、ハムスターなどのほ乳動物細胞をはじめ昆虫の細胞など実験目的に応じて色々と使用しています。さらにヒト由来の細胞も使用目的・研究目的に応じて多種存在し、さらにまた、研究を進める過程で特定の遺伝子を導入して作製した細胞が何百株と出来上がってきます。これらの細胞を全て日々培養しているのではなく実験に使っている細胞のみ培養しています。使用していない細胞は必要となった時に使用できるように、液体窒素中で保存しています。通常 10% DMSO 入りの培地にて凍結保存します。-80°C では、数ヶ月すると多くの細胞は死んでしまいます。そこで、長期の保存のため液体窒素中にて保存します。最近は色々な保存液が開発されて-80°C でも長期保存できるようになってはいますが、液体窒素中では半永久的に保存できます。10 年以上液体窒素中にて保存していた細胞も液体窒素から取り出すと、元気に増殖を開始します。

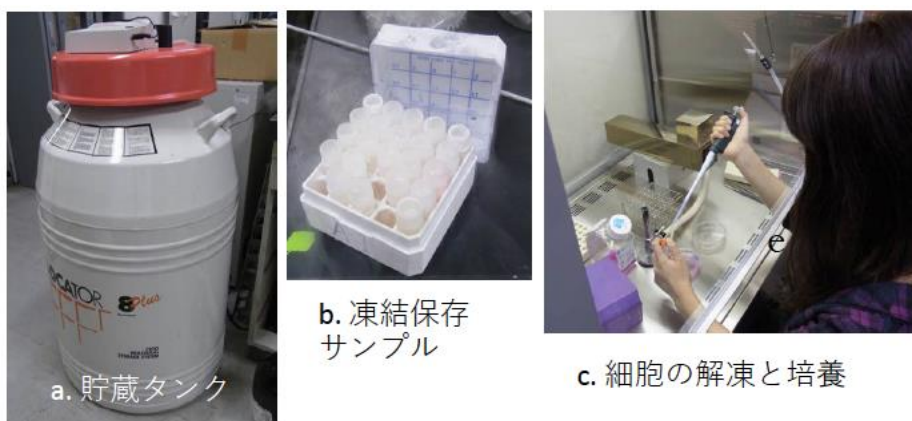


図 1. 細胞の凍結保存と解凍. (a, b)液体窒素の入った細胞保存用タンク(a)にてチューブに入れた細胞(b)を凍結保存する(“眠らせる”). (c)“眠らせていた”細胞を“起こす”際は、37°C のウォーターバスにてチューブを暖めて素早く解凍し、培養液の入ったシャーレに移し培養を開始します。

## 2. 研究概要

### 2.1. 細胞周期とは

細胞がその構成物質を倍加し分裂して増殖する過程を細胞周期と言います。この過程で特に大切なのは、母細胞が持つ遺伝情報（ゲノム情報）を正しく娘細胞に伝えることです。遺伝情報を担うのがDNA分子で、ヒストンタンパク質などと共にクロマチン（あるいは染色体という）を形成し核の中に存在します。細胞周期は、図2に示すように、DNA（染色体）を複製する時期（S期）と2個の娘細胞に分配し分裂する時期（M期）、さらにそれらの開始を整える複製準備期（G1期）と分裂準備期(G2期)からなります。G1期→S期→G2期→M期からなる1連の過

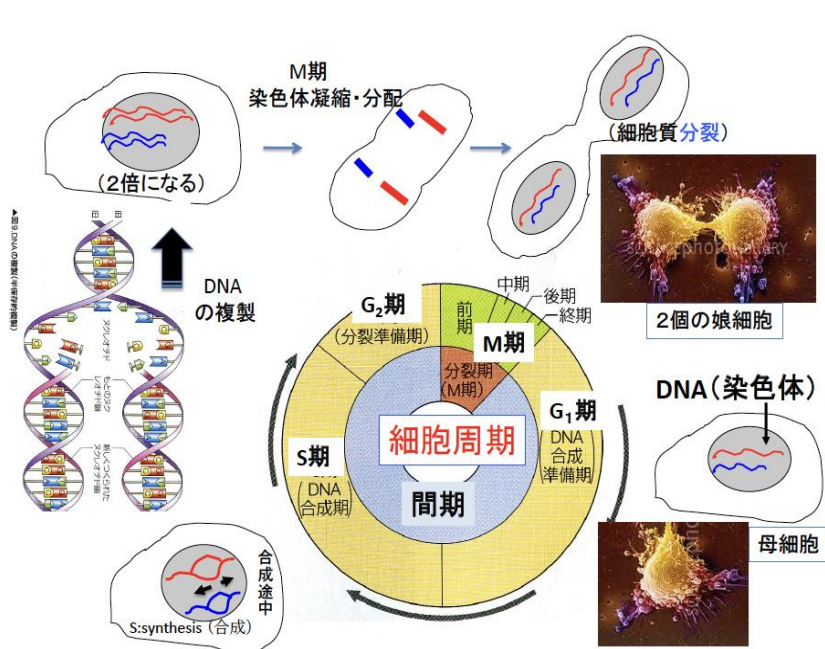


図2. 細胞周期（高校の教科書レベルの概略図）

程が細胞周期で、1サイクルが完了すると細胞は2個に増えます。単純に見えますが、遺伝情報の異常はがんなどの病気の原因になるため、それぞれの細胞は、正確にDNAを複製し、均等に娘細胞に分配して遺伝情報を維持するために、いくつもの制御システムを持っています。また、DNAを複製しクロマチンを形成する際には、クロマチンの構造や修飾パターン（エピジェネティックな情報と呼ばれる）も正確に維持するように制御されています。そして、栄養状態や紫外線などたえず内外の状況を判断して、正確に細胞周期を開始し進行するよう監視しています。

我々は、このような遺伝情報の維持継承の基本となる制御機構を主にヒト細胞を用いて研究しています。次の章で、これまでに行なってきた研究として、1) DNA複製において機能する多くの分子の働きを統制するPCNAの機能制御、2) 染色体の複製を“一回のみ”に制御する機構、および3) その機能の破綻による再複製について紹介します。

## 2.2.ゲノム情報維持のための必須因子、PCNA

真核生物の細胞増殖に伴うゲノム情報の維持では、DNAの複製を中心に修復や組換え、染色体の再構築や分配が細胞周期の進行に従って連係して機能しています。それぞれの反応には、それぞれの反応に特化した特異的因子が機能しますがその一方で、PCNA（細胞増殖核抗原）とRFC（複製因子C）複合体ファミリーから成る反応系が普遍的に機能していることが明らかになってきています。

ドーナツ状のリング構造を持つヒトPCNAは、S期でのDNA複製の開始に伴いその中央の穴にDNAを通す形で結合（ロード）し、DNA合成に働くポリメラーゼなど様々な機能因子のDNA集合と反応促進に必要なタンパク質です。そして、S期が終了した後のG2/M期までにはDNAから除去（アンロード）され染色体は娘細胞に分配されます（図3A）。ま

た、通常はPCNAがDNA結合していないG1期でも、損傷が起こるとPCNAがDNA結合して修復反応を促進するために機能します（図3B）。ただ、PCNA自体にDNAと結合する能力はなく、リングを一時的に開環してDNA結合を仲介するのがPCNAローダーとして機能するRFC複合体ファミリーのRFC1-RFCとCtf18-RFCで、除去を仲介するのがPCNAアンローダーとして機能するElg1-RFCであることが明らかになっています（Shiomi and Nishitani, 2017, 図3C）。

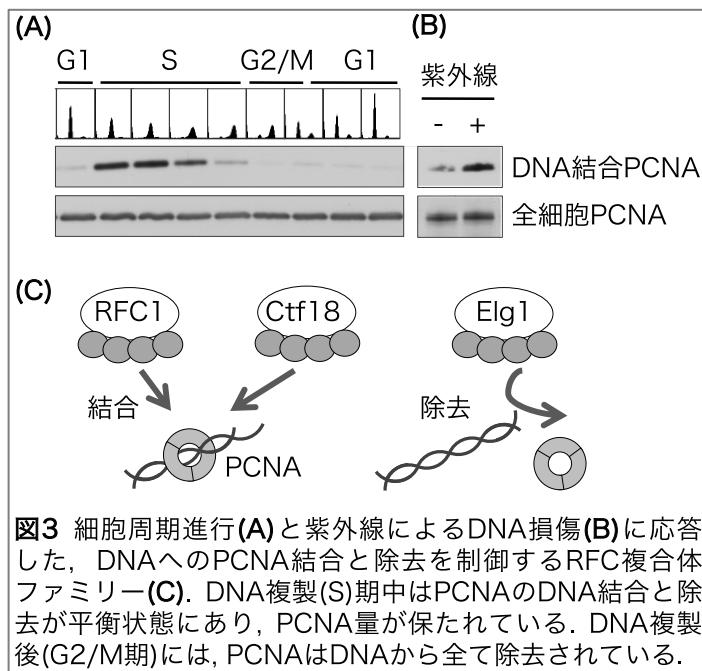


図3 細胞周期進行(A)と紫外線によるDNA損傷(B)に応答した、DNAへのPCNA結合と除去を制御するRFC複合体ファミリー(C). DNA複製(S)期中はPCNAのDNA結合と除去が平衡状態にあり、PCNA量が保たれている。DNA複製後(G2/M期)には、PCNAはDNAから全て除去されている。

先に述べたように、PCNA が DNA 結合することは細胞の生存にとって不可欠な反応ですが、DNA からの除去もまたゲノムの維持にとっては必須な反応であることが私たちの解析から分かってきました。Elg1-RFC 複合体中で PCNA アンローダーとしての



図4 正常細胞では細胞分裂期に特徴的なX字型の染色体が見られるが、Elg1を発現抑制するとX字の一部に損傷や断裂が見られる細胞の割合が増加する。

キーとなるサブユニット、Elg1 を RNAi で発現抑制したノックダウン(KD)細胞では、DNA 複製期で過剰に DNA 結合した PCNA や周期進行の遅延が見られ、また、クロマチン構成因子の DNA 結合量が変化し、これに関連して染色体構造に異常が生じる細胞の割合が増加したことから(図4)、PCNA のロードだけでなく積極的な除去もゲノム情報の維持に重要な役割を果たしていました (Shiomi and Nishitani, 2013)。

以上のような、Elg1-RFC による DNA からの PCNA 除去についての解析過程では、Elg1 の KD 細胞でも細胞分裂が起こる M 期へ進行すると PCNA は DNA から除去されていることがわかってきました。このことは、Elg1-RFC が唯一の除去因子ではないことを示しています(図5)。そこで、PCNA 除去の新規機構を探索、解析した結果、RFC 複合体ファミリーの関与しない新しい除去機構が明らかとなってきたので、現在、その解析を進めています。

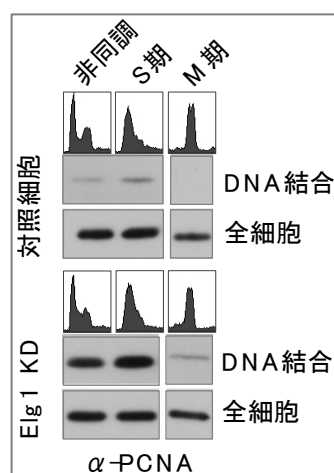
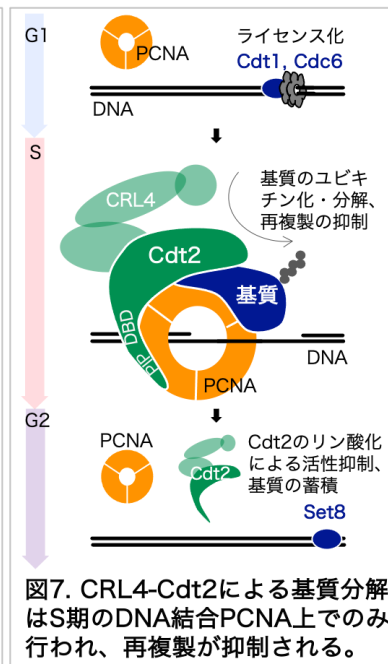
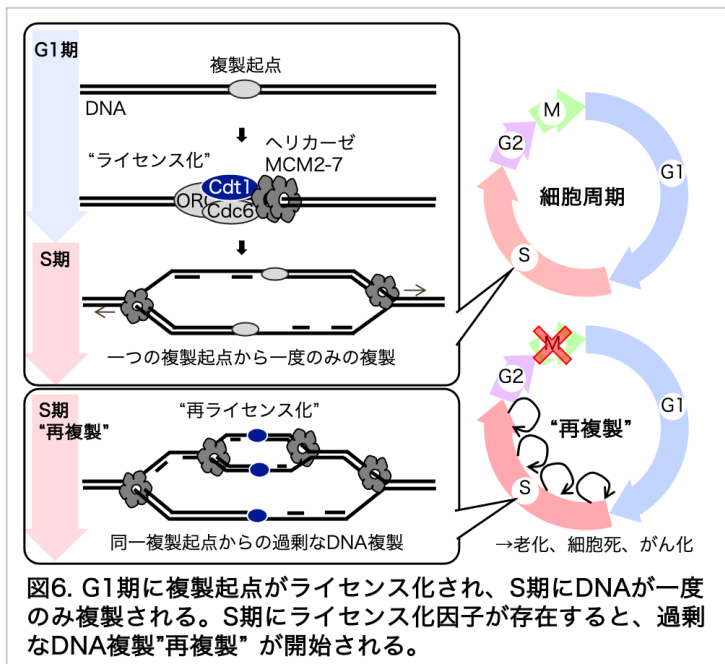


図5 Elg1の発現抑制細胞では、S期間にDNA結合したPCNA量が過剰になるが、M期では対照細胞と同様に除去されている。

このように、PCNA を DNA から除去して PCNA の機能を負に制御することが、細胞周期を通じたゲノム情報の維持に果たす役割を明らかにすることによって、将来的には医学的な応用も考えられます。例えば、がん治療のため医療的にがん細胞の DNA に損傷を起こしても、PCNA の正の機能で DNA 修復が促進されてがん細胞の増殖を亢進するとの報告がありますが(Tanoue et al, 2018, *J Invest Dermatol*)、本研究に基づいた PCNA を負に制御するケミカルツールなどの探索から、がん細胞を抑制する創薬などへの応用も期待し研究を展開していければと考えています。

### 2.3. S 期に複製を一回のみに制御する分子機構

S 期での DNA への PCNA の結合は、2.2 で述べた様に多数の複製因子が DNA 上へ集合して機能させるためだけでなく、特定のタンパク質の分解を S 期の DNA 上に限定するためにも働きます。Cdt1 や Cdc6 などの複製開始に関わるタンパク質は、G1 期ではライセンス化（複製起点への DNA ヘリカーゼの結合）に必要ですが、S 期に存在すると過剰な複製開始”再複製”を引き起こすため、除去されなければなりません（図6）。ユビキチンリガーゼ CRL4-Cdt2 は、Cdt1 のような S 期に存在すると有害なタンパク質を速やかに分解除去するために活性化されます。S 期には PCNA が DNA へと結合しますが、これを足場に、CRL4-Cdt2 とその基質（Cdt1 など）が集合します（図7）。基質は CRL4-Cdt2 によってユビキチン化された後、プロテアソームによって分解されます。そして、S 期終了後には PCNA が DNA 上から除去されるので、次の S 期までの間 CRL4-Cdt2 は不活性となり、複製開始関連タンパク質が蓄積して G1 期にライセンス化できるようになります。このように、PCNA の DNA 結合と連動することで、CRL4-Cdt2 の基質分解は S 期の DNA 上に限定されています。



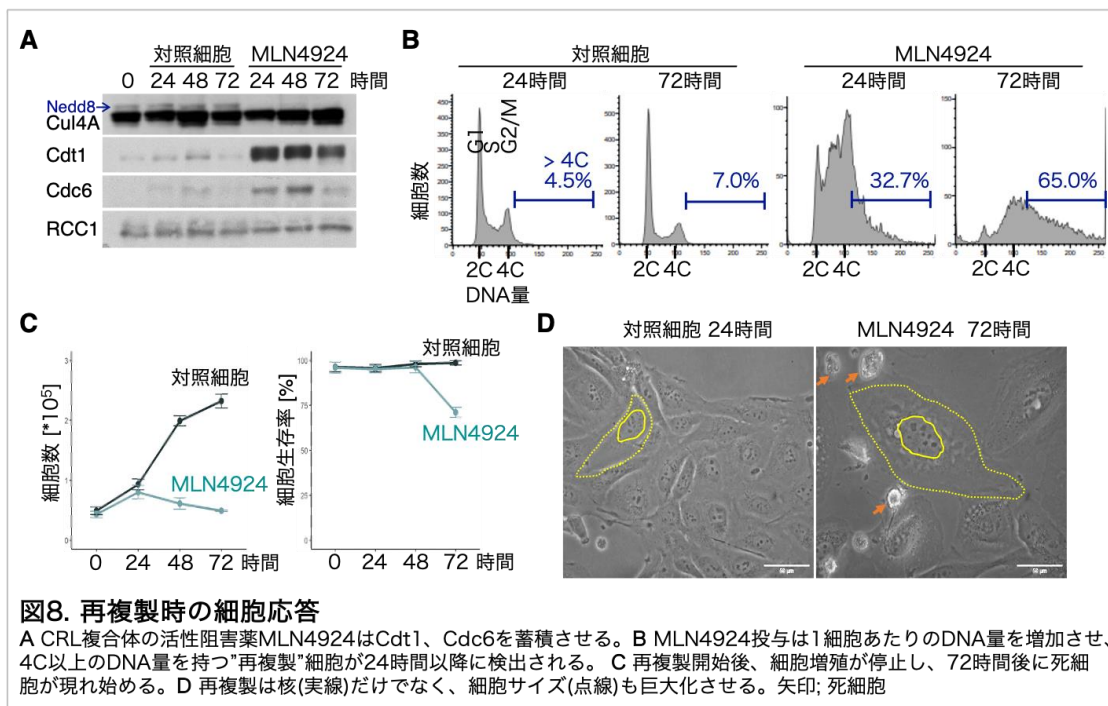
私達は、上記で説明したような CRL4-Cdt2 の分子機構について、近年では特に「どのようにして DNA 上の PCNA とともに基質のユビキチン化を行うか」に焦点をあて解析を進めています。CRL4-Cdt2 複合体は4つのサブユニットで構成されますが、特異的な基質認識を担うのが Cdt2 です。730 アミノ酸残基 (aa) あるヒト Cdt2 のうち、400-730aa の C 末端領域で、DNA 上の PCNA への集合が制御されることを明



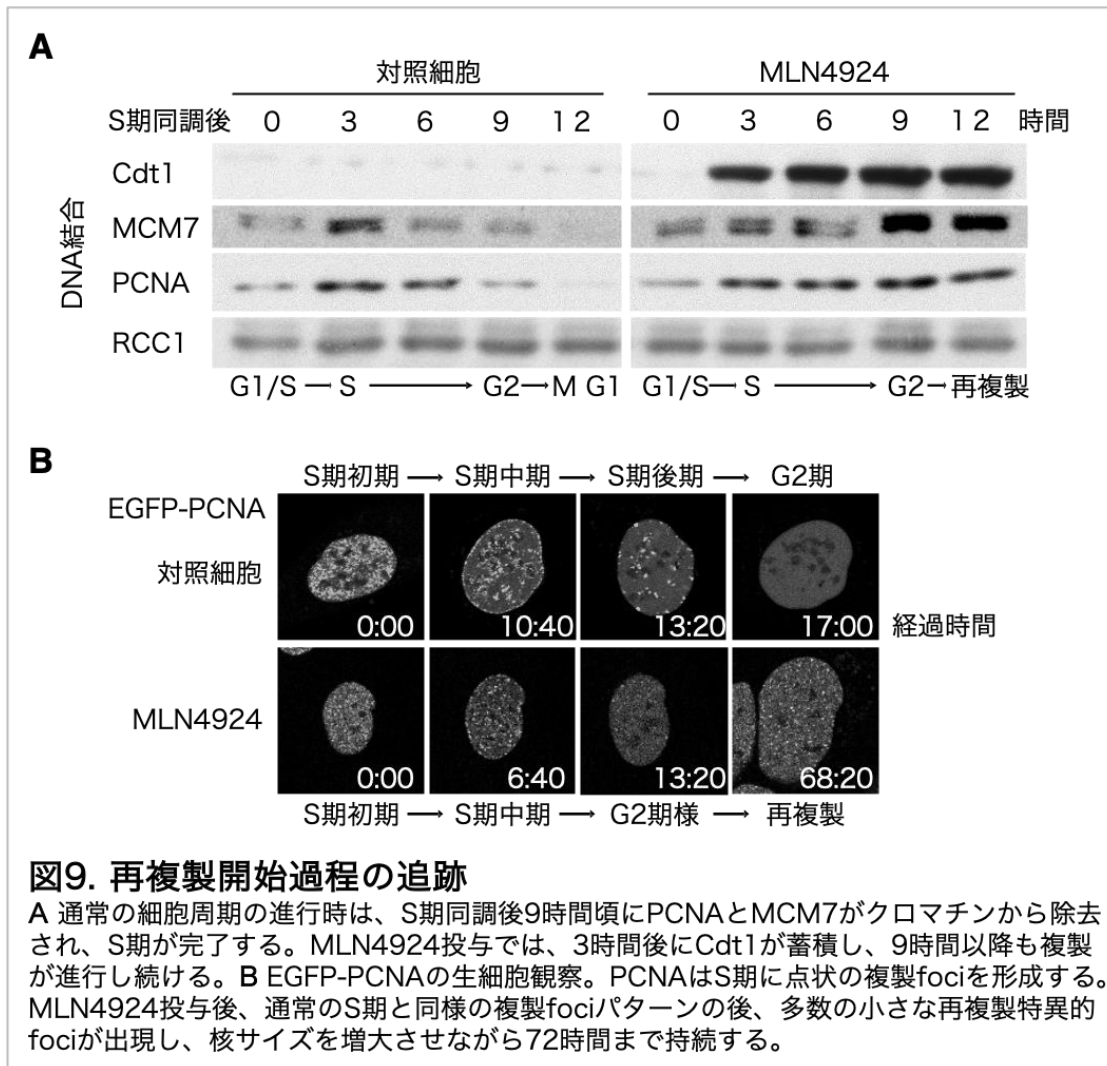
らかにしました。Cdt2 の相互作用モチーフとして、(1) PCNA 結合に必要な PIP box、(2) DNA 結合領域 (DBD, 450-550aa) を同定し、これら 2 つのモチーフによって CRL4-Cdt2 が DNA 上で PCNA と結合し、迅速なユビキチン化を可能にしていることを報告しました (Hayashi *et al.*, 2018; Muadz *et al.*, 2019, 2022)。また、(3) S 期 CDK によるリン酸化部位 (SP/TP、C 末端に 18 ヶ所) がリン酸化されると、S 期の進行とともに PCNA との親和性を低下させ、S 期の完了以前に G2 期に必要なタンパク質 (Set8 など) の蓄積を促すことも示しました (Nukina *et al.*, 2018)。ここまでで、S 期に複製を一回のみに限定し、細胞周期を適切に進行させるために CRL4-Cdt2 が働く分子機構を説明しました。

#### 2.4. 再複製の開始過程と細胞応答

では、細胞になんらかの異常が生じ、S 期に正常に CRL4-Cdt2 が機能できないと、どうなるのでしょうか。遺伝子変異によって Cdt2 が欠損すると初期発生の段階で致死となり、その個体は生まれてきません。がん細胞では Cdt2 が過剰発現していることが報告されており、詳細はまだわかっていませんが Cdt2 の機能異常が細胞がん化に関与すると考えられています。実験的には、培養細胞での Cdt2 のノックダウンや、CRL 複合体の活性阻害薬 MLN4924 (Pevonedistat) の投与は、S 期に Cdt1 などの複製開始関連タンパク質を蓄積させ、過剰な複製開始を誘導します (図 8 A, B)。S 期中での予期せぬ複製開始が継続すると、複製を完了することができないだけでなく、DNA の切断や断片化を生じ、修復不能な損傷となって細胞死や老化に至ると考えられています。しかし、実際には、この”再複製”の開始から細胞死までには 2 日以上タイムラグがあり、細胞死を免れて生存する細胞も一定数現れることがわかってきました (図 8 C)。どのようにして再複製は開始され、進行するのでしょうか。また、再複製の間、細胞は DNA 量を増加させながら成長を続け、核だけでなく細胞全体が巨大化する様子も観察されています (図 8 D)。再複製時、どのように核から細胞全体へとシグナルが伝達され、細胞が応答するのでしょうか。私達は、「再複製の開始過程とその細胞応答」についても、研究を展開しています。



再複製の開始過程を明らかにするため、細胞に MLN4924 を投与して再複製を誘導し、細胞死が始まる2日後まで、ライセンス化と複製の進行を追跡しました(図9)。MLN4924 投与後速やかに Cdt1 が蓄積し、複製起点が再ライセンス化されるのに対し、再複製は、通常の S 期 DNA 合成が終了し、G2 期様の過程を経たのちに開始される傾向が認められました。そして、この再複製の開始帯に、細胞内カルシウム濃度が頻繁に変動することを発見しました。カルシウムイオンは細胞内外の多様な刺激に応答して、小胞体などの細胞内カルシウム貯蔵庫から放出される情報伝達物質であることから、私達は再複製時の核-細胞質間のシグナル伝達にカルシウムが関与していると考えています。再複製の開始後、どのように細胞全体が応答するかについても解析を進めており、現在までに、中心体が過剰複製されることと、ゴルジ体が一旦増加した後、複製ストレスと同様に散らばった形態に変化することを観察しました。連続的な DNA 複製に応答する形で、細胞小器官も制御されることがわかりつつあります。



## 5. おわりに

細胞周期において遺伝情報を維持し次の世代に正しく継承する機構についての我々の研究を紹介しました。以上のような研究のために、細胞を利用することは不可欠であり、液体窒素中で“眠らせていた”細胞を“起こして”利用したり、また“眠らせてたり”しながら、研究を継続させています。



今年も無事、修士論文発表会が終了しました（図10）。論文作成にあたり、新たに研究している遺伝子を発現する細胞が構築されました。これらの株も、現在、一部は実験に使用していますが、多くは液体窒素タンクの中で大切に“眠って”おり、次の研究に利用されるのを待っています。

## 参考文献

（研究室での関連する発表論文）

1. Shiomi Y, Nishitani H. (2013) Alternative replication factor C protein, Elg1, maintains chromosome stability by regulating PCNA levels on chromatin. *Genes Cells*. **18(11)**:946-59.
2. Shiomi Y, Nishitani H. (2017) Control of Genome Integrity by RFC Complexes; Conductors of PCNA Loading onto and Unloading from Chromatin during DNA Replication. *Genes (Basel)*. **8(2)**:52.
3. Hayashi A, Giakoumakis NN, Heidebrecht T, Ishii T, Panagopoulos A, Caillat C, Takahara M, Hibbert RG, Suenaga N, Stadnik-Spiewak M, Takahashi T, Shiomi Y, Taraviras S, von Castelmur E, Lygerou Z, Perrakis A, Nishitani H. (2018) Direct binding of Cdt2 to PCNA is important for targeting the CRL4<sup>Cdt2</sup> E3 ligase activity to Cdt1. *Life Sci Alliance*. **1(6)**:e201800238.
4. Mazian M, Suenaga N, Ishii T, Hayashi A, Shiomi Y, Nishitani H. (2019) A DNA-binding

domain in the C-terminal region of Cdt2 enhances the DNA synthesis-coupled CRL4<sup>Cdt2</sup> ubiquitin ligase activity for Cdt1. *J Biochem.* **165(6)**:505-516.

5. Mazian MA, Yamanishi K, Rahman MZA, Ganasen M, Nishitani H. (2022) CRL4<sup>Cdt2</sup> Ubiquitin Ligase, A Genome Caretaker Controlled by Cdt2 Binding to PCNA and DNA. *Genes (Basel)*. **13(2)**:266.
6. Nukina K, Hayashi A, Shiomi Y, Sugasawa K, Ohtsubo M, Nishitani H. (2018) Mutations at multiple CDK-phosphorylation consensus sites on Cdt2 increase the affinity of CRL4<sup>Cdt2</sup> for PCNA and its ubiquitination activity in S phase. *Genes Cells*. **23(3)**:200-213.

### 3. 寒剤を用いた研究業績

2021 年度

国内外発表等

1. 山根悠・前田智輝・山口明・住山昭彦・大貫惇睦(理研)：近藤合金  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$  の熱膨張、日本物理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
2. 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・西郡至誠(島根大)・武藤哲也(島根大)・三好清貴(島根大)・藤原賢二(島根大)・真砂全宏(島根大)・山口明・住山昭彦：Ce ジグザグ鎖構造をもつ反強磁性体  $\text{Ce}_3\text{TiSb}_5$  の物性測定、日本物理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
3. 伊藤貴大・黒田将司・川勝大地・山口明・住山昭彦・広瀬雄介(新潟大)・摂待力生(新潟大)・大貫惇睦(理研)：空間反転対称性のない重い電子系超伝導体  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の自発磁化の圧力依存性、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
4. 山根悠・前田智輝・山口明・住山昭彦・大貫惇睦(理研)：近藤合金  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$  の低温熱膨張、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
5. 星川昌嗣・石井優海・木村勇一郎・岩永千春・山口明・住山昭彦・本山岳(島根大)・木村憲彰(東北大)・山本悦嗣(原子力機構)・芳賀芳範(原子力機構)・大貫惇睦(理研)：重い電子系超伝導体  $\text{UPt}_3$  の磁場侵入長の圧力依存性 II、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
6. 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・宇佐美潤(東京大)・福山寛(東京大)・山根悠・住山昭彦・簗口友紀(東京大)・鈴木勝(電通大)・櫻井吉晴(JASRI)：He 吸着層観察のための新規グラファイト基板の放射光による構造評価、日本物理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
7. 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・宇佐美潤(東京大)・山根悠・住山昭彦・簗口友紀(東京大)・鈴木勝(電通大)・櫻井吉晴(JASRI)・福山寛(東京大)：グラファイト上 He 原子層の放射光表面 X 線回折、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
8. A. Yamaguchi, H. Tajiri(JASRI), A. Kumashita, J. Usami(東京大), Y. Yamane, A. Sumiyama, M. Suzuki(電通大), T. Minoguchi(東京大), Y. Sakurai(JASRI) and H. Fukuyama(東京大): Structural study of adsorbed helium films: New approach with synchrotron radiation X-rays, 2021 International Symposium on Quantum Fluids and Solids(QFS2021), Bangalore, India(Online), 2021.
9. A. Kumashita, H. Tajiri(JASRI), A. Yamaguchi, J. Usami(東京大), Y. Yamane, A. Sumiyama, M. Suzuki(電通大), T. Minoguchi(東京大), Y. Sakurai(JASRI) and H. Fukuyama(東京大): Pyrolytic graphite for synchrotron X-ray diffraction of two-dimensional helium films, 2021 International Symposium on Quantum Fluids and Solids(QFS2021), Bangalore, India(Online), 2021.
10. 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・小林義明(名大)・三角勇氣

- (名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・山根悠・住山昭彦・土射津昌久(奈良女大)・和田信雄(名大)：量子スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の磁場中比熱測定、日本物理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
11. 山口明・池田祥貴・山根悠・住山昭彦・阿部正明：水素結合型ハニカムネットワークを形成するルテニウム 3 核錯体の磁性、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
  12. 福井凌央・田中徹・山口明・山根悠・住山昭彦・藤田渉(海洋大)：キラル磁性体 L-酒石酸銅の極低温磁性、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
  13. 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・清水康弘・小林義明・伊藤正行(名大)・和田信雄(名大)・三角勇気(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・山根悠・住山昭彦・榊原俊郎(物性研)・土射津昌久(奈良女大)：量子スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の臨界的な比熱と磁性、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
  14. 池田祥貴・高村一輝・田原圭志朗・小澤芳樹・山口明・山根悠・住山昭彦・阿部正明：ルテニウム三核錯体から成る水素結合型二次元ハニカムシートの結晶構造と多形生成、日本化学会第 102 春季年会 (オンライン)、2022
  15. 山根悠：クラスター多極子秩序を示す希土類化合物絶縁体の探索、金属材料研究所ワークショップ「二大中性子源を活用する偏極中性子スピン科学の推進」(オンライン)、2022
  16. 草ノ瀬優香(広島大)・鬼丸孝博(広島大)・山根悠・梅尾和則(広島大)・高島敏郎(広島大)：希土類内包カゴ状化合物  $\text{PrNi}_2\text{Mg}_{20}$  の非磁性基底二重項による低温物性、日本物理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
  17. 日比野瑠央(北大)・柳澤達也(北大)・三上義人(北大)・日高宏之(北大)・網塚浩(北大)・Sergei Zherlitsyn(ドレスデン強磁場研)・Joachim Wosnitza(ドレスデン強磁場研)・山根悠・鬼丸孝博(広島大)：非クラマース化合物  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$  における超音波分散の元素希釈効果、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022

## 発表論文

1. Y. Yamane, T. Maeda, A. Yamaguchi, A. Sumiyama and Y. Ōnuki(理研): Thermal Expansion in a diluted Ce system  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ , *J. Phys.: Conf. Ser.* 2164, 12034 (2022).
2. M. Shinozaki(島根大), G. Motoyama(島根大), S. Nishigori(島根大), A. Yamaguchi, Y. Yamane, T. Mutou(島根大), K. Fujiwara(島根大), M. Manago(島根大), K. Miyoshi(島根大) and A. Sumiyama: Electrical Resistivity Measurements of Antiferromagnetic Compound  $\text{Ce}_3\text{TiSb}_5$  under Pressure, *J. Phys.: Conf. Ser.* 2164, 12040 (2022).
3. A. Yamaguchi, H. Tajiri(JASRI), A. Kumashita, J. Usami(東京大), Y. Yamane, A. Sumiyama, M. Suzuki(電通大), T. Minoguchi(東京大), Y. Sakurai(JASRI) and H. Fukuyama(東京大): Structural study of adsorbed helium films: New approach with synchrotron radiation X-rays, *J. Low Temp. Phys.* published online (2021).



2021 年度

国内外発表等

1. 吉田章吾, 遠藤宏太, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, 北川健太郎(東大院理), 芳賀芳範(原子力機構先端研) : 高圧下  $^{33}\text{S-NMR}$  測定による SmS 金色相の低温ギャップ状態、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021
2. 吉田章吾, 遠藤宏太, 久米貴之, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, 北川健太郎(東大院理), 芳賀芳範(原子力機構先端研) : 金色相 SmS の低温, 高圧下で現れるギャップ状態と磁気秩序状態の  $^{33}\text{S-NMR}$  測定による研究、日本物理学会 第 77 回年次大会 2022
3. 藤原健太, 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅 : 圧力誘起半導体-半金属転移近傍におけるディラック電子系物質黒リンの  $^{31}\text{P-NMR}$  による研究、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021
4. 中山大輝, 宮元慧介, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, N. Shitevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine), G. Pristas(Slovak. Acad. Sci.), S. Gabani(Slovak. Acad. Sci.), K. Flanchbart(Slovak. Acad. Sci.) : シヤストリーサーランド格子反強磁性体  $\text{TmB}_4$  が示す磁気プラトー領域近傍での磁気揺らぎの発達、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021
5. 中山大輝, 宮元慧介, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, N. Shitevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine), G. Pristas(Slovak. Acad. Sci.), S. Gabani(Slovak. Acad. Sci.), K. Flanchbart(Slovak. Acad. Sci.) : シヤストリーサーランド格子反強磁性体  $\text{TmB}_4$  の磁気プラトー領域近傍における  $^{11}\text{B-NMR}$  による研究、日本物理学会 第 77 回年次大会 2022
6. 中西祥太, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, 後藤陽介(東京都立大院理), 水口佳一(東京都立大院理) :  $^{75}\text{As-NQR}$  測定による  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  の低温領域における異常の観測、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年
7. 中西祥太, 伊藤大賀, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, 後藤陽介(東京都立大院理), 水口佳一(東京都立大院理) : 層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  の NMR・NQR 測定で見る低温領域の異常、日本物理学会 第 77 回年次大会 2022 年
8. 上田光一, 中井祐介, 水戸毅, 小原孝夫 ; CDW と超伝導を示す  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  の Lu NMR IV、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年

## 発表論文

1. S. Yoshida, T. Koyama, H. Yamada, Y. Nakai, K. Ueda, T. Mito, K. Kitagawa (Univ. Tokyo), Y. Haga(JAEA) : Nonmagnetic-Magnetic Transition and Magnetically Ordered Structure in SmS, Phys. Rev. B 103, 155153 (2021)
2. Takuto Fujii, Kaita Iwamoto, Yusuke Nakai, Taisuke Shiratsu, Hiroshi Yao (Mie Univ.), Koichi Ueda, and Takeshi Mito : NMR evidence for energy gap opening in thiol-capped platinum nanoparticles, Phys. Rev. B 105, L121401 (2022)

2021 年度

国内外発表等

1. 神田智弘・池田修悟・永澤延元・今泉聖司(東北大)・青山拓也(東北大)・今井良宗(東北大)・大串研也(東北大)・小林寿夫「単結晶  $\text{BaFe}_2\text{X}_3$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) の  $^{57}\text{Fe}$  核共鳴前方散乱法による研究」日本物理学会秋季大会 (2021 年 9 月オンライン開催)
2. 池田修悟・神田智弘・黒澤知樹・柴崎裕樹(KEK 物構研)・岸本俊二(KEK 物構研)・河智史朗・小林寿夫「放射光メスバウアー分光による鉄系超伝導体の圧力下軌道秩序相の観測」日本物理学会秋季大会 (2021 年 9 月オンライン開催)
3. 黒田翔太・N. Raju・池田修悟・小林寿夫「 $(\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{As}_2$  の単結晶育成と外部磁場によるドメイン制御」日本物理学会秋季大会 (2021 年 9 月オンライン開催)
4. S. Kawachi, S. Imura(東工大), J. Yamaura(東工大), H. Hosono<sup>1</sup>, T. Sasaki<sup>1</sup>, T. Nomura(東大), Y. Kohama(東大), M. Tokunaga(東大), Y. Kuramoto(KEK 物構研), Y. Murakami(KEK 物構研) "Investigation of Upper Critical Field in Hydrogen-Substituted Iron-Based Superconductors" Material Research Meeting (Pacifico Yokohama, Yokohama, 2021)
5. 黒澤知樹・永澤延元・池田修悟・増田亮(弘大)・瀬戸誠(京大)・依田芳卓(JASRI)・高橋直樹(茨大)・伊賀文俊(茨大)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻知(東大)・小林寿夫「価数揺動化合物  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  の磁場中  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスバウアー分光測定」日本物理学会秋季大会 (2021 年 9 月オンライン開催)
6. 黒澤知樹・永澤延元 (JASRI)・池田修悟・増田亮(弘大)・瀬戸誠(京大)・依田芳卓(JASRI)・高橋直樹(茨大)・伊賀文俊(茨大)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻知(東大)・小林寿夫「価数揺動化合物  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  の磁場中  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスバウアー分光測定 II」日本物理学会第 77 回年次大会 (2022 年 3 月 オンライン開催)
7. R. Masuda(弘大), S. Kitao(京大), H. Tajima(京大), H. Taniguchi,(京大) T. Mitsui(QST), K. Fujiwara(QST), Y. Yoda(JASRI), D. Ishikawa(理研), A.Q.R.

- Baron(理研), T. Yoshida(理研), T. Sato(理研), K. Katoh(理研), H. Kobayashi, M. Seto(京大) ”<sup>161</sup>Dy Synchrotron-radiation-based Mössbauer absorption spectroscopy”  
Int.Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect
8. S. Wada(山梨大), S. Ueno(山梨大), S. Ando(山梨大) T. Unno(山梨大), I. Fujii(山梨大), S. Kawachi, J. Yamaura(東工大) , Growth of Metal-free Perovskite-type Ferroelectric Crystals and Their Ferroelectric Properties Material Research Meeting(Pacifico Yokohama, Yokohama, 2021)
9. 小泉昭久・大森涼平・小林寿夫・辻成希 (JASRI) ・筒井智嗣(JASRI) ・海老原孝雄 (静岡大) 「コンプトン散乱測定による重い電子系化合物  $\text{CeCoIn}_5$  の非フェルミ液体状態における電子構造の研究」日本物理学会第77回年次大会 (2022年3月 オンライン開催)

2021 年度

国内外発表等

1. 泉 瞭, 鈴木基寛, 久保田雄也, 宮西宏併, 富樫格, 大河内拓雄, 松田巖, 山田貴大, 田中義人, 岡部純幸, 久保壮生, 和田哲弥, 鷺尾眞史, 鷺見寿秀: 可視光プローブ時間分解磁気顕微鏡の開発と XFEL 誘起高速磁気ダイナミクスの解析, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(オンライン 2022 年 1 月)
2. 鈴木基寛, 泉 瞭, 岡部純幸, 久保壮生, 堀尾眞史, 鷺見寿秀, 和田哲弥, 久保田雄也, 宮西宏併, 富樫格, 松田巖, 大河内拓雄, 山田貴大, 田中義人: XFEL 照射によって誘起されるフェムト秒磁気ダイナミクス, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(オンライン 2022 年 1 月)
3. 石川 潔, 黒澤香澄: 希ガスによる電子の散乱と Li 原子の超微細分裂周波数, 日本物理学会 2022 年年次大会, 17pE22-1 (オンライン 2022 年 3 月)

## 発表論文

1. T. Gejo, T. Nishie, T. Nagayasu, K. Tanaka, Y. Tanaka, A. Niozu, K. Nagaya, R. Yamamura, N. Futamata, T. Suenaga, O. Takahashi, T. Togashi, S. Owada, H. Fujise, A. Verna, M. Yabashi, M. Oura: Dissociation and ionization dynamics of CF<sub>3</sub>I and CH<sub>3</sub>I molecules via pump-and-probe experiments using soft X-ray free-electron laser, *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 54 144004 (2021).
2. Kiyoshi Ishikawa, Noble-gas performance for lithium atomic spectroscopy in glass vapor cells, *Appl. Phys. B* 128, 7 (6 pages) (2022)
3. Kiyoshi Ishikawa, High-temperature Li atomic magnetometry by symmetric hyperfine CPT resonances, *J. Opt. Soc. Am. B* 38, 2155-2159 (2021).
4. T. Sekikawa, K. Ito, E. Haraguchi, K. Kaneshima: Circularly polarized high harmonic generation for probing molecular chirality, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XVI*, edited by K. Yamanouchi et al. (Springer Cham, 2021), pp. 129-148.

2021 年度

国内外発表等

1. 鈴木拳土(愛媛大院理工), 木下直哉(愛媛大院理工), モハマド・サフワン・ビン・アリアス(愛媛大院理工), 白旗崇(愛媛大院理工), 山田順一, 御崎洋二(愛媛大院理工):アルキル基が置換した $\pi$ 縮小型 TTP ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 2021 年度物性研究 t 短期研究会, オンライン, 12 月 1-2 日(2021).
2. 荒田園巳, 井上智仁, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: ピリジン系配位子とジチオレン配位子を導入した混合配位子型金属錯体が示す構造相転移, 第 15 回分子科学討論会, オンライン, 9 月 18-21 日(2021).
3. 荒田園巳, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 分極性非対称型ジチオレン金属錯体の熱的構造相転移制御と機能性材料への応用展開~新規液晶材料開発と分光学的特性との複合化~, 知の交流シンポジウム 2021, オンライン, 9 月 28 日(2021).
4. 荒田園巳, キムユナ(北大電子研), 星野哲久(東北大多元研), 川崎渉(東北大多元研), 角屋智史, 芥川智行(東北大多元研), 山田順一, 久保和也: アルキルチオ基をもつ非対称型金(III)錯体が炭素数に依存して発現する熱的構造相転移, 化学系学協会北海道支部 2021 年冬季研究発表会, オンライン, 1 月 25-26 日(2021).
5. 荒田園巳, キムユナ(北大電子研), 星野哲久(東北大多元研), 川崎渉(東北大多元研), 角屋智史, 芥川智行(東北大多元研), 山田順一, 久保和也: アルキルチオ基( $n = 5-12$ )を導入した非対称型金(III)ジチオレン錯体が示す多様な熱的構造相転移とその炭素数依存性, 日本化学会第 102 回春季年会, オンライン, 3 月 22-25 日(2021).
6. 弓野瑞季, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体とジチオレン配位子からなる混合配位子型白金錯体を用いた分子性導体開発, 日本化学会第 102 回春季年会, オンライン, 3 月 22-25 日(2021).
7. 角屋智史, 杉浦栞理(東北大金研), 田原圭志朗, 東野寿樹(産総研), 佐々木孝彦(東北大金研), 瀧宮和男(理研, 東北大院理), 山田順一: BEDT-BDT に基づくラジカルカチオン塩の構造と物性, 第 102 回春季年会, オンライン, 3 月 22-25 日(2021).
8. 穴戸雅治, 角屋智史, 杉浦栞理(東北大金研), 田原圭志朗, 東野寿樹(産総研), 久保和也, 佐々木孝彦(東北大金研), 瀧宮和男(理研, 東北大院理), 山田順一: BEDT-BDT の新しいセレン類縁体の合成と有機伝導体への応用, 第 102 回春季年会, オンライン, 3 月 22-25 日(2021).

9. 小田丈志, 田島裕之, 角屋智史: 蓄積電荷測定法による金 / ペンタセン界面の電子注入障壁測定, 第 15 回分子科学討論会, オンライン, 9 月 18-21 日(2021).
10. 山口晃司, 木村彰人, 白石航也, 田島裕之, 角屋智史: 有機半導体薄膜の誘電率測定, 第 15 回分子科学討論会, オンライン, 9 月 18-21 日(2021).
11. 大村祐一, 田島裕之, 角屋智史: 自己組織化単分子膜(SAM)が電荷注入現象に与える影響, 第 15 回分子科学討論会, オンライン, 9 月 18-21 日(2021).

## 発表論文

1. N. Kinoshita(愛媛大院理工), K. Suzuki(愛媛大院理工), M. S. bin Alias(愛媛大院理工), T. Shirahata(愛媛大院理工) Y. Misaki(愛媛大院理工), J. Yamada: Structures and Conducting Properties of Molecular Conductors Based on Dimethyl-Substituted DTDATTP and DTDH-TTP, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 94, 1273–1284 (2021).
2. N. D. Kushch(ロシア科学アカデミー), G. V. Shilov(ロシア科学アカデミー), L. I. Buravov(ロシア科学アカデミー), E. B. Yagubskii(ロシア科学アカデミー), V. N. Zverev(ロシア科学アカデミー, モスクワ物理工科大), E. Canadell(バルセロナ大), J. Yamada: New Radical Cation Salts Based on BDH-TTP Donor: Two Stable Molecular Metals with a Magnetic  $[\text{ReF}_6]^{2-}$  Anion and a Semiconductor with a  $[\text{ReO}_4]^-$  Anion, *Magnetochemistry* 7, 54–1–16 (2021).
3. T. J. Blundell(ノッティンガム・トレント大), M. Brannan(ノッティンガム・トレント大), H. Nishimoto, T. Kadoya, J. Yamada, H. Akutsu(阪大院理), Y. Nakazawa(阪大院理), L. Martin(ノッティンガム・トレント大): Chiral metal down to 4.2 K - a BDH-TTP radicalcation salt with spiroboronate anion  $\text{B}(2\text{-chloromandelate})^{2-}$ , *Chem. Commun.* 57, 5406–5409 (2021).
4. S. Tsuchiya(北大院工), H. Taniguchi(埼玉大院理工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工), D. Mihailovic(ヨーージェフ・ステファン研究所), T. Mertelj(ヨーージェフ・ステファン研究所): Ultrafast dynamics of Mott-state quench and formation in strongly correlated BEDTTTF molecular conductors observed by three-pulse pump probe spectroscopy, *Phys. Rev. B* 104, 115152–1–6 (2021).
5. K. Nakagawa(北大院工), T. Sato(北大院工), S. Tsuchiya(北大院工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工): Enhancement of polarization anisotropy in ultrafast carrier dynamics by intramolecular excitation in the organic conductor  $\text{k}(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ , *EPL* 136, 57001–1–7 (2021).
6. J. Nishida(兵庫県大院工), Y. Morikawa(兵庫県大院工), A. Hashimoto(兵庫県大院工), Y. Kita(兵庫県大院工), H. Nishimoto(兵庫県大院工), T. Kadoya, H. Sato(リガク), T. Kawase(兵庫県大院工): Synthesis and electron-transport properties of Ntrifluoromethylphenyl-phthalimides containing selenophene substituents, *Mater. Adv.* 2, 7861–7868 (2021).
7. A. Hori, Y. Kim(北大電子研), K. Tahara, T. Kadoya, J. Yamada, K. Kubo: Unique Solvatochromic Behavior of Unsymmetrical Platinum-Dithiolene Complexes Coordinated by 4,4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridine (Cover Picture 採択), *Eur. J. Inorg. Chem.* 1023–1027 (2021).



8. S. Arata, Y. Kim(北大電子研), T. Kadoya, J. Yamada, K. Kubo: Thermal and Structural Phase Transitions Exhibited by Unsymmetrical Metal-Dithiolene Complexes, the 22nd RIES-Hokudai International Symposium ‘癒’ [Yu], December 6–7 (2021).
9. K. Kubo, K. Takahashi(北大電子研), S. Nakagawa(北大院環境化学), K. Sakai(千歳科技大), S. Noro(北大院環境化学), T. Akutagawa(東北大多元研), T. Nakamura(北大電子研): Substituent Effect on Molecular Motions of m - Halogenated Anilinium/Dibenzo [18]crown-6 Supramolecular Cations in [Ni(dmit)<sub>2</sub>]- Crystals (Cover Picture 採択), Cryst. Growth Des. 21, 2340–2347 (2021).
10. K. Kubo, M. Sadahiro, S. Arata, N. Hoshino(東北大多元研), T. Kadoya, T. Akutagawa(東北大多元研), R. Kato(理研), J. Yamada: Donor-Type Nickel–Dithiolene Complexes Fused with Bulky Cycloalkane Substituents and Their Application in Molecular Conductors, Crystals 11, 1154–1–27 (2021).
11. T. Kadoya, S. Sugiura(東北大金研), T. Higashino(産総研), K. Tahara, K. Kubo, T. Sasaki(東北大金研), K. Takimiya(理研, 東北大院理), J. Yamada: Dihedral-Angle Dependence of Intermolecular Transfer Integrals in BEDT-BDT-based Radical-Cation Salts with  $\theta$ -type Molecular Arrangements, Crystals 11, 868–876 (2021).
12. H. Tajima, T. Kadoya, K. Yamaguchi, Y. Omura, T. Oda, A. Ogino: Thermal and nonthermal equilibrium processes of charge extraction in accumulated charge measurement (ACM), J. Appl. Phys. 130, 195501–1–9 (2021).

2021 年度

国内外発表等

1. “Metalloporphyrines for Electrochromic Thin-Film Devices” Masaaki Abe, 11<sup>th</sup> International Conference on Porphyrins & Phthalocyanines (ICPP-11) (Virtual, 2021. 06).
2. 「配位子置換反応に誘起されるルテニウム三核錯体薄膜の合成とエレクトロクロミズム特性」下元直樹・中家卓也・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明. 錯体化学会第 71 回討論会(オンライン, 2021.09).
3. “Electroactive metal-containing  $\pi$ -architectures: triangular modules, assembled clusters, and extended networks” Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
4. 「水素結合型ハニカムネットワークを形成するルテニウム 3 核錯体の磁性」山口明・池田祥貴・山根悠・住山昭彦・阿部正明, 日本物理学会第 77 回年次大会(2022 年)(岡山大学/岡山理科大学, オンライン, 2021. 03).
5. 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型二次元ハニカムシートの結晶構造と多形生成」池田祥貴・高村一輝・田原圭志朗・小澤芳樹・山口明・山根悠・住山昭彦・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会(オンライン, 2021. 03).
6. 「蒸気誘起発光特性を示す新規ルテニウム(I)錯体の開発と結晶相ゲスト包接挙動」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 第 32 回配位化合物の光化学討論会(名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
7. 「ルテニウム三核クラスターの薄膜形成と電気化学挙動に及ぼす架橋骨格の影響」加藤仁之介・阪本大貴・湊本博紀・下元直樹・阿部正明・吉本惣一郎, 2021 年電気化学秋季大会(北海道大学, オンライン, 2021. 09).
8. 「ルテニウム三核クラスターの薄膜作製と架橋配位子が電気化学挙動に及ぼす影響」加藤仁之介・阪本大貴・湊本博紀・下元直樹・阿部正明・吉本惣一郎, 電気化学会九州支部トークショー・イン・九州 2021 (オンライン, 2021. 09).
9. 「室温リン光性ルテニウム(I)錯体結晶のゲスト誘起次元クロスオーバー現象:有機溶媒蒸気に感応した発光強度増大」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会(オンライン, 2021.09).
10. 「リン光性ルテニウム(I)錯体結晶のゲスト誘起次元クロスオーバー現象:揮発性有機溶媒に感応した発光強度増大」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 日本結晶学会 2021 年会(北海道大学/オンライン-ハイブリッド, 2021. 11).
11. “Solid-state luminescence vapochromism of a rhenium complex for selective detection of chlorinated volatile organic compounds (VOCs): A non-covalent strategy” Yuki Matsuda, Ryota Nakamura,

- Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
12. 「X 線光電子分光による錯体の電子状態の観測」谷佳樹・高橋龍之介・下元直樹・田原圭志朗・阿部正明・和達大樹, 日本物理学会第 77 回年次大会(2022 年)(岡山大学/岡山理科大学, オンライン, 2021. 03).
  13. 「ITO 基板上へのルテニウム三核錯体エレクトロクロミック薄膜の構築と電子状態解析」下元直樹・中家卓也・田原圭志朗・小澤芳樹・谷佳樹・高橋龍之介・和達大樹・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会(オンライン, 2021. 03).
  14. “Meso-microscopic single particle analyses of vapor-induced single-crystal to single-crystal phase transition in [Re(CO)<sub>3</sub>Br(ppt)]” Xiao Ma, Kyoko Enomoto, Kazuyuki Ishii, Yuki Matsuda, Masaaki Abe, 日本化学会第 102 春季年会(オンライン, 2021. 03).
  15. 「溶媒蒸気で強発光性が誘起される銅(I)、銀(I)六核錯体結晶」井上晴貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・阿部正明, 日本結晶学会 2021 年会(北海道大学/オンライン-ハイブリッド, 2021. 11).
  16. “Pressure-induced dual-emissive phenomenon of cubane-type copper(I) halide tetranuclear complex in crystalline states” Yoshiki Ozawa, Hiroki Iida, Shiori Nagaoka, Keishiro Tahara, Yuichi Akahama, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
  17. 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体の結晶の圧力応答性発光」入井駿・大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・宮下花・鼻一隆・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 42 回光化学若手の会(オンライン, 2021. 06).
  18. 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の発光の圧力依存性」岸川亮・福田篤史・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 第 58 回化学関連支部合同九州大会(オンライン, 2021. 07).
  19. Solvato- and Piezo-fluorochromism of [2.2]Paracyclophanyl-substituted Organoboron Complexes” Hirokshi Ikeda, Mirai Tanaka, Shun Yamada, Shun Irii, Takuya Ogaki, Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato, 30<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry (ICP 2021) (Virtual, 2021. 07).
  20. 「金(I)四核錯体の結晶多形および固体発光サーモクロミズムおよびピエゾクロミズム」中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 第 32 回配位化合物の光化学討論会(名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
  21. 「ヨウ化銅(I)多核錯体の結晶及びアモルファス状態における発光ピエゾクロミズム」宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 第 32 回配位化合物の光化学討論会(名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
  22. 「シクロファン置換有機ボロン錯体の結晶構造と圧力応答性発光の相関」入井駿・大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・宮下花・鼻一隆・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 32 回配位化合物の光化学討論会(名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).

23. 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体の結晶の蛍光特性に対する圧力応答性」 入井駿・大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・宮下花・鼻一隆・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 2021 年光化学討論会(オンライン, 2021. 09).
24. 「ヨウ化銅(I)多核錯体の結晶相およびアモルファス相における発光ピエゾクロミズム」 宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会(オンライン, 2021.09).
25. 「二重発光性を示す金(I)四核錯体多形結晶における発光の温度、圧力応答性」 中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会(オンライン, 2021.09).
26. 「イミドイルアミジナト白金 II 錯体の発光の圧力依存性」 岸川亮・福田篤史・宮下花・井上晴貴・中内健司・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 錯体化学会第 71 回討論会(オンライン, 2021.09).
27. 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体結晶の顕著なピエゾフルオロクロミズム」 入井駿・大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・宮下花・鼻一隆・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 31 回基礎有機化学討論会(オンライン, 2021. 09).
28. 「[2.2]パラシクロファン骨格を含む有機ボロン錯体結晶のピエゾクロミック発光」 入井駿・大垣拓也・小澤芳樹・阿部正明・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021 (オンライン, 2021. 10).
29. 「ヨウ素架橋銅(I)二核及び四核錯体の結晶相及びアモルファス相における発光ピエゾクロミズム」 宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本結晶学会 2021 年会(北海道大学/オンライン-ハイブリッド, 2021. 11).
30. “Anisotropic structural dynamics and piezochromism of silver and copper luminous clusters under high pressure” Masaaki Abe, Manami Nishiyama, Ayumi Nagahashi, Takuya Sakagami, Hiroki Iida, Shiori Nagaoka, Toshikazu Ono, Yoshiki Ozawa, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
31. “Luminescence piezochromism of copper(I) iodide multinuclear complexes in crystalline states” Hana Miyashita, Hiroki Iida, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議 (Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
32. 「イミノチオラト架橋 Au(I)四核錯体結晶の固体発光とその多形依存外部刺激応答性」 中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会(オンライン, 2021. 03).
33. 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の結晶構造と発光特性の圧力依存性」 岸川亮・福田篤史・鼻一隆・宮下花・井上晴貴・中内健司・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 日本化学会第 102 春季年会(オンライン, 2021. 03).
34. 「二重発光を示すキュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」 藤原麻友香・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会(オンライン, 2021. 03).
35. 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体結晶の蛍光特性に対する顕著な圧力応答性発光」 入井駿・大垣拓也・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 日本化学会第 102 春季年会(オンライン, 2021. 03).

36. 「フェロセン部位を持つ自己組織化膜による絶縁体表面の修飾と有機トランジスタの電荷捕捉層への応用」池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会(オンライン, 2021.09).
37. 「塩化コバルト(II)を用いた C(sp<sup>3</sup>)-H 結合の官能基化と Co(III)アルキル錯体の単離」竹崎駿・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会(オンライン, 2021.09).
38. 「金属錯体単分子膜と有機半導体の接合界面の作製と有機トランジスタへの応用」田原圭志朗・池田貴志・小澤芳樹・阿部正明, 2021 年度物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」(東京大学物性研究所／オンラインハイブリッド, 2021. 11).
39. 「絶縁膜表面でのレドックス活性金属錯体単分子膜の作製と有機デバイスへの応用」田原圭志朗, 九州錯体化学懇談会第 262 回例会(オンライン, 2011. 11).
40. “Non-volatile organic field effect transistor memory devices based on redox active self-assembled monolayers” Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
41. 「レドックス活性な金属錯体の自己組織化単分子膜の作製と有機トランジスタの電荷捕獲層への応用」田原圭志朗, 池田貴志, 小澤芳樹, 阿部正明, 電気化学会第 89 回大会(大阪府立大学／オンラインハイブリッド, 2021. 03).
42. 「かさ高いルイス酸と複合化したベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の分子内電荷移動特性の評価」池田貴志・田原圭志朗・小野利和・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会(オンライン, 2021. 03).

## 発表論文

1. “Dinuclear Triple-Stranded Helicates Composed of Tetradentate Ligands with Al(III) Chromophores: Optical Resolution and Multicolor Circularly Polarized Luminescence Properties” Toshikazu Ono, Kohei Ishihama, Ai Taema, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Masaaki Abe, Yoshio Hisaeda, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2021, 60, 2614-2618.
2. “Dinuclear Triple-stranded Helicates Comprising Al(III), Ga(III), or In(III) and a Hydrazine-linked Bisiminopyrrolyl Ligand: Synthesis, Structure, Optical Resolution, and Chiroptical Properties” Kohei Ishihama, Toshikazu Ono, Toru Okawara, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Taro Koide, Masaaki Abe, Yoshio Hisaeda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2021, 94, 573-578.
3. “Electrochemical atomic force microscopy of two-dimensional trinuclear ruthenium clusters molecular assembly and dynamics under redox state control” Soichiro Yoshimoto, Jinnosuke Kato, Hiroki Sakamoto, Hironori Minamoto, Keita Daicho, Kazuki Takamura, Naoki Shimomoto, Masaaki Abe, *Nanoscale*, 2022, Advance Article.
4. “A Cuboidal Cu<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Cluster Supported by Bulky Iminothiolate Ligands: Synthesis, Solid-State Structure, and Solution Study” Yoshiki Ozawa, Hiroki Iida, Hidetoshi Kiyooka, Katutaka Nobori, Keishiro Tahra, Toshikazu Ono, and Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2021, 94, 616-622.

5. "Adduct Formation of Lithium and Decaniobate" Kiyoto Akasegawa, Yoshiki Ozawa, Atsushi Yagasaki, *Chemistry Letters*, 2021, 50, 1400-1402.
6. "Solid-State Structures and Photoluminescence of Lamellar Architectures of Cu(I) and Ag(I) Paddlewheel Clusters with Hydrogen-Bonded Polar Guests" Haruki Inoue, Yuga Yamashita, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono, Masaaki Abe, *Molecules*, 2021, 26, 6731.
7. "Remarkable Piezofluorochromism of an Organoboron Complex Containing [2.2]Paracyclophane" Shu Irii, Takuya Ogaki, Hana Miyashita, Kazutaka Nobori, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato, Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, *Tetrahedron Letters*, 2022, 101, 153913.
8. "Synthesis of an Organometallic Alkyl-Co(III) Complex with Amidoquinoline Directing Groups via C(sp<sup>3</sup>)-H Activation and its UV-vis/NMR Spectroscopic, Crystallographic, DFT, and Electrochemical Studies" Keishiro Tahara, Shun Takezaki, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 2022, 95, 400-409.

2021 年度

国内外発表等

1. 前光結・水上佳彦・下垣実央・藤田守文：オキセタン中間体を經由するアルドール/芳香族求電子置換－連続反応の置換基効果、日本化学会第 102 回春季年会(2022)
2. 水上佳彦・下垣実央・藤田守文：シンナミルアルデヒドと 3-フェニルプロピルケトンとの二重環化：ヘキサヒドロアセナフタレンの立体選択的合成反応、日本化学会第 102 回春季年会(2022)
3. 水上佳彦・藤田守文：アルドール反応を經由する新規有機合成反応におけるアルミニウム触媒の効果、地域企業連携型大学院研究発表(2022)
4. 松林祐希：新規不斉ジカルボン酸触媒の開発と脱芳香族フッ素化への応用、第 3 回技術・人材マッチング交流会(2021)

発表論文

1. T. Nakazato (名大), H. Takekoshi (名大), T. Sakurai (名大), H. Shinokubo (名大), Y. Miyake: Synthesis and Characterization of  $16\pi$  Antiaromatic 2,7-ihydrodiazapyrenes: Antiaromatic Polycyclic Hydrocarbons with Embedded Nitrogen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 13877-13881 (2021).
2. S. Akahori (名大), T. Sasamori (筑波大), H. Shinokubo (名大), Y. Miyake: Quadruply BNFused Tetrathia[8]circulenes with Flexible Frameworks: Synthesis, Structures and Properties, *Chem. Eur. J.* 27, 8178-8184 (2021).
3. M. Nakatsuji, T. Kubota, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Effect of Methylsubstitution of the Quinoline Ring of Cinchona Alkaloids on the Performance as a Modifier for the Enantioselective Hydrogenation of (E)-2,3-di(4-methoxyphenyl)propenoic acid over Pd/C: Kinetic Analysis, *Catal. Lett.* 151, 863-874 (2021).



## 4. 地域への貢献

液体窒素を用いて物質を冷やすことで、物質の性質は大きく変化します。この仕組みを理解してもらうとともに、科学への興味をもっていただくため、近隣の小・中学校への寒剤の提供を行っています。

### ○ 寒剤の提供等

令和4年

5月11日 兵庫県立大学附属高等学校

液体窒素提供



兵庫県立大学附属高等学校 液体窒素を使った文化祭展示の様子

## 5. 学外との連携

企業や他の大学・研究機関が、本学において行なう研究活動にも寒剤が利用されています。今後も産学連携など学外との協力、交流の一助としても当センター供給の寒剤が役立てば幸いです。

## 6. 寒剤利用状況

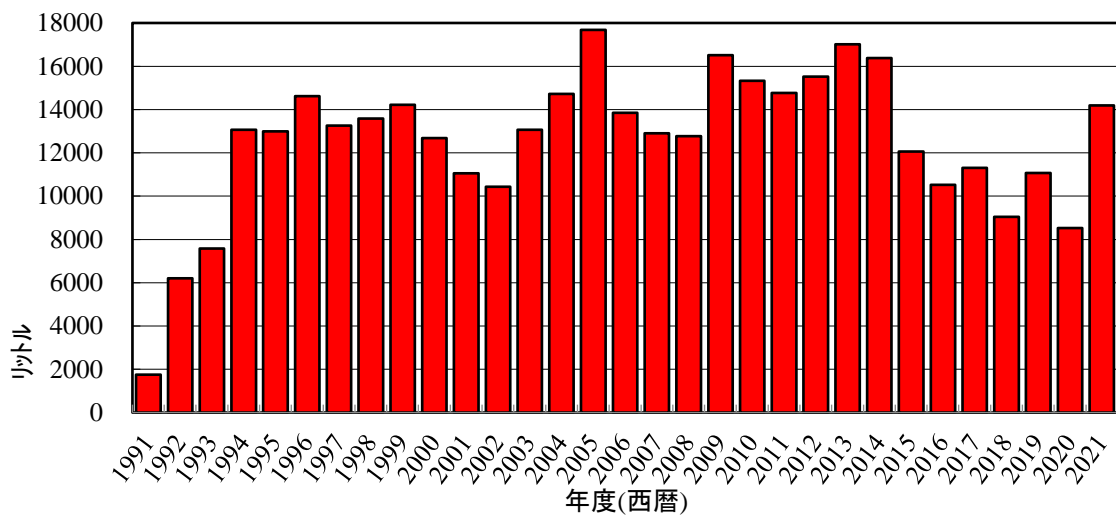
### 1. 利用分野

- ・液体ヘリウム 理学部物質科学科 6 分野
- ・液体窒素 理学部物質科学科 11 分野, 生命科学科 13 分野  
学部 3 年次学生実験

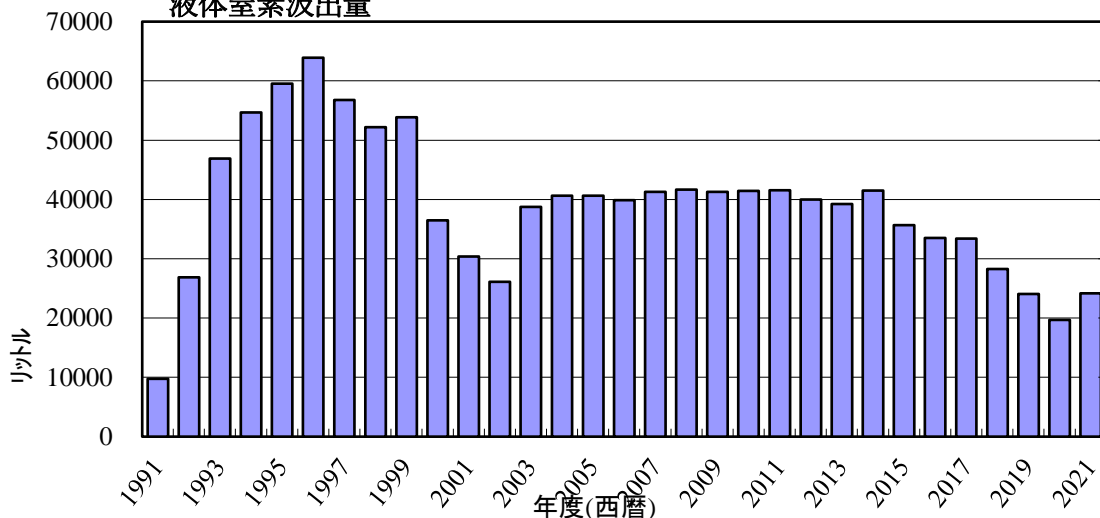
### 2. 液体ヘリウム・液体窒素の消費量

近年、液体ヘリウムは年間 10,000 ℓ～14,000 ℓ が使用されている。液体窒素に関しては、年間 25,000 ℓ の汲み出しがあり、ヘリウム液化の際の液体窒素の消費を加えると年間 40,000 ℓ が消費されている。

液体ヘリウム汲出量



液体窒素汲出量



## 7. 令和3年、令和4年に行った点検修理

### ・2021年4月～7月 導入した液化用圧縮機 CSD125 の初期不良

3月の液化機更新にあわせて導入された液化用圧縮機の軸シール部分に初期不良があり、運転時に0.5~1L/h程度の油が漏れだした。小池酸素に連絡し、モーター部分を新品に交換してもらったが、再発。当初原因がわからず困惑したが、最終的には軸シール部分の材質が従来品から変更されていたことが原因と判明。従来品の軸シールに戻すと、油の漏れはほぼなくなった。

### ・2021年5月 ターボ分子ポンプユニットの故障

新型液化機L70の断熱真空層をPfeiffer社製ターボ分子ポンプ排気システムTSH071で真空引きしていた時のこと。朝センターに来ると、ポンプの音がやけに静かだった。確認すると、どうもロータリーポンプが停止しており、ターボ分子ポンプだけが回転している状態。停止させてロータリーポンプを確認すると、回転部が完全にロックして動かなくなっていた。代理店に問い合わせたところ交換の必要があるとのことだったので、新しいポンプDUO3を単体で購入し、こちらで付け替えを行った。

故障したポンプを廃棄する際、油を抜いてみると、真っ黒になっていた。油を交換していなかったことが、故障の原因かもしれない。

### ・2021年6月24日 CEの再々塗装

2020年に全面の再塗装を行ったはずであったが、どうもさび落としが不十分であったために、一年以内に再び錆が生じてしまった。業者に連絡し、錆が生じた部分について再度さび落としと塗装を施してもらった。

### ・2021年8月26日 CE真空層の真空引き

寒剤の汲み出し効率を調べたところ、直近一年の液体窒素の効率が50%を下回っていた。つまり、納入した液体窒素の半分以上を大気に放出していることになる。効率低下の原因は断熱真空層の真空度であると考え、業者に真空引きを依頼した。成果は来年以降明らかになるが、真空引き終了後には、CEの放出弁から気体の流れ出る音が明らかに小さくなった。

## ・2021年8月 リフタースピード調整

液体ヘリウム汲み出し時に使用するリフターが、経年劣化により高さを保てなくなり、汲み出し中にも徐々に下がっていく問題が発生した。このため、液化機更新に合わせてリフターを更新した。更新したリフターでは盤面の低下はなくなったが、昇降スピードが速すぎて運転が少々危険であったため、業者に依頼してアダプタをつけ、スピードを約半分にした。

## ・2022年2月3日 圧縮機室エアコン新設工事

圧縮機室に設置されている回収圧縮機と液化用圧縮機は、冬季に室内が5℃以下になると、動作保証温度を下回ってしまうため、起動しなくなる。これまでは、センサー部分をヒーターで温めて無理やり起動していたが、装置に負荷がかかる懸念があった。今回、研究等のエアコン更新に合わせて圧縮機室にエアコンを新設した。今後は、真冬日にエアコンを起動することにより、余分な負荷なく圧縮機を運転できると期待できる。

## ・2022年2月22日 液体窒素汲出し場塗装工事

本センターの液体窒素汲出し場は、屋根と防風壁から成る建屋の中にある。経年劣化により、この建屋の塗装と断熱材がはがれてきた。そこで、業者に依頼し、断熱材はすべて取り外し、壁と屋根に関しては再塗装を行った。

## ・2022年10月7日 液体窒素汲出し場バルブ修理

液体窒素のユーザーから、汲出し場の左右二系統あるうちの、右側のバルブから液体窒素が漏れていると連絡があった。業者と連絡を取り調べてもらおうと、バルブについている真鍮製の袋ナットが経年劣化によりひび割れていた。コロナ禍による品不足から、バルブをすぐに新調できないということで、取り急ぎ中古のバルブに取り換えてもらい、汲出しを再開することができた。約1か月後、バルブの納品・取り換えを行い、事なきを得た。

## 8. 低温センター関係行事

令和3年度

2021年

- 4月14日 安全講習会 講師:低温センター 山根 悠
- ① 寒剤の性質と危険防止についての説明
  - ② 液体窒素, 液体ヘリウム容器の取り扱い, 保安に関する訓練
  - ③ 液体窒素, 液体ヘリウムの取り扱いに関する訓練
  - ④ 異常の発見と緊急連絡の方法について
- 5月25日 低温センター運営委員会(リモート会議)
- (住山昭彦, 水戸毅, 小林寿夫, 上田光一, 澤井仁美, 山根悠)
- ① 2021年度の低温センター予算について
  - ② 保安管理組織について
  - ③ 緊急時の対応について
  - ④ 2020年度寒剤使用量についての報告
  - ⑤ 2020年度の寒剤価格決定
- 6月1日 ヘリウム液化設備定期自主検査、ガスドライヤー開放検査  
～6月3日
- 6月4日 液化窒素貯槽定期自主検査
- 6月7日 ヘリウム液化用圧縮機修理
- 6月24日 液化窒素タンク補修塗装工事
- 7月16日 兵庫県高圧ガス保安協会による保安検査
- 8月27日 ヘリウム汲み出し用リフター整備工事
- 9月16日 防火設備点検
- 10月5日 ヘリウム回収カードルDの開放検査  
～11月26日
- 10月23日 高圧ガス保安活動促進週間  
～11月29日
- 12月14日 液化窒素貯槽定期自主検査

2022年

- 2月3日 圧縮機室エアコン新設工事
- 2月22日 液体窒素汲出し場塗装工事  
～2月24日
- 3月11日 ヘリウム液化設備配管保冷工事  
～3月14日

## 令和4年度

### 2022年

- 4月15日 安全講習会 講師:低温センター 山根 悠(Web講習)
  - ①寒剤の性質と危険防止についての説明
  - ②液体窒素, 液体ヘリウム容器の取り扱い, 保安に関する訓練
  - ③液体窒素, 液体ヘリウムの取り扱いに関する訓練
  - ④異常の発見と緊急連絡の方法について
- 6月1日 ヘリウム液化設備定期自主検査  
～6月3日
- 6月2日 低温センター運営委員会  
(住山昭彦、水戸 毅、河智史朗、藤田守文、山田大智、山根 悠)
  - ①2022年度の低温センター予算について
  - ②保安管理組織について
  - ③緊急時の対応について
  - ④2021年度寒剤使用量についての報告
  - ⑤2021年度の寒剤価格の決定
- 6月8日 液化窒素貯槽定期自主検査
- 7月22日 兵庫県高圧ガス保安協会による保安検査
- 10月7日 液体窒素汲出し場バルブ修理
- 12月23日 液化窒素貯槽定期自主検査

## 8. テクノから

2019年に新型コロナウイルスが発見されてから早3年。相変わらず警戒は続けなければならないけれど、当初よりもウイルスの詳細が明らかとなってきたこともあり、徐々にこれまでの日常を取り戻しつつある。播磨理学キャンパスで行われる講義・学生実験は、2022年度よりほぼ対面に戻り、研究室での生活も、ウイルス対策を続けつつも通常通りとなった。特に実験に関する教育・研究の効果を考えると、対面で行えるようになったのはうれしいことだ。

ただ、明るい話ばかりではない。巻頭言(p.1~2)にも書かれていたように、コロナ禍における物流の混乱や最近の物価高により、寒剤の納入が滞っており、また価格が高騰している。特に顕著なのがヘリウムであり、納入価格がたった1年で約2倍に上がってしまった。液体窒素も、昨年度から15%upと、ヘリウムほどではないにせよ上昇している。我々の研究費はそう簡単に増えないことを考えると、どうしても実験の数・量を少なくしなければならない。来年度以降も寒剤の価格は上昇し続ける見込みであるため、今後は予備実験や再現実験を行うことが困難になると予想される。世界情勢が安定して、寒剤価格の上昇に歯止めがかかることを願うばかりである。

さて、前号の「テクノから」で、光都で「次世代モビリティを活用した西播磨 MaaS 実証実験」が行われていることを書いた。その活動の一環かは定かではないが、この一年の間に、テクノプラザの近くに写真のバスセンターが新設された。2023年4月から、光都⇄三宮間の高速バスが運行されるらしく、特に神戸空港からのアクセスが良くなるのではないかと期待している。



## 9. 編集後記

今号は、編集をさぼっていて、年をまたいだ発行となってしまいました。年末が意外と忙しく、落ち着いてから編集すれば良いかと考えていましたが、年が明けてから、修論・卒論発表に入試、学会と、忙しさは増すばかりで、これなら年末に頑張っておけばよかったと反省しました。また、近年寒剤の価格が上昇していることに伴い、液体ヘリウムの利用が後期(10月~翌2月)に集中しているようです。汲み出しと液化に時間を要することを考えると、後期が始まってすぐに編集をスタートするくらいでちょうど良いかもしれません。

低温センターが供給した寒剤を用いた研究成果の一部と低温センターの活動内容を皆様に知っていただくために、今年も「低温センターだより」を発行します。この一年も継続的に安定した寒剤の供給を行えたことは、利用者の方々に低温センターの運営についてのご理解、ご協力をしていただいているためだと考えています。今後とも関係者皆様のご協力とご支援をよろしくお願い致します。

令和5年2月  
低温センター  
山根 悠

### 兵庫県立大学理学部低温センターだより

第15号

令和5年(2023年)3月

編集責任者 低温センター長 住山昭彦

編集担当 山根悠 三枝和史

表紙画 山根悠

発行 兵庫県立大学理学部低温センター

〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町3-2-1

TEL & FAX 0791-58-0130

表紙:大雪が降った日の朝



