

兵庫県立大学理学部

低温センターだより

第 9 号



2016 年 12 月

目 次

1. あいさつ(巻頭言)

低温センター長 小林 寿夫	1
---------------	---

2. 寄稿(研究ノート)

・ 二重発光性(Dual-emission)を示すキューバン型ヨウ化銅(I)四核錯体の開発 ならびに結晶状態における発光寿命とエネルギー移動の解明 阿部正明・小澤芳樹	3
・ 結晶構造解析によるチトクロム酸化酵素の反応機構の研究 吉川信也	9

3. 寒剤を用いた研究業績

理学部

・ 電磁物性学	25
・ 電子物性学	29
・ 量子物性学	32
・ 光物性学	34
・ 機能性物質学 I	36
・ 機能性物質学 II	40
・ 物質反応論 II	46
・ 生体物質構造学 II	48

工学研究科

・ 電気物理学	55
---------	----

4. 地域への貢献	57
5. 寒剤利用状況	58
6. 平成 28 年に行なった点検修理	59
7. 低温センター関係行事	61
8. テクノから	63
9. 編集後記	64

1. あいさつ(巻頭言)



低温センター長 小林 寿夫

低温センターのセンター長を拝しまして、3年目の最終年度を迎えました。本年度も残りわずかとなりましたがこの3年間、ヘリウムの液化及び回収などの業務を大過なく遂行できましたことは、センターの関係者はもとより教員・学生、本部・理学部キャンパス事務職員の皆様のご協力とご支援のお蔭によるものです、この場をお借りしてお礼申し上げます。昨年度も、本キャンパスでのヘリウム回収率は93%であり、その純度も99.5%を維持しています。これは、液体ヘリウム・ユーザーの方々の細心のヘリウムの取り扱いによるものです。ヘリウムは地球の貴重な資源ですから、今後も無駄な放出などが起こらないようにご尽力頂きますようお願い致します。

本年度最も大きな出来事として、液化用圧縮機のデルタコンタクターの交換を9月に行いました。また、稼働年数が24年を超えているため回収用圧縮機吸吐弁不良による修理や液体ヘリウム輸送の三重管の詰まりによる液化機の自動停止などによるヘリウム液化の短期的な停止などが数回有りました。一方、昨年度の液体ヘリウムの使用量の減少は一時的なものようで、本年度の使用量は例年の使用量に戻りました。そのため、昨年度お願い致しました先払い金の返還などは行わない予定です。低温センターが備蓄できるヘリウム・ガス量も限界にきていますので、年度初めに年度内使用量に見合った寒剤先払い金額を移管して頂いたことに感謝申し上げます。

この「低温センターだより」は、低温センターの活動状況をユーザーの方々に再確認して頂き、低温センターの存在意義と運営状況をユーザー以外の方々にもご理解いただくための広報活動として始まり、本号で第9号となりました。例年のように主に物質理学分野と生命理学分野からの研究ノートと寒剤(液体ヘリウム)を用いた分野の研究業績で構成されています。液体窒素、液体ヘリウムを使用した極低温環境下での実験の現状や超伝導磁石などを用いた実験による研究成果から低温センターの現状をご理解頂くうえでも、ぜひご一読をお願い致します。

さて、ご存知のように、低温センターで液体ヘリウムや液体窒素の円滑な供給に尽力されてきました、助教の小山岳秀さんが今年一杯を持ちましてご退職いたします。ここ数年の安定的な寒剤供給には小山さんの力が大きく寄与しています。この場をお借りしまして、改めて感謝の意を表したいと思います。今後、寒剤特に液体ヘリウムの供給方式を変更せざるを得ないことが予想されます。低温センターとしては、皆様のご協力のもとさらに効率的なヘリウム液化と回収業務、ユーザーと一体となった寒剤利用の改善を行い、今後も寒剤供給を通じて研究サポートの充実を図りたいと考えております。低温センターの円滑な運営に、ご協力のほどよろしくお願い致します。私も、来年度からは一ユーザーとしてセンター長の経験を生かして本センターの運営に関わっていきたいと思っています。

平成 28 年 12 月 10 日

2. 寄稿（研究ノート）

物質理学研究科 物質構造制御学部門

構造物性学分野

教授 阿部正明

准教授 小澤芳樹

二重発光性(Dual-emission)を示すキューバン型ヨウ化銅(I)四核 錯体の開発ならびに結晶状態における発光寿命とエネルギー 移動の解明

Photoemission lifetimes and energy transfers between two photoexcited transition states in dual-emissive tetranuclear cubane-type copper(I) iodido complexes

1. はじめに

d^{10} 電子配置をとる Cu(I) または Ag(I) イオン (M^+) がハロゲン化物イオン (X^-) で架橋されたキューバン型四核クラスター [$M_4X_4L_4$] には, 紫外光を照射すると可視光領域に強いりん光を示す化合物が知られている^[1]. 単座配位子 (L) がピリジン誘導体のひとつ 3-ピコリン (3-pic) となる [$Cu_4I_4(3-pic)_4$] (**2**) (図 1) は固体状態において, 室温 (298 K) では単一の発光帯 (発光極大波長 580 nm) による黄色発光を示すのに対し, 140 K 以下の低温ではこれに加えて新たな青色発光帯 (456 nm) が現れる二重発光 (dual-emission) を示す(図 2). この低温で現れる長波長側の発光は, Cu の 3d 軌道と I の 5p 軌道が寄与する非結合性の最高被占分子軌道 (HOMO) から Cu の 4s と 4p 軌道からなる結合性 p 軌道への「 Cu_4I_4 クラスター中心 (3CC) 遷移」に帰属され, 短波長側の発光は HOMO から配位子の π^* 軌道への「電荷移動 ($^3X/MLCT$) 遷移」に帰属される^[2].

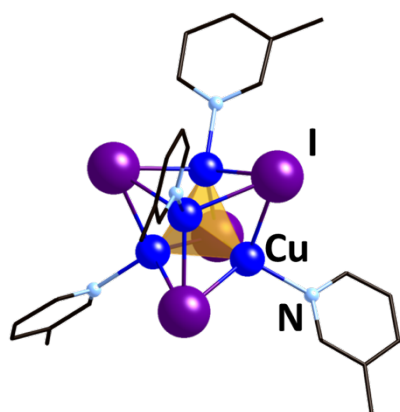


図 1. X 線結晶構造解析により決定されたキューバン型錯体 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(3\text{-pic})_4]$ の分子構造

4 つの銅(I)イオン (Cu^{I}) がヨウ化物イオン (I^-) と交互に結合し、 $\{\text{Cu}_4\text{I}_4\}$ の立方体型クラスターを形成する。Cu イオンは、3 つの I^- およびピコリン配位子の N 原子と結合して、四面体型四配位環境をとる。

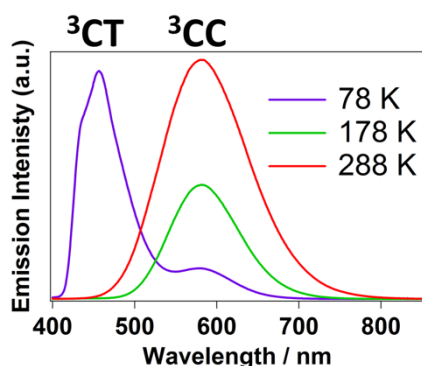


図 2. $[\text{Cu}_4\text{I}_4(3\text{-pic})_4]$ (2) の結晶状態における発光スペクトル

紫外線照射 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) により、室温で 580 nm に極大を持つ強い黄色発光を示す。液体窒素温度まで冷却すると、短波長側に青色の新たな発光ピークが現れる。

これまでに当研究室では錯体 **2** の結晶について ^3CC 遷移と ^3CT 遷移の発光寿命から ^3CT 状態と ^3CC 状態の定量的な考察を行った。その結果、 ^3CC 発光減衰曲線に外部からのエネルギー流入による異常が観測され、その速度が ^3CT の発光寿命と相関することが見出された^[3]。発光寿命の温度依存性から求められたアレニウスプロットで ^3CT の無輻射失活速度が ^3CC 状態への転換速度に一致することから、 ^3CT 状態から ^3CC 状態に熱失活様のエネルギー移動が起こるとし、ポテンシャルエネルギー曲線 (図 3) を予想し報告した^[4]。本研究では、dual-emission 現象の温度依存性が異なる種々のピリジン誘導体を配位子とする銅(I)錯体を新たに 3 種合成し、結晶状態における発光寿命の温度依存性を測定することにより、2 つの励起状態間のエネルギー移動の速度および活性化エネルギーの違いと分子構造との相関について系統的かつ定量的に解明した。

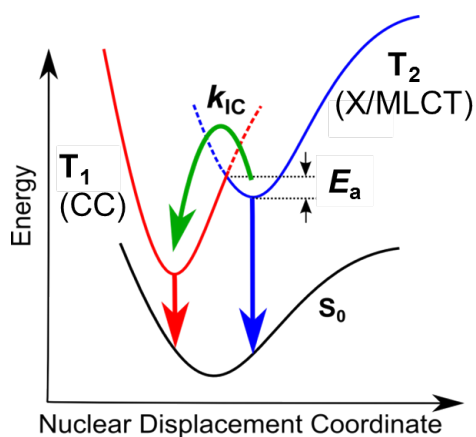


図 3. キュバン型錯体 $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ において予想される光励起状態のポテンシャルエネルギーダイアグラム

光励起状態では、金属/ハロゲンから配位子への電荷移動遷移状態 (X/MLCT) とクラスター中心遷移状態 (CC) の 2 つが存在するとされ、これらの状態からの輻射失活過程が dual-emission 現象として観測される。 ^3CT 状態と ^3CC 状態の間には熱振動様の転換過程があり、これが発光強度の温度依存性の要因とされる^[2]。

2. 実験：発光スペクトルおよび発光寿命の温度変化

種々のピリジン誘導体配位子を用いて Cu_4I_4 キュバン型錯体 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R-py})_4]$ (R-py = 4- t Bupy (1), 3-pic (2), 2-Bzpy (3), 2-dpmp (4)) を合成し、再結晶により単結晶を得て、単結晶 X 線構造解析によって同定を行った。各試料の粉末結晶を窒素雰囲気下、298~78 K の温度範囲で一定温度に保ち、LED パルス光 (365 nm) を一定間隔 (1 kHz) で繰り返し照射した。試料からの発光を分光器に通し、発光極大波長の発光強度の時間減衰曲線を測定した(図 4 および図 5)。減衰曲線を指数関数で近似して発光寿命を求め、その温度依存性の解析を行った。

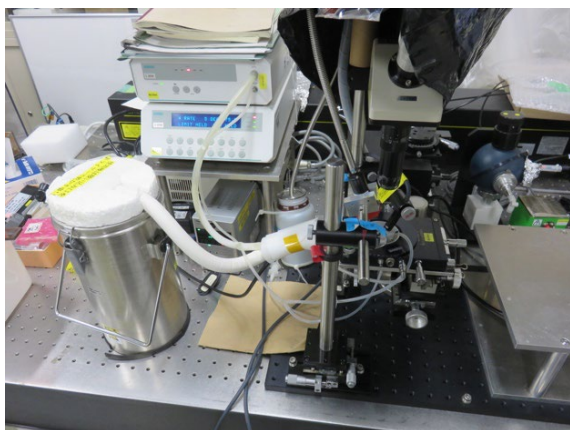


図 4. 発光スペクトルおよび発光寿命測定装置

試料は、液体窒素循環装置を用いた光学窓付きのクライオスタット (Linkham THMS 600 温度制御ステージ) 内に置かれる。

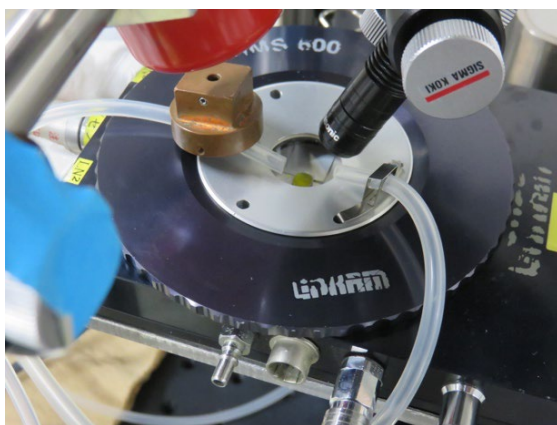


図 5. 試料ステージ

試料は、温度制御された均熱ブロック上に置かれる。光学窓はドライ窒素ガスにより結露を防ぐ。

3. 結果と考察

発光スペクトルの測定より、すべての錯体で dual-emission が観測された。いずれの錯体も室温 (298 K) では 600 nm 付近に発光極大を持つ ^3CC 遷移に帰属される発光のみを示し、錯体 **4** では加えて 455 nm に発光極大を持つ ^3CT 遷移による発光が見られた。一方で低温になるにつれて ^3CC 遷移の発光強度は徐々に減少し、 ^3CT 遷移に帰属される発光の強度が増加した。また、錯体 **1** から **4** になるにつれて ^3CT 遷移による発光の出現温度は 120 K, 140 K, 200 K, 室温と高くなった。室温での絶対発光量子収率はそれぞれ 0.80~0.90 と非常に高い値を示すことから、これらの錯体では熱振動による無輻射失活がほとんどないと推察された。

錯体 **3** の ^3CT 遷移 (457 nm) による発光強度の時間減衰曲線は 1 つの指数関数で近似できる単調減少であった。 ^3CT 遷移の発光寿命は 78 K で 46.8 μs , 218 K で 1.8 μs となり、熱失活による無輻射遷移を含む温度依存性を示した。失活の速度 k_{CT} を温度の逆数 ($1/T$) に対してアレニウスプロットし、 $k_{\text{CT}}(T) = k_0 + k_1 \exp(-E_a/k_B T)$ (k_B : Boltzmann 定数) で近似すると、無輻射失活速度定数 $k_1 = 0.324(11) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー $E_a = 1560(4) \text{ cm}^{-1}$ となった。一方、 ^3CC 遷移 (596 nm) の発光寿命は 298 K で 19.7 μs となり 198 K まで温度依存性はほとんどない。発光強度の時間減衰曲線は発光強度が一旦増大し、その後減少するという異常な挙動が観測されたため、減衰曲線を発光強度の増加分を考慮し、負の係数をもつ指数関数を含む 2 つの式 $I(t) = I_1 \exp(-k_{\text{CC}} \cdot t) - I_2 \exp(-k_{\text{ic}} \cdot t)$ を用いてフィッティングした。増加分である転換速度 (k_{ic}) を $1/T$ に対してプロットし、同様の式で近似したところ $k_1 = 0.53(5) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 1599(11) \text{ cm}^{-1}$ となり、 ^3CT からの無輻射遷移の速度と ^3CC への転換速度がほぼ一致した (図 6)。この現象から錯体 **3** は錯体 **2** と同様に ^3CT 状態からの無輻射遷移が ^3CC 状態へ転換していると考えられる。錯体 **1** および **4** でも転換速度の k_1 と E_a を求めたところ、それぞれ 0.103×10^{11} , $2(3) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ および 734 (1), 2200 (3) cm^{-1} となり、錯体 **1** から **4** になるにつれどちらも大きくなる傾向があった (図 7)。この結果から k_1 と E_a が大

きいほど, ^3CT 遷移による発光がより高温で見られると示唆された。

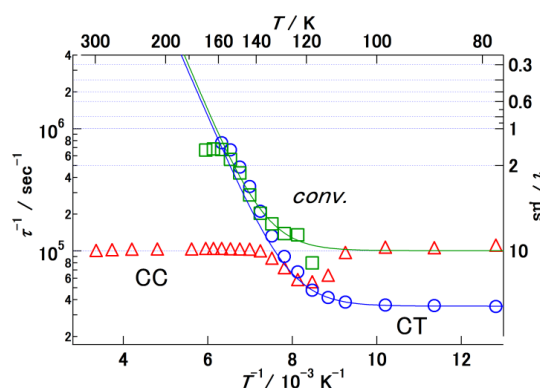


図 6. 錯体 3 の ^3CC , ^3CT 遷移状態からの発光失活速度および, $^3\text{CT} \rightarrow ^3\text{CC}$ 転換速度 (conv.) のアレニウスプロット

転換速度と ^3CT の失活速度の温度依存性が一致しており, ^3CT 遷移状態からの熱振動による失活が ^3CC 遷移状態へのエネルギー転換が起こっている。

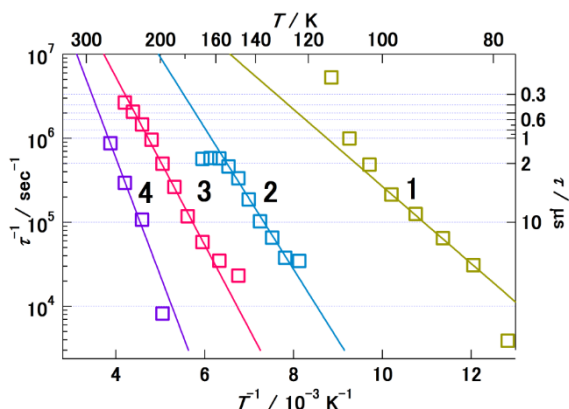


図 7. 錯体 1-4 における ^3CT 遷移状態から ^3CC 状態への転換速度のアレニウスプロット

錯体 1 から 4 の順に傾きが大きくなり, 熱振動による無輻射失活過程での活性化エネルギーが増大していくことが示される。

4. まとめ

本研究では, 二重発光性(dual-emission)を示す $\{\text{Cu}_4\text{I}_4\}$ キュバン型錯体 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R-py})_4]$ ($\text{R-py} = 4\text{-}^t\text{Bupy}$ (1), 3-pic (2), 2-Bzpy (3), 2-dpmp (4)) を合成し, その分子構造を単結晶 X 線構造解析によって同定した. 4 種の錯体の結晶状態における発光寿命の温度依存性を測定することにより, 2 つの励起状態間のエネルギー移動の速度および活性化エネルギーの違いと分子構造との相関について, ポテンシャルエネルギー曲線を用い系統的かつ定量的に解明することに成功した. 以上述べた研究成果は, 今後, 金属錯体やクラスター分子を用いた新しいリン光材料や二重発光材料の開発に向け, 重要な指針を提示するものと期待される。

謝 辞

この小論は, 本学大学院物質理学研究科博士課程前期 2 年 長岡 栞氏および島海幸四郎本学名誉教授ご指導のもと山崎祥太氏(2013 年度修士修了)が主体となり行った研究の成果をまとめたものである. 本研究を遂行するにあたり, 理学部低温センター

により供給される液体窒素は、低温における分子構造の決定と発光スペクトルおよび発光寿命の測定を行うにあたり不可欠なものでした。ここに謝意を表します。

5. 参考文献

- [1] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3625.
- [2] S. Perruchas, C. Tard, X. F. Le Goff, A. Fargues, A. Garcia, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 10682.
- [3] 山崎祥太, 小澤芳樹, 鳥海幸四郎, **2014**, 日本化学会第 94 年会, 名古屋.
- [4] 長岡 栞, 山崎祥太, 小澤芳樹, 鳥海幸四郎, 阿部正明, **2016**, 第 28 回配位化合物の光化学討論会, 京都.

研究ノート

生命科学研究科 生体物質構造解析学部門
タンパク質結晶成長機構
特任教授 吉川信也

結晶構造解析によるチトクロム酸化酵素の反応機構の研究

1. はじめに

生命の基本単位である細胞の最も顕著な構造的特徴の一つは細胞膜をはじめとしたリン脂質二重層で形成されている膜構造であると言えよう。これらの膜構造は単なる仕切ではなく、多種多様の膜タンパク質が組み込まれて種々の機能が付与されている。それらの膜タンパク質は均一溶媒系での化学反応では実現が不可能に近い特異性と高効率を示す。これは、一般に巨大なタンパク質の内部は外部とは明確に環境が異なっているだけでなく、均一溶媒系では実現が不可能に近い種々の微小環境を機能中心のアミノ酸や補因子に付与しているためであると考えられている。また、水溶性の球状タンパク質でも構造に非対称性が付与されることにより相互作用する基質や他のタンパク質に対する機能性が高められている。さらに膜タンパク質の非対称性は膜に方向性（裏と表、Sidedness（側性）と呼ばれている。）を付与する。この Sidedness は生体エネルギー変換や物質輸送や機能調節等の細胞が生命を維持するために不可欠な機能の実現を可能にしている。実際、巨視的に見た生命現象で、膜タンパク質が全く関与していないものはないと言える。このような Sidedness を活用した膜タンパク質の駆動する化学反応は既存の化学の言葉だけでは理解できない機構で駆動されていることが多いと推定できる。また、このような膜タンパク質の構造機能解明は生命現象の理解に本質的に貢献し得るという学術的重要性に加えて、Biomimetic な機能性物質の設計合成や創薬等への応用の可能性が期待できる。このような状況を反映して膜タンパク質の構造機能研究が年々盛んになってきている。

近年の生命科学研究では創薬をはじめとする応用の可能性が注目されることが多い。膜タンパク質も上述のような学術的興味よりは応用の可能性に注目されており、米国では膜タンパク質でなければタンパク質構造機能研究の外部予算獲得が非常に困難であるとのことである。勿論応用研究の重要性は基礎研究のそれには変わらない。「研究が科学的にいかにもすぐれているかとその研究がどれ程応用研究から遠いかとは全く無関係である。」は至言であると言えよう。以前

は実生活と無関係な研究こそが真の学問であると信じているとしか考えられないような基礎生物学分野の研究者が珍しくなかった。このような研究者は象牙の塔として厳しく批判されるとともに、「生物学」が巨大な予算を必要とする「生命科学」に変貌した結果、巨大な研究グループの応用研究が我国でも年々目立つようになってきている。そのため、このような研究者は激減している。しかし、上述の「いかに優れた科学であるか？」との問いかけが憚られるようになれば、生命科学の根本が腐ることが危惧される。

幸いにも膜タンパク質研究の基礎応用の両面に対する重要性は広く認識されており、今後の生命科学の中心となると期待できる。上述の通り、膜タンパク質構造機能研究の進展は水溶性タンパク質と同様にX線結晶構造の分解能により律速される。この分解能を決定する最大の要因は結晶の品質である。この品質は目的の膜タンパク質を生体膜から単離し（可溶化）水溶液中に安定化するために必要な界面活性剤の構造に最も強く依存する。したがって、生命科学の発展は優れた界面活性剤の開発によって駆動されると極言することもできよう。

タンパク質の反応機構研究はそのX線構造の分解能の向上速度に律速される。ここではこのような膜タンパク質研究の事例研究として、ウシ心筋チトクロム酸化酵素の反応機構研究の歴史を「X線構造の分解能の向上がどのようにその進歩に貢献してきたか。」との視点から紹介する。

2. X線結晶構造決定以前の構造解析

1995年にウシ心筋チトクロム酸化酵素のX線構造が2.8Å分解能で細菌酵素とほぼ同時に報告された^{1,2)}。この成功をきっかけとして、多数の膜タンパク質のX線構造解析の本格的な取り組みが開始された。しかし、それまではウシ心筋チトクロム酸化酵素のように巨大な膜タンパク質の結晶化は不可能ではないかとの予想が大勢を占めていた。そのため、特に1995年以前には、X線結晶構造解析は”一流の研究グループ“が現実的に取り組むべき研究課題とは見做されておらず、結晶化を必要としない構造研究が精力的に推進されていた。

SDS-PAGE 分析とアミノ酸配列分析のみによって、ウシ心筋チトクロム酸化酵素に含まれるサブユニット組成が組織的に解析され、アミノ酸配列に全く相動性のない13種のサブユニットが各1当量含まれていると主張されていた³⁾。しかし、最小のサブユニットの分子量は8000程度であるし、特徴的な補因子も含まれていないため、精製標品に再現性よく含まれていても、固有の成分であることを示す積極的な証拠は得られていなかった。それにしても、このような構造解析を行う研究者の姿勢には感服する。一方酸化還元活性を持つ補因子として6配位低スピン型の heme *a* と5配位高スピン型の heme *a*₃ がそれぞれ heme *a*₃ への電子供与体と O₂ 結合部位として機能していることが可視分光及びラマン分光

学的に証明されていた⁴⁾。また heme a_3 の近傍には銅中心の 1 つである Cu_B が配置されていることが EPR 測定による高スピン Fe^{3+} と Cu_B^{2+} との間の磁気共役を示す結果から強く示唆されていた。第 2 の銅中心である Cu_A が複核の Cupredoxin 型構造であることが EPR 測定から主張されていた⁵⁾。一方細菌チトクロム酸化酵素の部位特異的変異解析に基づいて、水形成のためとポンプされるプロトンとの輸送経路についても議論されていた⁴⁾。

X 線結晶構造が決定されるまでの、本酵素の機能解析の最も重要な成果は共鳴ラマン分光法による O_2 還元機構解析であろう。発色団を持つ補因子のラマンスペクトルは発色団を可視レーザー光により励起することにより、ラマン散乱強度を大きく高めることができるためタンパク質部分に全く影響されることなく高精度の測定が可能である。したがって、X 線構造に無関係に発色団の機能を解析することができる。(但し、この方法では可視吸収を持たない補因子 (例えば Cu_B) のラマン測定は不可能である。) これにより O_2 還元反応中間体として s の 4 種が検出された (図 1)⁶⁾。しかし、上述の通り共鳴ラマン分光法は Cu_B の構造に関する情報を全く与えないため、heme a_3 の構造変化しか検出されていない。しかし、これにより O_2 還元過程に関する重要な知見が得られた。まず A 中間体から P 中間体への変換の際、O-O 結合が切断されていることが証明された。また、 Cu_B が第 2 の酸化還元中心として Fe_{a_3} に近接して配置されているにもかかわらず、 $\text{Fe}_{a_3}^{3+}\text{-O}_2$ が検出されたことは全く予想外であった。 O_2 は、1 電子還元は受けやすいが 2 電子還元は受けにくいという固有の化学的性質を考慮すると Cu_B の構造が決定されていなかったため、なぜ A 型が安定であるかは全く不明であった。

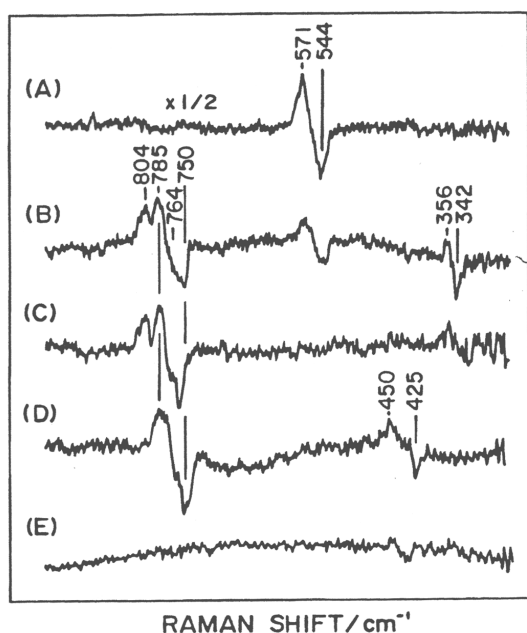


図 1. ウシ心筋チトクロム酸化酵素による O_2 還元過程の時分割共鳴ラマン分光学的解析⁶⁾。

Fe-O 伸縮振動のラマンスペクトルは微小であるため、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体効果によりバンドが検出された。反応開始 0.1 (A), 0.27 (B), 0.54 (C), 5.4 (O) m sec 後の共鳴ラマンスペクトルへの同位体効果を ($^{15}\text{O}_2/^{16}\text{OO}_2$) 差スペクトルとして表示。励起波長 423nm, 測定温度 3.0°C 。

また A→P 変換の時すでに O-O 結合が切断されているためには ${}^7\text{Fe}_{\text{a3}}$ と Cu_{B} からの 1 電子当量に加えてさらに 2 電子当量が必要であるが、その由来については X 線構造情報なしには想像すら不可能であった。また F 中間体、O 中間体の Fe_{a3} 部分の構造についても可視吸収からは得られない重要な情報が共鳴ラマン分光法により得られている。しかし、1990 年初めに A 中間体の構造が決定されたが、何故これが検出できるほど安定であるかに関する研究には X 線構造の決定を持たなければならなかった^{8,9,10)}。

3. 完全酸化型 2.8 Å 分解能の X 線構造決定の意義

1995 年ウシ心筋と細菌チトクロム酸化酵素の立体構造が 2.8 Å 分解能で決定された¹⁾。ウシ心筋酵素の立体構造には SDS-PAGE から予想されていた通り、13 種のサブユニットが 1 当量ずつ含まれていることが認められた (図 2)¹¹⁾。前述の、結晶構造解析以前のサブユニット組成に関する、誠に涙ぐましい努力はやはり評価されてしかるべきであると筆者は考えている。しかし、正直なところ X 線構造解析結果なしにはサブユニット組成に関する主張を認めることは筆者には不可能であった。特に最近では生命科学分野での技術の進歩が著しいため、学術的興味より論文に掲載できるような成果を求める傾向が年々強くなってきているため、X 線構造が出現する以前に、このような研究が行われたことを忘れないことが大切であると筆者は信じている。なお、この X 線構造が決定されても生理機能が明らかなサブユニット以外は不純物である可能性は否定できない。しかし、不純物が X 線構造中に検出されるほど特異的にかつ定量的に結合する可能性は非常に低いと言える。

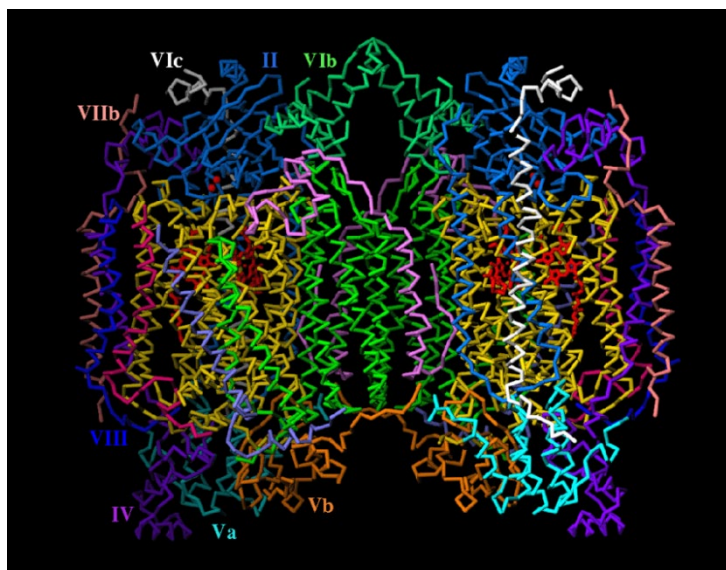


図 5. ウシ心筋チトクロム酸化酵素のサブユニットの会合¹¹⁾。

2.8 Å 分解能で決定された X 線構造の主鎖が表示されている。各サブユニットの名称は同色の文字で表示されている。二量体が形成されている。Heme *a* と heme *a*₃ が赤色の構造で示されている。Cu_A は 2 個の赤球で示されている。

Cu_A の立体構造も EPR の結果を完全に支持するものであった⁸⁾。2 つのヘムの配位構造も分光学的解析結果が示唆する通りであった (図 2)^{1,11)}。また, Cu_B の位置も磁気共役を十分予想させる。2.8Å 分解能の構造はアミノ酸側鎖の配向もヘム A のプロピオン酸基, ヒドロキシファネシル基の立体構造も決定した^{1,11)}。勿論この分解能ではこれらの立体構造はタンパク質外で決定された常識的構造から組み立てられている。しかし, 他の方法では決定がほぼ不可能であると考えられるような構造 (例えばヘムのヒドロキシファネシルエチル側鎖の立体構造) が決定される。そのような構造の一つが, Cu_A , heme *a*, heme *a*₃ とこれらを連結するアミノ酸側鎖の構造 (図 2)¹¹⁾である。共有結合や水素結合はタンパク質内部の電子伝達経路として機能すると考えられている。生化学的機能解析の結果 Cu_A から直接 heme *a* へ電子が伝達されることは生理条件下 (正常な代謝回転中) では全くないことが知られている。しかし, この構造は Cu_A から R438 を経由した heme *a*₃ への直接の電子伝達は Cu_A から heme *a* への電子伝達とほぼ同じ速度で起こることを示唆している。したがって, この X 線構造は heme *a* と heme *a*₃ との酸化還元電位を電子伝達に伴って鋭敏に調節することによって heme *a*₃ への直接の電子伝達を防御していることを強く示唆している。

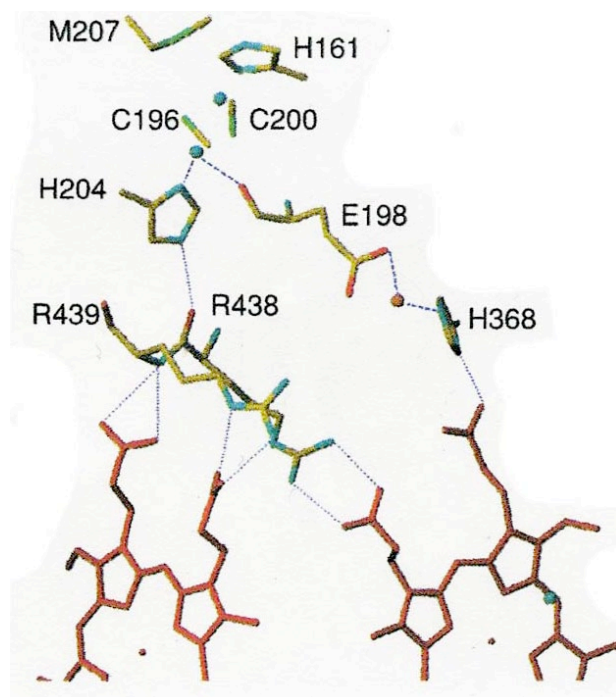


図 2. Cu_A , heme *a*, heme *a*₃ 間の水素結合のネットワーク¹¹⁾。

Cu_A 部位の 2 個の銅イオンは青球で示す。赤球はヘム鉄イオン。青球で示した Cu_B (右下コーナー近くに存在) は heme *a*₃ の鉄イオンの青球に近接している。もう一方の赤球は heme *a* の鉄イオンを示す。E198 と H368 の間の黄土色球は Mg^{2+} イオンである。

4. 2.3 Å分解能の構造決定

1998 年に酸化型/還元型の構造がそれぞれ 2.3/2.35 Å 分解能で決定された¹²⁾. この分解能の向上により, まず O_2 還元中心の還元型の構造で Cu_B^{1+} が平面 3 配置構造であることが示された. これは Cu_B が電子供与能力も配位子受容能力も非常に弱い, 極めて安定な構造であることを示している. この結果は Cu_B が Fe_{a3}^{2+} 結合した O_2 への第 2 の電子供与体として機能しないことを示している. この構造は A 中間体の安定性に寄与している. さらに Cu_B に配位している H240 イミダゾール基に Y244 が C-N 共有結合を形成していることが明らかになった (図 3)¹²⁾. この翻訳後修飾は O_2 還元に関与したプロトンポンプ酵素のすべてに保存されていることが明らかになっている. この Y244OH 基が A→P 変換の際の O-O 結合開裂のための電子供与体の一つとして機能していることを強く示唆している.

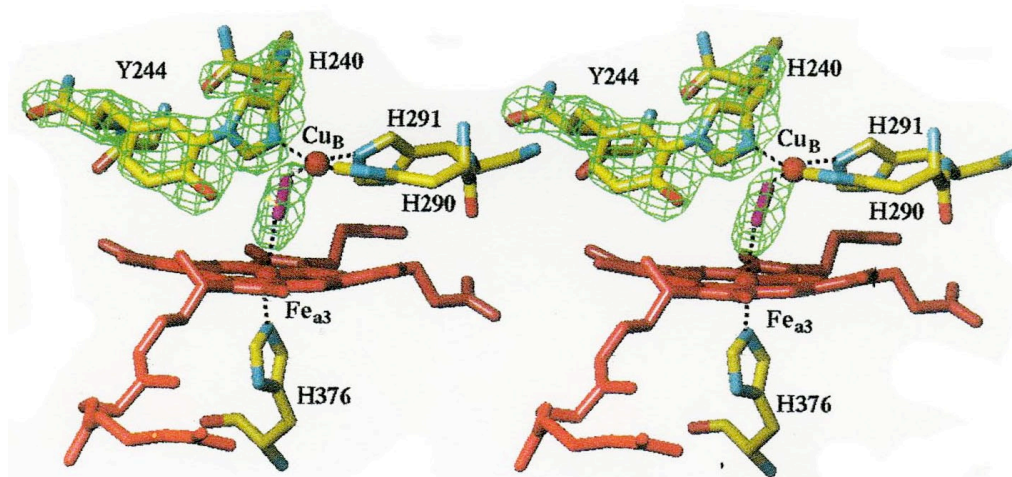


図 3. O_2 還元中心 (休止酸化型) の立体構造¹⁹⁾.
立体図表示. His240 のイミダゾール基と Tyr244 の OH 基との間に共有結合が形成されている. X線回析実験にフトンファクトリーが利用されたため Cu_B - Fe_{a3} 間の過酸化物が明瞭に認められる.

この分解能向上によりさらにプロトンポンプ経路が明らかになった. 図 4 に示されているように P-side (ミトコンドリア内膜外側, こちら側にプロトンが蓄積される.) の分子表面近くに位置する D51 が還元型で分子表面に露出することが認められた¹²⁾. またこの D51 が N-side (ミトコンドリア内膜内側) へ水素結合のネットワークと水経路で連結されていることが示された. また, この経路は heme a の周辺に配置されていることが示された. これらの X線構造はこの D51 を含む経路 (現在 H-pathway と呼ばれている.) がプロトンポンプ経路であることを強く示唆している (図 5)¹²⁾. また酸化型 (休止酸化型) には O_2^{2-} (過

酸化物) が Cu_B と Fe_{a3} との間に架橋していることが示された (図 3) ¹²⁾.

なお, これまでの X 線回析実験はフォトンファクトリーで 8°C で行われた.

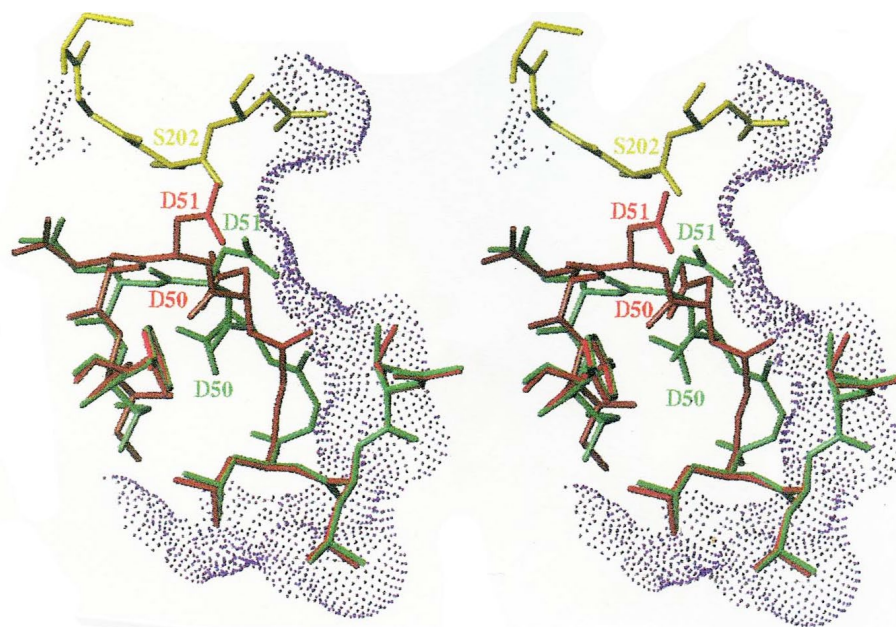


図 4. 酸化還元に伴う D51 の立体構造変化 ¹²⁾.

赤: 酸化型 2.3 Å 分解能. 緑: 還元型 2.35 Å 分解能. 黄: サブユニット II の構造 (酸化還元共役構造変化が認められない). 酸化型の水分子の近接可能表面が点で示されている. D51(緑構造)は還元型の時分子表面に露出している.

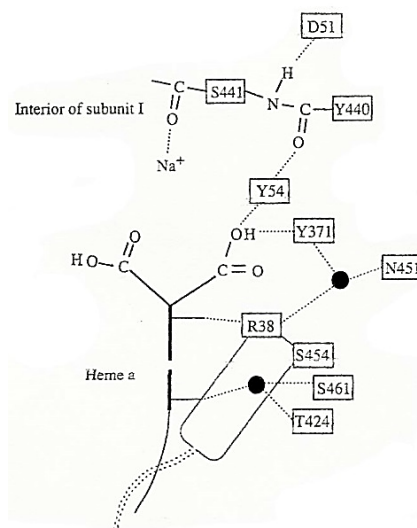


図 5. H-pathway (D51 へのミトコンドリア内膜内側からのプロトン輸送経路) の 2.3 Å 分解能の X 線構造に基づく構造の模式 ¹²⁾.

黒丸: 結晶構造中に認められる固定された水分子. Heme a のホルミル基が R38 と水素結合を形成している.

5. 酸化型/還元型 (1.8/1.9 Å) 分解能の構造解析

フォトンファクトリーより強いX線光源を持つ第3世代の放射光 (SPRING-8) を利用することにより分解能をさらに向上させることに成功した (2004)¹³⁾. この分解能の向上により図6に示されるように H-pathway の構造が格段に明瞭になった. 図6上図に示されている D51 の酸化還元共役立体構造変化には図10下図に示されるような水分子の構造変化が伴っている. さらにペプチド結合が水素結合のネットワークに組み込まれている¹³⁾. プロトンは, もし強力な供与体と受容体があればペプチド結合を経由して輸送されること, またその輸送にはペプチド結合の keto-form (-CO-NH-) の enol-form (-C(OH)=N-) に対する安定性のため方向性があることが知られている. したがって, このペプチド結合は P-side からのプロトン逆流を防ぐ機能を持つと考えられる.

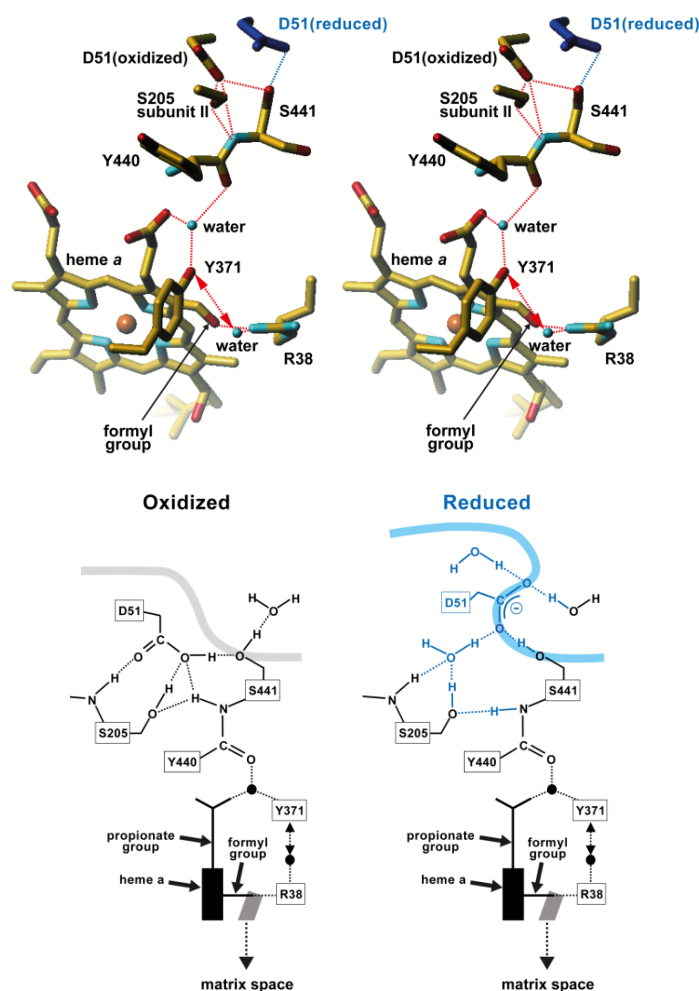


図6. 酸化還元に伴う D51 の立体構造変化 (酸化型 1.8 Å 分解能, 還元型 1.9 Å 分解能)¹³⁾.
上: 立体図. 下: D51 周辺の構造変化.

図 7 の模式が示すように H-pathway は上半分が水素結合のネットワーク，下半分が N-side の水が浸入することのできる経路（水経路）から構成されている．水経路には少なくとも 1 個以上の水分子が存在することのできる空間（キャビティ）があり，これが水の移動を促進している（図 7）¹⁴⁾．図 8(水素結合ネットワークの側面図)に示されるように heme *a* が水素結合のネットワークに 2 つの水素結合を形成している．heme *a* から，O₂還元中心への電子伝達の結果生じた正荷電がヘム周辺へ非局在化する．その影響がこの 2 つの水素結合を通じて，水素結合のネットワーク上にあるプロトンと静電的相互作用（静電的反発）を誘起し，プロトン能動輸送を駆動することをこの X線構造ははっきりと示している．

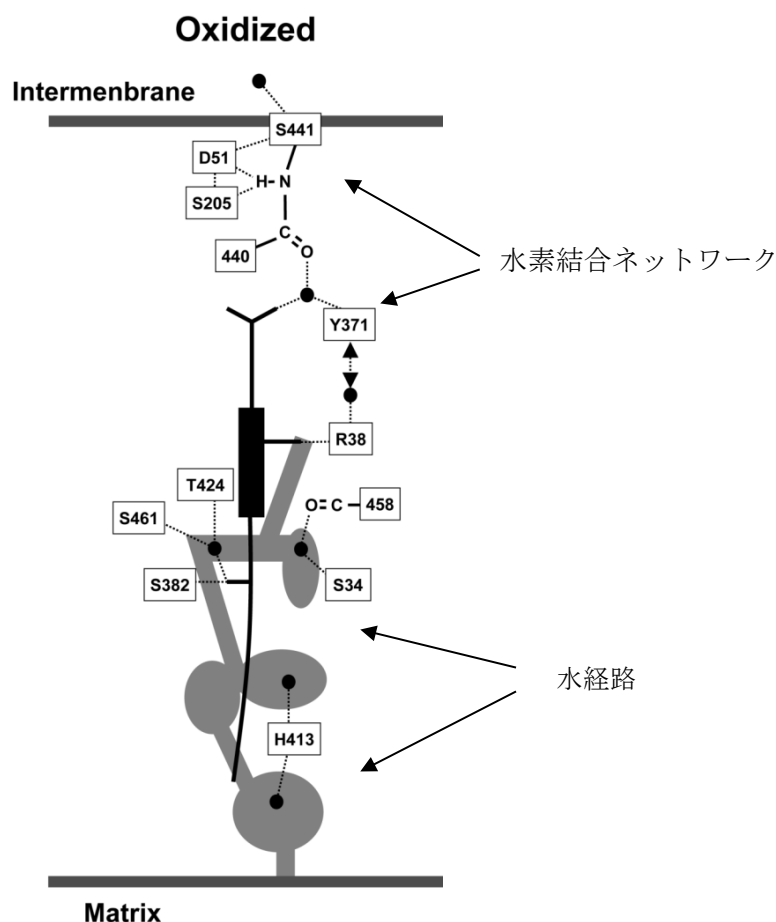


図 7. H-pathway (D51 へのミトコンドリア内膜内側からのプロトン輸送経路) の酸化型 1.8Å分解能の X 線構造に基づく構造の模式¹⁴⁾．全体構造の概略．長方形で heme *a* の側面を表示．上半分は水素結合ネットワーク，下半分は水経路から構成されている．灰色で示された領域にミトコンドリア内膜内部（N-side）の水が到達できる．円と楕円は水分子が保管され得るに十分な大きさの空間を示す．

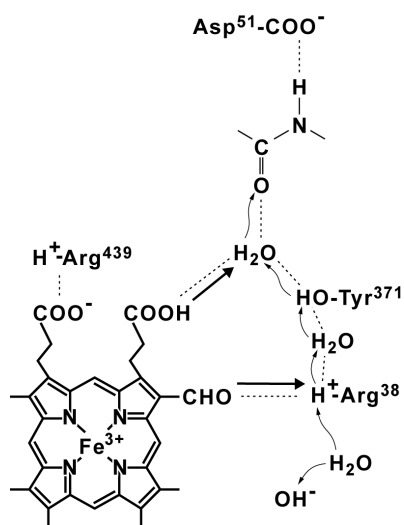


図 8. H-pathway (D51 へのミトコンドリア内膜内側からのプロトン輸送経路) の酸化型 1.8 Å 分解能の X 線構造に基づく構造の模式¹⁴⁾. heme a 平面の垂直方向からの水素結合ネットワークの構造模式.

しかし、静電的反発に駆動されるのであれば能動輸送の方向性を持つことは本来不可能である．このプロトンの逆流防止機構が X 線構造の分解能の向上により明らかになった．図 9(水経路の酸化還元共役 X 線構造変化), 図 10(水経路構造変化の模式図)に示す通り，水経路の最大のキャビティーが，本酵素が酸化されることにより消失することがこの分解能で明らかになった¹⁴⁾．このキャビティーの消失により水の交換速度は大幅に低下し，生理的時間範囲ではキャビティーは閉鎖されると考えられる．したがって，この開閉によりプロトン逆流を防止していると考えられる．

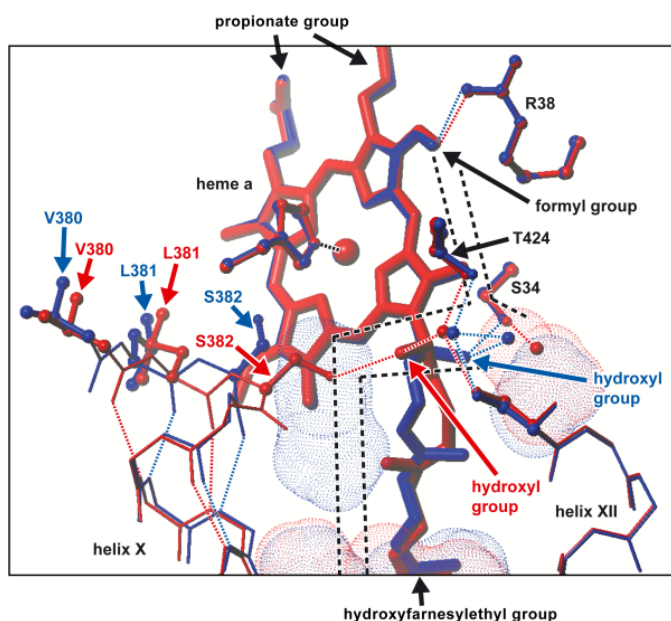


図 9. 酸化還元に伴う H-pathway の水経路の立体構造変化¹³⁾.

水経路の酸化還元に伴う立体構造変化. 青：酸化型 (1.8 Å 分解能), 赤：還元型 (1.9 Å 分解能). 水キャビティは点で表示. 青で示された構造は還元型の時にのみ認められる. 灰色, 青色で示された領域にミトコンドリア内膜内部 (N-side) の水が到達できる. 円と楕円は水分子が保管され得るに十分な大きさの空間を示す.

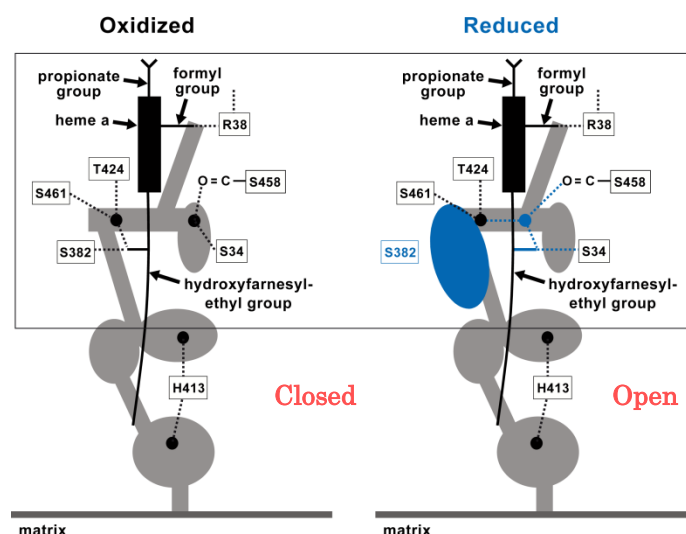


図 10. 酸化還元に伴う H-pathway の水経路の立体構造変化の模式図.

6. 呼吸阻害剤結合型酵素の X 線構造解析

上述の通り共鳴ラマン分光学的解析により、 O_2 還元反応の第 1 中間体 (A 中間体) は O_2 結合型であるが、第 2 中間体 (P 中間体) では O-O 結合が開裂していることが明らかになっている。したがって、正常な O_2 還元反応過程では O_2 が水にまで還元される (O-O 結合が開裂する) までの間の過程に生じる中間体は生成よりも消失の方が速いため検出は不可能である。そこで、種々の呼吸阻害剤 (O_2 の基質類似体) 結合型酵素の X 線構造解析により、 O_2 還元中心の機能を探索することにより O_2 還元機構の理解を深める努力が続けられている。

NO 結合型の X 線構造が 1.8 Å 分解能で決定された。(NO は O_2 の最も優れた類似体である。) 図 11 のように Cu_B は完全還元型の時と同様平面 3 配位構造であり配位子との距離は 2.5 Å であり Cu_B の安定性を考慮すれば配位子への電子伝達は O_2 が結合していても非常に遅いことを示唆している¹⁴⁾。さらに Y244OH からの電子伝達も図 11 に示されているように H240 のイミダゾール基により配位子への相互作用がほぼ完全に妨害されているため配位子への電子伝達は非常に遅いことを示している。同様の結果が CO 結合型についても認められる¹⁴⁾。これらの X 線構造解析結果は O_2 還元部位が配位子 (O_2) への 2 電子還元を防ぐ構造になっていることを示している。

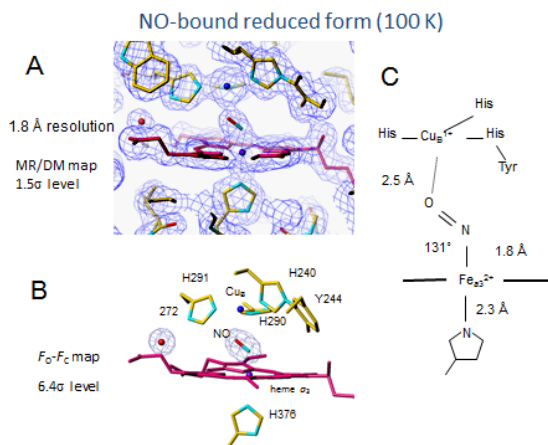


図 11. NO 結合型完全還元型ウシ心筋チトクロム酸化酵素の X 線構造²¹⁾.

A : 1.8 Å 分解能分解能の電子密度. B : A から決定された O_2 還元中心の構造. C : NO 配位構造.

次に CN 結合型は O_2 結合型の共鳴構造の一つである ($Fe^{3+}-O_2^-$) の類似体と考えられる. この X 線構造が 2.05 Å 分解能で決定された (図 12A)¹⁴⁾. CN⁻ 結合により Cu_B の配位構造が大きく変化し, 結合している CN⁻ に対して 3 本の電子伝達経路が形成された (図 14C)¹⁴⁾. Fea_3^{2+} からは 2 電子の供与が可能であるのでこの構造は 4 電子の同時供与を強く示唆している (図 12D). 言いかえると O_2 還元中心は O_2 が結合した時さらに 2 本の電子伝達経路を形成し, 4 電子還元により O_2 を水にまで還元することを強く示唆している. O_2 に 1 電子ずつ逐次供与すると種々の活性酵素種が形成される. しかし, 本酵素はここに強く示唆されているように 4 電子還元により活性酵素種を形成せずに O_2 を水にまで還元する.

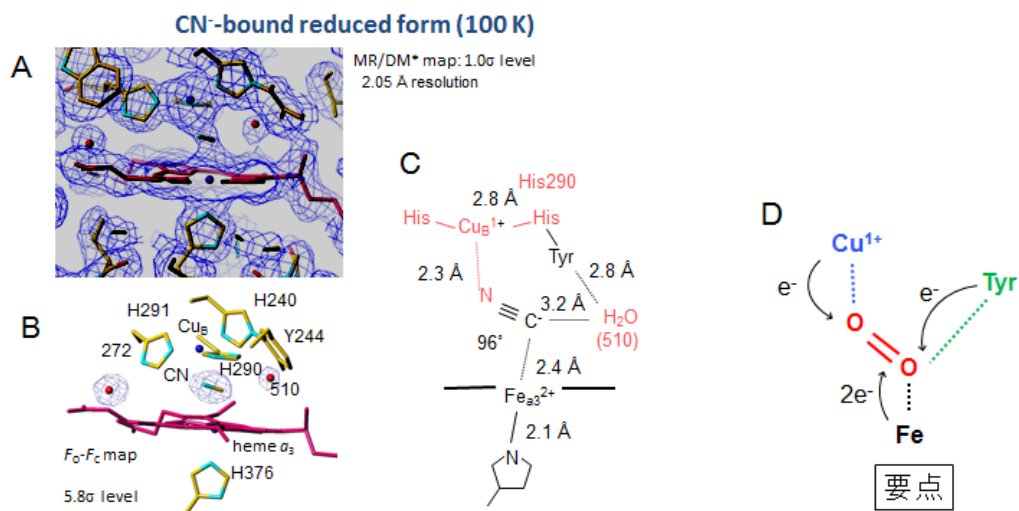


図 12. CN 結合型完全還元型ウシ心筋チトクロム酸化酵素の X 線構造¹⁴⁾.

A : 2.05 Å 分解能の電子密度. B : A から決定された O_2 還元中心の構造. C : CN 配位構造. CN 結合によって変化した構造は赤で示されている. D : C に基づいて推定できる O_2 結合型酵素の立体構造.

COやNO結合により還元型で認められる水経路最大のキャビティーが完全酸化型の時と同様に閉鎖されることが明らかになった。また、P、F、O 中間体でも同様に閉鎖されることがそれらのX線構造は示していた。したがって、水経路はO₂還元中心が還元型で配位子が結合していない時だけ開いており、N-side からのプロトン（ヒドロニウムイオン）の取り組みを可能にする¹⁴。O₂還元のための電子はチトクロムcから1電子ずつCu_A, heme aを経由してO₂還元中心に伝達される。詳細な電位解析により、チトクロムcからの1電子当量の伝達（1代謝回転あたり合計4電子当量）に共役して1当量のプロトンがポンプされることが知られている。本酵素の代謝回転は図13のように要約することができる。O₂が結合してから完全還元型（図中のR 中間体）が再生されるまでキャビティーは閉鎖されたままである。したがって、R 中間体が生じてからO₂が結合するまでに4当量のプロトンが水素結合ネットワークに取り込まれなければならない。しかし、1.8Å分解能の構造では4当量のプロトン受容が可能であるかどうかは明確ではない。プロトン受容部位の探索のため、現在さらに高分解能のX線構造を決定するための努力が続けられている。

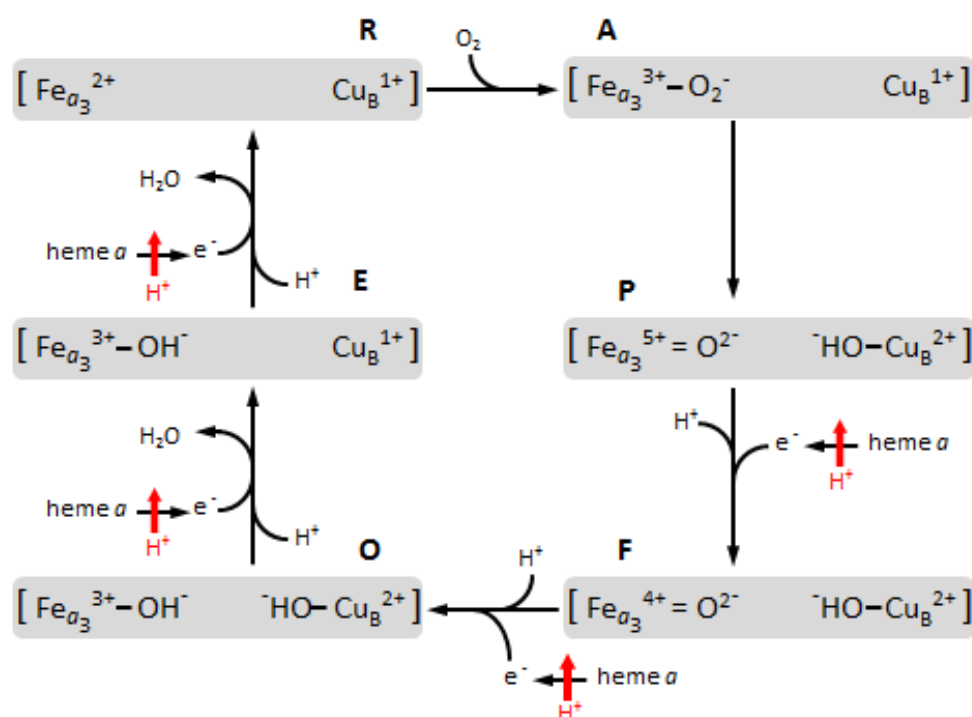


図13. チトクロム酸化酵素のO₂還元代謝回転とプロトンポンプとの共役.

P 中間体での第4番目の酸化当量は簡単のためFea₃に置かれている。Y244に存在する可能性が最も高い。

7. おわりに

機能中心を構成するアミノ酸残基はタンパク質外で人為的に構成することが困難な環境に置かれている可能性が高い。したがって、このような環境で進行する化学反応を既存の化学の語彙だけで記述することは不可能である可能性がある。何故なら、既存の化学は、基本的には、タンパク質外の均一溶媒系での知見に基づいて構築されてきているからである。したがって、蛋白質機能研究の推進のためには化学の語彙を増やす必要がある。ここで生物学と化学とが融合する。これがピコバイオロジーの目標の一つである。

ウシ心筋チトクロム酸化酵素は 1941 年に薬師寺 奥貫によって単離され¹⁵⁾, 1961 年に米谷によって微結晶化された¹⁶⁾。それからさらに 33 年後に X 線回折実験が可能な結晶が得られ、上述の通り 1995 年に 2.8 Å 分解能の X 線構造が決定された⁸⁾。さらに 15 年後に 1.8 Å 分解能に到達した¹⁴⁾。しかし、まだ既存の化学の言葉だけでは説明できない現象には出会っていない。しかし、上述の通り分解能の向上に伴って新世界が開けるように感じられるほど、既存の化学の言葉で記述はできるが、予想外の発見の連続であった。他の膜タンパク質についても分解能の向上は同様の驚きをもたらすに違いないと思われる。しかし、中程度の分解能に到達すればともかくアミノ酸側鎖が見えるようになる。そこから分解能を高めるのは 2.8 Å 分解能に到達するより通常はるかに困難になる。それでも高分解能に挑戦する価値があることは、例えば分解能 2.3 Å から 1.8 Å への向上によりプロトンポンプ経路の模式図が図 5 から図 7 へと書き換えられたことから明らかである。

上述のチトクロム酸化酵素機能研究は SPring-8 が稼働し始めてから高強度の X 線光源が利用できるようになったため加速度的に進展してきている。しかし、X 線が強くなればなるほどタンパク質への X 線損傷が激しくなる。このため結晶を凍結することによって損傷を軽減しなければならない。しかし、蛋白質は水溶液中で結晶化されているため氷点下では氷が生じて結晶を破壊する。そのため、どのようにして氷形成を防ぎながら凍結するかが X 線回折実験の成否を決定する最も重要な要因の一つである。この結晶の凍結条件の探索と凍結結晶の保存のために大量の液体窒素が低温センターを通じて自由に利用できたことも上述の研究成果の達成に不可欠な要件の一つである。この場を借りて謝意を表したい。

参考文献

1. T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, 269, 1069–1074.

2. S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, 376, 660–669.
3. B. Kadenbach, M. Ungibauer, J. Jarausch, U. Buge, L. Kuhn-Nentwig, *Trends Biochem. Sci.* **1983**, 8, 398–400.
4. S. Ferguson-Miller, G. T. Babcock, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2889–2908
5. P. M. Kroneck, W. A. Antholine, J. Riester, W. G. Zumft, *FEBS Lett.* **1988**, 242, 70–74.
6. T. Ogura, S. Hirota, D. A. Proshlyakov, K. Shinzawa-Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5443–5449.
7. T. Ogura, S. Takahashi, S. Hirota, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, E. H. Appelman, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8527–8536.
8. T. Ogura, S. Takahashi, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5630–5631.
9. S. W. Han, Y. C. Ching, D. L. Rousseau, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, 87, 2491–2495.
10. C. Varotsis, W. H. Woodruff, G. T. Babcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6439–6440.
11. T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1996**, 272, 1136–1144
12. S. Yoshikawa, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, E. Yamashita, N. Inoue, M. Yao, M. J. Fei, C. P. Libeu, T. Mizushima, H. Yamaguchi, T. Tomizaki, T. Tsukihara, *Science* **1998**, 280, 1723–1729.
13. T. Tsukihara, K. Shimokata, Y. Katayama, H. Shimada, K. Muramoto, H. Aoyama, M. Mochizuki, K. Shinzawa-Itoh, E. Yamashita, M. Yao, Y. Ishimura, S. Yoshikawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 15304–15309.
14. K. Muramoto, K. Ohta, K. Shinzawa-Itoh, K. Kanda, M. Taniguchi, H. Nabekura, E. Yamashita, T. Tsukihara, S. Yoshikawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 7740–7745.
15. E. Yakushiji, O. K., *Proc. Impact Acad. Japan* **1941**, 17, 205–223.
16. T. Yonetani, *J. Biol. Chem.* **1961**, 236, 1680–1688

3. 寒 剤 を 用 い た 研 究 実 績

2015 年度

国内外学会等

1. 山田陽彦・小山岳秀・上田光一・水戸 毅・芳賀芳範 (原子力機構先端基礎): SmS の圧力下 NMR 測定 II, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大), 2015
2. 水戸 毅・江見直哉・西山功兵・谷口太一・小山岳秀・上田光一・小原孝夫・水牧仁一朗 (JASRI/SPring-8)・河村直己 (JASRI/SPring-8)・石松直樹 (広大院理)・北川健太郎 (東大院理)・小山内湧人 (茨大院理工)・林健人 (茨大院理工)・伊賀文俊 (茨大理)・N. Shitsevalova (Nat'l. Acad. Sci. Ukraine): 小さな半導体ギャップを持つ Sm 系化合物における電子状態 SmB₆ の価数・磁性・ギャップ, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大), 2015
3. 小山内湧人 (茨大院理工)・菊地翔弥 (茨大院理工)・伊賀文俊 (茨大院理工・理)・水戸 毅・佐藤桂輔 (茨城高専)・近藤晃弘 (東大物性研)・金道浩一 (東大物性研): 価数揺動系 Sm_{1-x}R_xB₆(R=Yb²⁺, La³⁺, Zr⁴⁺) のエネルギーギャップの組成依存性と厚み依存性, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大), 2015
4. T. Mito, N. Emi, T. Koyama, K. Ueda, N. Kawamura (JASRI/SPring-8), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8), N. Ishimatsu (広大院理), F. Iga (茨大理): Electronic states in the pressure-induced magnetically ordered phase in SmB₆, International Workshop on Itinerant-Electron Magnetism (京都大学), 2015
5. 江見直哉・小山岳秀・西山功兵・上田光一・水戸 毅・水牧仁一朗 (JASRI/SPring-8)・河村直己 (JASRI/SPring-8)・石松直樹 (広大院理)・北川健太郎 (東大院理)・加賀山朋子 (阪大基極セ)・H. Nguyen (阪大基極セ)・清水克哉 (阪大基極セ)・伊賀文俊 (茨大理)・N. Shitsevalova (Nat'l. Acad. Sci. Ukraine): X 線吸収分光・NMR 測定による近藤半導体 SmB₆ の高圧下電子状態, 日本物理学会第 71 回年次大会(東北学院大), 2016
6. 小山岳秀・山田陽彦・上田光一・水戸 毅・芳賀芳範 (原子力機構先端研): NMR からみた SmS の圧力効果, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大), 2015
7. 小山岳秀・山田陽彦・上田光一・水戸 毅・芳賀芳範 (原子力機構先端研): SmS における圧力誘起磁気秩序の NMR 研究, 日本物理学会第 71 回年次大会(東北学院大), 2016
8. 小山内湧人 (茨大院理工)・菊地翔弥 (茨大院理工)・平野 航 (茨大理)・水戸 毅・佐藤桂輔 (茨城高専)・近藤晃弘 (東大物性研)・金道浩一 (東大物性研)・伊賀文俊 (茨大

- 院理工・理): 価数揺動系 SmB_6 の試料厚み依存性と $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ ($\text{R}=\text{Yb}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$) におけるエネルギーギャップの組成依存性, 日本物理学会第 71 回年次大会(東北学院大), 2016
9. T. Koyama, F. Ueyama, T. Maruyama, K. Ueda, T. Mito, A. Mitsuda (九大院理), H. Wada (九大院理): NMR study of EuNi_2Si_2 with trivalent Eu, International orkshop on Itinerant-Electron Magnetism (2015, 京都大学), 2015
 10. 中山大将・河合秀晃・小山岳秀・上田光一・水戸毅・辻井直人 (物材機構)・J.L. Sarrao (LANL)・B. Idzikowski (Polish Acad. of Sci.): 中間価数物質 YbXCu_4 ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{In}$) の NMR/NQR 測定, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大), 2015
 11. 山岡人志 (理研 SPring-8)・辻井直人 (理研基幹研)・鈴木通人 (物材機構)・山本義哉 (関西学院大理工)・Ignace Jarrige (BNL NSLS II)・佐藤仁 (広島大 HiSOR)・Jung-Fu Lin (テキサス大)・水戸毅・櫻井裕也 (理研基幹研)・平岡望 (NSRRC 台湾)・石井啓文 (NSRRC 台湾)・Ku-Ding Tsuei (NSRRC 台湾)・酒井治 (理研基幹研)・水木純一郎 (関西学院大理工)・M. Giovannini (Genova 大)・E. Bauer (ウィーン工科大): Cubic YbCu_5 系化合物の高圧下における Yb 価数の異常な振舞い, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大), 2015
 12. 水牧仁一朗 (JASRI/SPring-8)・筒井智嗣 (JASRI/SPring-8)・杉本邦久 (JASRI/SPring-8)・広瀬雄介 (新潟大理)・角田竜馬 (新潟大自然)・水戸毅・摂待力生 (新潟大理): 価数転移物質 YbInCu_4 の 1 次構造相転移に関する新しい知見, 日本物理学会第 71 回年次大会(東北学院大), 2016
 13. 江見直哉・濱端良輔・中山大将・三木俊宙・小山岳秀・上田光一・水戸毅・小堀洋 (千葉大院理)・松本裕司 (名工大)・芳賀芳範 (原子力機構先端研)・山本悦嗣 (原子力機構先端研)・Zachary Fisk (原子力機構先端研, カリフォルニア大)・辻井直人 (物材機構): NMR・NQR 測定による URu_2Si_2 の価数とスピン揺らぎ, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大), 2015
 14. 濱端良輔・江見直哉・中山大将・三木俊宙・小山岳秀・上田光一・水戸毅・小堀洋 (千葉大院理)・松本裕司 (名工大)・芳賀芳範 (原子力機構先端研)・山本悦嗣 (原子力機構先端研)・Zachary Fisk (原子力機構先端研, カリフォルニア大)・辻井直人 (物材機構): URu_2Si_2 と非磁性参照物質 ThRu_2Si_2 , LaRu_2Si_2 との NMR/NQR 測定による比較, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大), 2015
 15. N. Emi, R. Hamabata, D. Nakayama, T. Miki, T. Koyama, K. Ueda, T. Mito, Y. Kohori (千葉大院理), Y. Matsumoto (名工大), Y. Haga (原子力機構先端研), E. Yamamoto (原子力機構先端研), Z. Fisk (原子力機構先端研・カリフォルニア大), N. Tsujii (物材機構): NMR and NQR studies of URu_2Si_2 and isostructural nonmagnetic references, International Workshop on Itinerant-Electron Magnetism (京都大学), 2015

16. 濱端良輔・江見直哉・小山岳秀・上田光一・水戸毅・本山岳 (島根大院総合理工)・松本裕司 (名工大)・芳賀芳範 (原子力機構先端研)・山本悦嗣 (原子力機構先端研)・Zachary Fisk (原子力機構先端研, カリフォルニア大): NMR 測定による URu_2Si_2 の隠れた秩序相と常磁性相における異方性の研究, 日本物理学会第 71 回年次大会 (東北学院大), 2016
17. 上田光一・小山岳秀・水戸毅・小原孝夫: CDW と超伝導を示す物質の電子状態についての NMR による研究 IV, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大), 2015
18. 上田光一・小山岳秀・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 NMR による電子状態の研究, 日本物理学会第 71 回年次大会 (東北学院大), 2016
19. 森岡亮 (徳島大工)・川崎祐 (徳島大工)・岸本豊 (徳島大工)・中村浩一 (徳島大工)・西山功兵・小山岳秀・水戸毅・馬場拓行 (東大物性研)・山内徹 (東大物性研)・磯部正彦 (マックスプランク研)・上田寛 (豊田理化学研): パナジウムブロンズ $\text{Ag}_{2/3}\text{V}_2\text{O}_5$ における金属絶縁体転移の NMR による研究 III, 日本物理学会第 71 回年次大会 (東北学院大), 2016
20. 小山岳秀・岩崎聡・山田陽彦・上田光一・水戸毅・青山悠司 (新潟大院自然)・中野智仁 (新潟大院自然)・武田直也 (新潟大工): 立方晶 $\text{Ce}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ の基底状態の NMR による研究, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大), 2015
21. T. Koyama, H. Yamada, K. Ueda, T. Mito, Y. Aoyama (新潟大院自然), T. Nakano (新潟大院自然), N. Takeda (新潟大工): NMR studies on polyphosphide $\text{Ce}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$, TMU International Symposium on New Quantum Phases Emerging from Novel Crystal Structure, (首都大学東京), 2015

発表論文

1. K. Nishiyama, T. Mito, G. Prist' a's (Slovak Acad. Sci.), T. Koyama, K. Ueda, T. Kohara, S. Gab' ani (Slovak Acad. Sci.), K. Flachbart (Slovak Acad. Sci.), H. Fukazawa (千葉大院理), Y. Kohori (千葉大院理), N. Takeshita (産総研), N. Shitsevalova (Nat'l. Acad. Sci. Ukraine), H. Ikeda (立命館大理): High-pressure induced modifications in the hybridization gap of the intermediate-valence compound SmB_6 , Phys. Rev. B **93**, 121111(R) (2016)
2. T. Koyama, Y. Maeda, K. Ueda, T. Mito, H. Sugawara (神大自然): Nuclear Quadrupole Resonance Measurement of the Ferromagnetic Filled-Skutterudite Compound $\text{EuRu}_4\text{Sb}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 085001-1-2 (2015)
3. T. Koyama, T. Maruyama, K. Ueda, T. Mito, A. Mitsuda (九大院理), M. Umeda (九大院理), M. Sugishima (九大院理), H. Wada (九大院理): Zero-field NMR and NQR studies of magnetically ordered state in charge-ordered EuPtP , Phys. Rev. B **91**, 094419 1-4 (2015)
4. N. Emi, R. Hamabata, D. Nakayama, T. Miki, T. Koyama, K. Ueda, T. Mito, Y. Kohori (千葉大院理), Y. Matsumoto (名工大), Y. Haga (原子力機構先端研), E. Yamamoto (原子力

- 機構先端研), Z. Fisk (原子力機構先端研, カリフォルニア大), N. Tsujii (物材機構): Magnetic and Electronic Properties of URu_2Si_2 Revealed by Comparison with Nonmagnetic References ThRu_2Si_2 and LaRu_2Si_2 , J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 063702-1-4 (2015)
5. T. Koyama, H. Yamada, K. Ueda, T. Mito, Y. Aoyama (新潟大院自然), N. Nakano (新潟大院自然), N. Takeda (新潟大工): NMR studies on polyphosphide $\text{Ce}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$, J. Physics: Conference Series **683**, 012027 (2016)

Low-Temperature Physics & Superconductivity 大学院物質理学研究科
物質機能解析部門
電子物性学

2015 年度

国内外学会等

1. 小川翔平(島根大)・本山岳(島根大)・松林和幸(東大)・山口明・藤原賢二(島根大)・三好清貴(島根大)・西郡至誠(島根大)・武藤哲也(島根大)・上床美也(東大)・住山昭彦:メタ磁性を示すCe化合物における磁場中点接合分光実験III, 日本物理学会秋季大会(関西大, 2015)
2. 本山岳(島根大)・山口明・松林和幸(東大)・小川翔平(島根大)・武藤哲也(島根大)・三好清貴(島根大)・西郡至誠(島根大)・藤原賢二(島根大)・住山昭彦・上床美也(東大):圧力誘起超伝導体CeIn₃の圧力下点接合分光実験, 日本物理学会第71回年次大会(東北学院大, 2016)
3. 田中博之・山口明・郷地順・川崎郁斗・住山昭彦・小泉昭久・伊藤真義(JASRI)・櫻井吉晴(JASRI):液体⁴Heの高分解能コンプトン散乱実験, 日本物理学会秋季大会(関西大, 2015)
4. Y. Aoki (東工大), I. Iwasa (神奈川大), T. Miura (東工大), A. Yamaguchi and Y. Okuda (東工大): Control of Network Pinning Length of Dislocations in Solid Helium-4, 2015 International Symposium on Quantum Fluids and Solids, (USA, Niagara Falls, 2015)
5. 川崎郁斗・佐近優美(茨城大)・横山淳(茨城大)・藤森伸一(原研)・山上浩志(京産大):光電子分光によるSr_{1-x}LaxRuO₃におけるRu 4d電子状態の研究, 日本物理学会第71回年次大会(東北学院大, 2016)
6. 青山輝慶・郷地 順・川勝大地・山口 明・住山昭彦・本山 岳(島根大)・広瀬雄介(新潟大)・摂待力生(新潟大)・仲村愛(琉球大)・辺土正人(琉球大)・仲間隆男(琉球大)・大貫惇睦(琉球大):カイラル構造を持つNbSi₂, TaSi₂の超伝導特性, 日本物理学会秋季大会(関西大, 2015)
7. 吉田誠(東大)・山下穰(東大)・山口明・瀧川仁(東大)・石川孟(東大)・山浦淳一(東工大)・岡本佳比古(名大)・広井善二(東大):ボルボサイト低磁場相の磁気構造とスピンゆらぎ, 日本物理学会秋季大会(関西大, 2015)
8. A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, I Kawasaki, A. Yamaguchi, G. Motoyama (島根大), Y. Hirose (新潟大), R. Settai (新潟大) and Y. Onuki (琉球大): Search for spontaneous magnetization in noncentrosymmetric superconductors, TMU International Symposium 2015(首都大, 2015)

9. 鈴木栄男(芝浦工大)・片山和哉(東工大)・川崎郁斗・渡邊功雄(理研)・田中秀数(東工大): $S = 1/2$ カゴメ格子磁性体 $(\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x)_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ の量子臨界点近傍における縦磁場中ミュオンスピン緩和測定, 日本物理学会第 71 回年次大会(東北学院大, 2016)

発表論文

1. J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama (島根大), Y. Haga (原研) and Y. Ōnuki (琉球大): Josephson Effect and Point-Contact Spectroscopy Studies of the Anomaly Observed in the Superconducting State of the Heavy-Fermion Compound UBe_{13} , Journal of Physical Society of Japan Vol. **84** (2015) 094714
2. G. Motoyama (島根大), S. Ogawa (島根大), K. Matsubayashi (東大), K. Fujiwara (島根大), K. Miyoshi (島根大), S. Nishigori (島根大), T. Mutou (島根大), A. Yamaguchi, A. Sumiyama and Y. Uwatoko (東大): Point-Contact Spectroscopy of Heavy Fermion Compounds CeCu_6 and CeAl_3 in Magnetic Field, Physics Procedia Vol. **75** (2015) 296
3. Y. Aoki (東工大), I. Iwasa (神奈川大), T. Miura (東工大), A. Yamaguchi and Y. Okuda (東工大): Shear modulus of solid helium-4 confined in a 10 μm gap: Phys. B: Cond. Matt. Vol. **482** (2016) 19
4. I. Kawasaki, K. Fujimura (茨城大), I. Watanabe (理研), M. Avdeev (ANSTO), K. Tenya (信州大), and M. Yokoyama (茨城大): Muon Spin Relaxation and Neutron Diffraction Studies of Cluster-Glass States in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{RuO}_3$, Journal of Physical Society of Japan Vol. **85** (2016) 054701
5. S. Heguri (東北大), N. Kawade, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, K. Tanigaki (東北大), M. Kobayashi: Superconductivity in the Graphite Intercalation Compound BaC_6 , Phys. Rev. Lett. Vol. **114** (2105) 247201
6. K. Takahashi (神戸大), K. Kawamukai (神戸大), T. Mochida (神戸大), T. Sakurai (神戸大), H. Ohta (神戸大), T. Yamamoto (慶応大), Y. Einaga (慶応大), H. Mori (東大), Y. Shimura (東大), T. Sakakibara (東大), T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama: Antiferromagnetic Transition in a Novel Star-shaped High-spin Fe(III) Tetranuclear Cluster from a Mononuclear Coordination Anion Featuring pi-Extended Schiff Base Ligands, Chem. Lett., **44**(2015) ,840
7. M.Y. Kimura (大阪大), K. Fukushima (大阪大), H. Takeuchi (大阪大), S. Ikeda (大阪大), H. Sugiyama (大阪大), Y. Tomida (大阪大), G. Kuwahara (大阪大), H. Fujiwara (大阪大), T. Kiss(大阪大), A. Yasui (原研), I. Kawasaki, H. Yamagami (京産大), Y. Saitoh (原研), T. Muro (JASRI), T. Ebihara (静岡大) and A Sekiyama (大阪大): Soft x-ray angle-resolved and resonance photoemission study of CeCu_2Ge_2 and LaCu_2Ge_2 , Journal of Physics: Conference Series Vol. **592** (2015) 012003

8. D. Kawakatsu, A. Sumiyama, J. Gouchi, A. Yamaguchi, G. Motoyama (島根大), Y. Hirose (新潟大), R. Settai (新潟大) and Y. Onuki (琉球大): Test of Spontaneous Magnetization of Non-centrosymmetric Superconductor LaIrSi_3 , Journal of Physical Society of Japan Vol. **85** (2016) 025002
9. A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, I. Kawasaki, A. Yamaguchi, G. Motoyama (島根大), Y. Hirose (新潟大), R. Settai (新潟大) and Y. Onuki (琉球大): Search for spontaneous magnetization in noncentrosymmetric superconductors, Journal of Physics: Conference Series Vol. **683** (2016) 012029

2015 年度

国内外学会等

1. 中村 歩・池田修悟・小林寿夫:「(Sr,K)Fe₂As₂ の単結晶育成と物性」日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大学 2015 年 9 月)
2. 池田修悟・土屋 優・張 小威(KEK-PF)・亀卦川卓美(KEK-PF)・岸本俊二(KEKPF)・依田芳卓(JASRI)・小林寿夫:「AFe₂As₂ (A: Sr, Eu) の磁性と超伝導」日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大学 2015 年 9 月)
3. 土屋 優・池田修悟・岸本俊二(KEK-PF)・亀卦川卓美(KEK-PF)・平尾直久(JASRI)・今田沙織(JASRI)・大石泰生(JASRI)・小林寿夫:「K_xFe_{2-y}S₂ の圧力誘起相転移の研究」日本物理学会第 70 回年次大会(東北学院大学 2016 年 3 月)
4. 池田修悟・土屋 優・張 小威(KEK-PF)・亀卦川卓美(KEK-PF)・岸本俊二(KEKPF)・小林寿夫:「核共鳴前方散乱実験による圧力下 EuFe₂As₂ の電子状態の研究」日本物理学会第 70 回年次大会(東北学院大学 2016 年 3 月)
5. 池田修悟:「⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱実験による鉄系超伝導体 EuFe₂As₂ の磁性と超伝導の相関」構造物性研究センタープロジェクト「P-V -T-dε/dt 構造物性」キックオフ研究会(構造物性研究センター2016 年 2 月)
6. H. Kobayashi: Nuclear resonance scattering on iron-based high-*T_c* superconductors. The 33rd International Conference on Applications of Mössbauer Effect (Hamburg, Germany, 2015 年 9 月).
7. Y. Tsuchiya, S. Ikeda, and H. Kobayashi: ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopic studies of single-crystalline K_xFe_{2-y}S₂ and KFe_{2-y}Se₂. The 33rd International Conference on Applications of Mössbauer Effect (Hamburg, Germany, 2015 年 9 月).
8. S. Ikeda, Y. Tsuchiya, X. Zhang (KEK-PF), S. Kishimoto (KEK-PF), T. Kikegawa (KEKPF), Y. Yoda (JASRI), and H. Kobayashi: Study of magnetism and superconductivity in EuFe₂As₂. International Workshop on Itinerant-Electron Magnetism (Kyoto, Japan, 2015 年 9 月)
9. 阪口友唯・池田修悟・河村直己(JASRI)・水牧仁一朗(JASRI)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻 知(東大)・石松直樹(広島大)・小林寿夫:「多重極限環境下における β-YbAlB₄ の X 線吸収分光 III」日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大学 2015 年 9 月)

10. 鵜川絵里・阪口友唯・池田修悟・小林寿夫:「層状 Yb 化合物の圧力下の物性研究」第 56 高圧討論会(JMS アステールプラザ 2015 年 11 月)
11. 永澤延元・池田修悟・下田愛子(京大)・和氣 剛(京大)・田畑吉計(京大)・中村裕之(京大)・小林寿夫:「単結 M 型 Sr フェライトの強磁場下 ^{57}Fe メスバウアー分光」第 39 回日本磁気学会学術講演会(名古屋大学 2015 年 9 月)
12. N. Nagasawa, S. Ikeda, A. Shimoda (京大), T. Waki (京大), Y. Tabata (京大), H. Nakamura (京大), and H. Kobayashi: Single-crystalline M-type Sr hexaferrites studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The 33rd International Conference on Applications of Mössbauer Effect (Hamburg, Germany, 2015 年 9 月)
13. 田中博之・山口明・郷地順・川崎郁斗・住山昭彦・小泉昭久・伊藤真義(JASRI)・櫻井吉晴(JASRI):「液体 ^4He の高分解能コンプトン散乱実験」日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大学 2015 年 9 月)
14. 小泉昭久・D. Vyalikh(ドレスデン大)・K. Kummer(ESRF)・C. Geibel(マックス・プランク)・伊藤真義(JASRI)・櫻井吉晴(JASRI):「コンプトン散乱二次元再構成実験による YbIr_2Si_2 の電子構造の研究」日本物理学会第 70 回年次大会(東北学院大学 2016 年 3 月)
15. 山口将志・武元亮頼・小泉昭久・天野壯・橋本智・堀史説(阪府大)・宮本修治:「レーザー Compton 散乱ガンマ線ビームを用いた磁気 Compton 散乱測定」第 12 回日本加速器学会年会(プラザ万象 2015 年 8 月)
16. 宮本修治・山口将志・武元亮頼・松本卓也・橋本智・天野壯・小泉昭久:「準単色偏光 LCS ガンマ線による物性研究」日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大学 2015 年 9 月)

発表論文

1. Y. Sakaguchi¹, S. Ikeda, K. Kuga (東大), S. Suzuki (東大), S. Nakatsuji (東大), N. Hirao (JASRI), Y. Ohishi (JASRI), and H. Kobayashi: Pressure-induced local structural changes in heavy Fermion β - YbAlB_4 . J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 023602-1-4
2. H. Kobayashi, S. Ikeda, Y. Yoda (JASRI), N. Hirao (JASRI), Y. Ohishi (JASRI), J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, R. Lengsdorf, D.I. Khomskii, and M.M. Abd-Elmeguid Pressure-induced unusual metallic state in EuNiO_3 . Phys. Rev. B **91** (2015) 195148-1-9
3. A. Koizumi, Y. Kubo (日大), G. Motoyama (島根大), T. Yamamura (東北大), M. Itou (JASRI), and Y. Sakurai (JASRI): Visual understanding of the hidden order transition in URu_2Si_2 by high-resolution x-ray Compton scattering. Phys. Rev. B **92** (2015) 125112-1-6

2015 年度

国内外学会等

1. 田中義人: 放射光時間分解X線回折法: 高速構造ダイナミクス, 第 53 回化合物新磁性材料専門研究会, (東京大学 2015 年 7 月)
2. 田中義人: 高輝度X線光源を用いた無機単結晶の高速時間分解X線回折測定, 平成 27 年度日本結晶学会年会及び総会, (大阪府立大学 2015 年 10 月)
3. 田中義人: 放射光・XFEL・レーザーを用いた時間分解実験の取り組み, H27 年度 大学放射光利用 播磨報告会, (姫路 2016 年 2 月)
4. 田中義人: 時間分解X線回折法を用いた光物性研究とその展望, 豊田理化学研究所特定課題研究「マルチプローブ融合利用による新奇強誘電体材料の物性解明」第4回研究会 量子ビームを用いた時分割顕微計測の現在と未来, (大阪 2016 年 2 月)
5. Ryuki Matsushita, Ryutaro Shiraishi, Maki Nagashima, Ayato Kimura, Takayuki Hasegawa, Kiyoshi Ishikawa, and Yoshihito Tanaka: "Development of timeresolved visible-infrared spectrometer in combination with synchrotron X-ray scattering experiments, The 5th Short-term Student Exchange Program, Aug. 20-23, 2015, University of Hyogo, Japan.
6. Ryutaro Shiraishi, Ryuki Matsushita, Takehisa Ueta, Takayuki Hasegawa, Kiyoshi Ishikawa, and Yoshihito Tanaka: (Best Presentation Award) "Time resolved X-ray diffraction study of a laser-illuminated silicon crystal using synchrotron radiation, The 5th Short-term Student Exchange Program, Aug. 20-23, 2015, University of Hyogo, Japan.
7. 松下龍樹, 白石龍太郎, 上田忠彌, 木村彩人, 白井志樹, 永島麻紀, 大浦正樹, 石川潔, 長谷川尊之, 田中義人: ナノ秒時間分解 X 線回折法を用いたシリコン単結晶における光誘起格子歪の測定, 日本物理学会 2015 年秋季大会(関西大学 2015 年 9 月)
8. 白石龍太郎, 松下龍樹, 上田忠彌, 永島麻紀, 白井志樹, 木村彩人, 大浦正樹, 石川潔, 長谷川尊之, 田中義人: 薄膜半導体結晶のピコ秒時間分解 X 線回折, 平成 27 年度日本結晶学会年会及び総会(大阪府立大学 2015 年 10 月)
9. 長谷川尊之, 白石龍太郎, 松下龍樹, 上田忠彌, 田中義人: 超短パルス光照射されたシリコン単結晶薄膜における電子緩和と過渡的格子歪み, 第 26 回光物性研究会(神戸大学 2015 年 12 月)
10. 松下龍樹, 白石龍太郎, 永島麻紀, 白井志樹, 木村彩人, 上田忠彌, 大浦正樹, 石川潔, 長谷川尊之, 田中義人: 半導体単結晶におけるレーザー光誘起格子歪の時間分解精密 X 線回折測定, 第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(東

京大学 2016 年 1 月)

11. 白石龍太郎, 松下龍樹, 上田忠彌, 永島麻紀, 木村彩人, 長谷川尊之, 石川潔, 田中義人: 半導体単結晶における過渡歪みの励起光依存性, 第 71 回日本物理学会年会 (2016 年)(東北学院大学 2016 年 3 月)
12. 白石龍太郎: 放射光時間分解 X 線回折法による半導体単結晶の格子ダイナミクス研究, H27 年度 大学放射光利用 播磨報告会, (姫路 2016 年 2 月)
13. 永島麻紀: 広帯域パルス光発生装置の開発, H27 年度 大学放射光利用 播磨報告会, (姫路 2016 年 2 月)
14. Y. Tanaka, R. Matsushita, R. Shiraishi, T. Hasegawa, K. Ishikawa, K. Sawada, Y. Kohmura, I. Takahashi: X-Ray Beam Transfer between Hollow Fibers for the Long-Distance Transport, 12th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2015), (New York, U.S.A., July 6-10, 2015)
15. 田中義人: X 線用光ファイバー, 東北大学金研研究会, (東北大学 2015 年 9 月)
16. 田中義人, 白井志樹, 松下龍樹, 白石龍太郎, 松下龍樹, 長谷川尊之, 石川潔: X 線用光ファイバーの開発, 第 1 回放射光産業利用支援講座 放射光施設の産業利用, (姫路じばさんびる 2015 年 10 月)
17. 石川 潔: Li 塩の核スピン偏極に向けた Li 原子の光ポンピング, 日本物理学会 2015 年 秋季大会 (関西大学 2015 年 9 月)
18. 長谷川尊之, 竹内日出雄, 中山正昭: 励起光エネルギーチューニングによる GaAs 多層膜中の電子輸送過程の遷移, 日本物理学会第 71 回年次大会(東北学院大学 2016 年 3 月)

発表論文

1. H. Wang, Y. Yoda, H. Ogata, Y. Tanaka, W. Lubitz: A strenuous experimental journey searching for spectroscopic evidence of a bridging nickel-ironhydride in [NiFe]-hydrogenase, J. Synchrotron Rad., **22**, 1334-1344 (2015)
2. A. Chainani, M. Oura, M. Matsunami, A. Ochiai, T. Takahashi, Y. Tanaka, K. Tamasaku, Y. Kohmura, T. Ishikawa: Electronic structure of LaTe and CeTe, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, doi:10.1016/j.elspec.2015.11.013
3. 田中義人: 大型施設での物理実験あれこれ, 先生, 物理っておもしろいんですか?, ISBN-10:4621089242, 丸善出版 (2015 年 5 月)
4. K. Ishikawa: Spin-injection optical pumping of molten cesium salt and its NMR diagnosis, AIP Advances, **5**, 077122 (2015)
5. 石川 潔: スピン偏極は移るよ, どこまでも : 原子気体の光ポンピングによる金属塩の核スピン偏極, 日本物理学会誌, **70**, 530-534 (2015)
6. K. Ishikawa: Faraday rotation of broadband VUV light by optically-dense Xe atoms, Optics Communication, **355**, 85-88 (2015)

2015 年度

国内外学会等

1. S. Sato (招待講演) : Group IV semiconductor nanocolloids produced by bandgap-controlled etching: Influence of quantum size effect on the etching and optical properties, EMN Meeting on Quantum Technology/ Energy Materials Nanotechnology, Abstract Book pp.36-37 [Cover page 掲載] (北京, 2015. 4)
2. 田中一生・佐藤井一・田島裕之: チオール保護シリコンナノ粒子の表面エステル化, Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2015 (姫路, 2015. 12)
3. 名古屋渉・佐藤井一・田島裕之: 溶液処理で作製した多孔質シリコン膜の電気的性質, Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2015 (姫路, 2015. 12)
4. 福井千晃・八尾浩史: π -Conjugated poly(p-phenylene) polyelectrolyte nanoparticles: Synthesis and spectroscopic characterization, Asian Conference on Colloid and Interface Science 2015 (ACCSI2015) (長崎, 2015. 11)
5. 福井千晃・八尾浩史: ポリイオン会合に基づく π 共役高分子ポリ(p-フェニレン)ナノ粒子の作製: 発光特性とそのサイズ効果, Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2015 (姫路, 2015. 12)
6. 八尾浩史 (依頼講演): 光機能性有機ナノ粒子 -- イオン会合法・強発光化・サイズ依存性 --, 大阪市大理学部談話会セミナー (大阪, 2015. 5)
7. Hiroshi Yao, Chiaki Fukui: π -Conjugated Polymer Nanoparticles synthesized by Nanoagglomeration via Polyion Association, 9th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2015) (Bordeaux, 2015. 9)
8. Hiroshi Yao, Tomohito Funada: Size-Dependent Rigidity of Ion-based Organic Nanoparticles manifested by Enhanced Fluorescence of Malachite Green Nanoparticles, 14th Conference on Methods and Applications in Fluorescence (MAF-14) (Würzburg, 2015. 9)
9. 白津太助・八尾浩史: Azobenzene-thiol-protected Ag Nanoparticles: Synthesis, Surface Photoisomerization and Related Optical/Magneto-optical Properties, Asian Conference on Colloid and Interface Science 2015 (ACCSI2015) (長崎, 2015. 11)

10. 白津太助・八尾浩史:チオレート保護金属ナノ粒子の磁気光学応答・表面マグネトプラズモン, Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2015(姫路, 2015. 12)
11. 八尾浩史:表面保護二元金属ナノクラスターの合金構造の解明と不斉光学応答, 分子・物質合成プラットフォーム 平成 26 年度シンポジウム(名古屋, 2015)
12. 八尾浩史(招待講演):表面保護金属ナノクラスターのキラル機能:合成・構造・不斉光学応答とそのメカニズム, シンポジウム モレキュラー・キラリティー2015(早稲田, 2015.6)
13. Hiroshi Yao(招待講演):Chiral Ligand-Protected Bimetallic Nanoclusters: How does the Metal Core Configuration Influence the Nanocluster's Chiroptical Responses?, アメリカ材料学会 2015 MRS Spring Meeting & Exhibit (Symposium PP)(San Francisco, 2015.4)
14. 田島裕之:「光 CELIV 法によるトラップ密度解析」, 有機エレクトロニクス材料研究会 (JOEM), H27 年 12 月 11 日, 東京理科大学森戸記念館 (招待講演)
15. Y. Mori, Y. Nishioka, and H. Tajima: Fabrication and characteristic evaluation of organic solar cells with dipole layer, The 5th Short-term Student Exchange Program, 兵庫県立先端科学技術支援センター (2015, 8 月, ポスター発表)
16. 森雄一・西岡友輔・佐藤井一・田島裕之:「ZnPc と C₆₀ を用いた有機薄膜太陽電池の光 CELIV 測定」, Cat-on Cat Symposium (2015, 12 月) (じばさんビル, ポスター発表)
17. 森雄一・西岡友輔・佐藤井一・田島裕之:「ZnPc/C₆₀ バルクヘテロ接合の低温光 CELIV 測定」, 物理学会, 仙台 (2016, 3 月), (東北学院大学, 口頭発表)
18. H. Tajima, "Magnetophotocurrent Associated with Excited States in Organic Compound: An approach using photo-CELIV Measurements", H27 年 5 月 24 日 ~ 平成 27 年 5 月 28 日, ブラジル物理学会, Foz do Iguaçu, ブラジル連邦共和国 (招待講演)
19. H. Tajima: Photo-CELIV experiments under Magnetic Field, Pacificchem, H27 年 12 月 15-20, Honolulu, Hawaii, USA (招待講演)
20. Y. Nishioka, Y. Mori, S. Sato and H. Tajima: Magnetic field effects of organic photovoltaic cells, The 5th Short-term Student Exchange Program, 兵庫県立先端科学技術支援センター (2015, 8 月, ポスター), (ポスター賞受賞)
21. 西岡友輔・森雄一・佐藤井一・田島裕之:「有機薄膜太陽電池の磁場効果」, 第9回分子科学討論会 (2015, 9 月) (東京工業大学 大岡山キャンパス, 口頭発表)
22. 西岡友輔・森雄一・佐藤井一・田島裕之:「有機薄膜太陽電池の磁場効果」, Cat-on Cat Symposium (2015, 12 月) (じばさんビル, ポスター発表)
23. 西岡友輔・植田博昭・安川直人・森雄一・佐藤井一・田島裕之:「有機薄膜太陽電池の磁場効果 II」, 物理学会, 仙台 (2016, 3 月), (東北学院大学, 口頭発表)
24. 安川直人・上田博昭・西岡友輔・森雄一・佐藤井一・田島裕之:「有機薄膜太陽電池の磁場効果」, 日本化学会, 京都 (2016, 3 月), (同志社大学, 口頭発表)

25. 宮尾文啓・田島裕之・佐藤井一:「有機半導体薄膜内におけるキャリア分布の空間的可視化」, 第9回分子科学討論会(2015, 9 月)(東京工業大学 大岡山キャンパス, 口頭発表)

発表論文

1. S. Sato, T. Dobashi, S. Matsuda: Mercaptosuccinic acid modified silicon particle inks: Production, structural and electrical characterization, *Chem. Eng. J.* **268** (2015) 356–361
2. P. Ruello, A. Ayouch, G. Vaudel, T. Pezeril, N. Delorme, S. Sato, K. Kimura, V. E. Gusev: Ultrafast acousto-plasmonics in gold nanoparticle superlattices, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 174304 [6 pages]
3. C. Fukui, H. Yao: Fluorescent π -Conjugated Polymer Nanoparticles: A New Synthetic Approach based on Nano-Agglomeration via Polyion Association, *J. Mater. Res. (Focus Issue: Soft Nanomaterials)*, **30** (2015) 10–18
4. T. Funada, T. Hirose, N. Tamai, H. Yao: Organic Nanoparticles of Malachite Green with Enhanced Far-Red Emission: Size-Dependence of Particle Rigidity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 11006–11013
5. Hiroshi Yao: Chiral Ligand-Protected Bimetallic Nanoclusters: How does the Metal Core Configuration Influence the Nanocluster's Chiroptical Responses? , *MRS Proceedings (Gold-Based Materials and Applications)*, **1802** (2015) mrss15-2125548
6. Ryota Ueno, Hiroshi Yao: Influence of Surface Protonation-Deprotonation Stimuli on the Chiroptical Responses of (R)-/(S)-Mercaptosuccinic Acid-Protected Gold Nanoclusters, *Chem. Lett.*, **44** (2015) 171–173
7. H. Ito(昭和大), K. Hasegawa(マイテック), Y. Hasegawa(マイテック), T. Nishimaki(琉球大), K. Hosomichi(昭和大), S. Kimura(昭和大), M. Ooba(昭和大), H. Yao, M. Onimaru(昭和大), I. Inoue(遺伝研), H. Inoue(昭和大): Silver Nanoscale Hexagonal Column Chips for Detecting Cell-Free DNA and Circulating Nucleosomes in Cancer Patients., *Sci. Rep.*, **5** (2015) 10455
8. Hiroshi Yao, Yuki Ishikawa: Finite Size Effects on Magneto-Optical Responses of Chemically Modified Fe_3O_4 Nanoparticles studied by MCD Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 13224–13230
9. Guest Editor H. Tajima: Special Issue: 5th Topical Meeting on Spins in Organic Semiconductors, *Synthetic Metals*, Vol. **208**

10. M. Kimata, D. Nozaki, Y. Niimi, H. Tajima, Y. Otani : Spin relaxation mechanism in a highly doped organic polymer film, *Phys. Rev. B*, **91**, 224422 (2015). (DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224422) (6 pages)
11. H. Tajima, F. Miyao, M. Mizukoshi, S. Sato: Determination of charge injection barrier using the displacement current measurement technique, *Org. Electronics*, **34** (2016) 193-199, (DOI: 10.1016/j.orgel.2016.04.029)
12. M. Ikeda, A. Kanda, H. Murakawa, M. Matsuda, T. Inabe, H. Tajima, N. Hanasaki, Effect of Localized Spin Concentration on Giant Magnetoresistance in Molecular Conductor $\text{TPP}[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$, *J. Phys. Soc. Jpn.* , **85** (2016), 024713, (DOI: 10.7566/JPSJ.85.024713). (9 pages)
13. H. Uono, H. Tajima, M. Uchikoshi, and M. Itakura: Crystal growth and characterization of Mg_2Si for IR-detectors and thermoelectric applications, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 07JB06 (2015). (DOI: 10.7567/JJAP.54.07JB06) (11 pages)

2015 年度

国内外学会等

1. S. Inagaki, T. Kadoya, H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Racemic and Chiral Forms of MTDM-TTP, Research Experience in University of Hyogo (東亜大学との交流事業), Kouto, Japan, August 20–23 (2015)
2. S. Sakamoto, T. Kadoya, H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Racemic and Chiral Forms of DMDHDA-TTP, Research Experience in University of Hyogo (東亜大学との交流事業), Kouto, Japan, August 20–23 (2015)
3. J. Yamada, Y. Hachiken, H. Akutsu (阪大院理), S. Nakatsuji: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from π -Extended Donors with a Dithiane Ring (Invited Presentation), 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), Osaka, Japan, September 2–5 (2015)
4. S. Inagaki, T. Kadoya, H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Racemic and Chiral Forms of MTDM-TTP, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), Osaka, Japan, September 2–5 (2015)
5. S. Sakamoto, T. Kadoya, H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Racemic and Chiral Forms of DMDHDA-TTP, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), Osaka, Japan, September 2–5 (2015)
6. R. Nishiuchi, T. Kadoya, H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada: Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from π -Donors with a Sulfur-Containing Seven-Membered Ring, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), Osaka, Japan, September 2–5 (2015)
7. J. Yamada, S. Inagaki, S. Sakamoto, T. Kadoya, R. Matsumura, H. Akutsu (阪大院理): Structural and physical properties of molecular conductors derived from chiral and racemic

- π -donors, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
8. 相澤啓仁(神奈川大工)・黒木和彦(阪大院理)・山田順一:有機導体 β -(BDA-TTP)₂X (X=I₃,SbF₆)におけるダイマー化と電子相関の関係, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 9 月 16-19 日(2015)
 9. 橋本龍一郎・ 坪広樹 (阪大院理) ・山田順一・中辻慎一・中澤康浩 (阪大院理) : Octamethylferrocenedisulfonate を対イオンとする BEDT-TTF 塩の構造と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16-19 日(2015)
 10. 西内麗花・角屋智史・坪広樹(阪大院理)・山田順一: 含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16-19 日(2015)
 11. 坂本省吾・角屋智史・坪広樹 (阪大院理) ・山田順一: キラル体とラセミ体の DMDHDA-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16-19 日(2015)
 12. 松村亮佑・角屋智史・坪広樹(阪大院理)・山田順一:DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16-19 日(2015)
 13. 稲垣翔太・角屋智史・坪広樹(阪大院理)・山田順一:キラル体とラセミ体の MTDM-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16-19 日(2015)
 14. 稲垣翔太・角屋智史・坪広樹(阪大院理)・山田順一:ビス(メチルチオ)基を有するキラル体とラセミ体のドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 第 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)
 15. 坂本省吾・ 角屋智史・坪広樹 (阪大院理) ・山田順一 :キラル体とラセミ体の DMDHDA-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)
 16. 西内麗花・角屋智史・坪広樹(阪大院理)・山田順一:含硫黄七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性, 第 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)
 17. 松村亮佑・角屋智史・坪広樹(阪大院理)・山田順一:DT-MET とそのキラルなジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 第 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)

18. 山田順一:化学修飾による有機強相関電子系の構築, フロンティア機能物質創製センター第2回シンポジウム「機能性物質の最前線—物質科学の新展開を目指して—」, 光都, 3月5日(2016)
19. 中田耕平(東大院工)・宮川和也(東大院工)・角屋智史・山田順一・鹿野田一司(東大院工): β -(BDA-TTP) $_2$ I $_3$ における 1 H-NMR 測定, 日本物理学会第71回年次大会, 仙台, 3月19-22日(2016)
20. 坪広樹 (阪大院理)・石原慧太・山田順一・中辻慎一・中澤康浩 (阪大院理): α -(BEDT-TTF) $_2$ (PO-CON(CH $_3$)CH $_2$ SO $_3$) $_3$ H $_2$ O の構造と物性(2), 日本化学会第96春季年会, 京田辺, 3月24-27日(2016)
21. 西内麗花・角屋智史・山田順一:含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第96春季年会, 京田辺, 3月24-27日(2016)
22. 松村亮佑・角屋智史・山田順一:DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第96春季年会, 京田辺, 3月24-27日(2016)
23. S. Uji (物材機構), K. Sugii (東大物性研), K. Kobayashi (岡山大院自然), T. Isono (物材機構), T. Terashima (物材機構), J. Yamada: Hall resistance anomalies in two dimensional organic conductor α -(BEDT-TTF) $_2$ KHg(SCN) $_4$, 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015), Bad Gögging, Germany, September 6–11 (2015)
24. S. Tsuchiya (北大院工), K. Nakagawa (北大院工), J. Yamada, Y. Toda (北大院工): Photo-induced phase separation in metallic phase of the organic compound κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$, 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015), Bad Gögging, Germany, September 6–11 (2015)
25. S. Uji (物材機構), Y. Iida (筑波大院数理物質), K. Sugii (東大物性研), T. Isono (物材機構), S. Tsuchiya (物材機構), N. Kikugawa (物材機構), S. Tsuda (物材機構), T. Terashima (物材機構), H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada, P. Day (ユニヴァーシティ・カレッジ・ロンドン): High-magnetic-field superconducting phase in layered charge-transfer salts, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
26. 藤井友紀(筑波大院数理物質)・磯野貴之(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・菊川直樹(物材機構)・津田俊輔(物材機構)・杉浦栞理(筑波大院数理物質)・山田順一・宇治進也(物材機構): α -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の磁束ダイナミクス, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 9月16-19日(2015)

27. 土屋聡(北大院工)・木野洋平(北大院工)・中川紘一(北大院工)・山田順一・戸田泰則(北大院工):ピストンシリンダー型圧力セルを用いた極低温・高圧下時間分解分光測定, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 9 月 16-19 日(2015)
28. 中川紘一(北大院工)・土屋聡(北大院工)・山田順一・戸田泰則(北大院工):有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X (X=Cu[N(CN)₂]Br, Cu(NCS)₂)における光励起準粒子緩和の温度依存性, 第 51 回応用物理学会北海道支部/第 12 回日本光学会北海道支部合同学術講演会, 札幌, 1 月 9, 10 日(2016)
29. 竹井工貴・藤川皓平・角屋智史・田島裕之・山田順一:DF-ET とそのジメチル体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と性能, 第 2 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, フロンティア機能物質創製センター主催, 光都, 11 月 14 日(2015)
30. 竹井工貴・角屋智史・田島裕之・山田順一:DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性, 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 3 月 24-27 日(2016)
31. T. Kadoya, T. Mori (東工大院理工), J. Yamada: Self-Contact Organic Transistors: Energy-Level Alignment at Semiconductor/Electrode Interface, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), Osaka, Japan, September 2-5 (2015)
32. T. Mori(東工大院理工), T. Kadoya, Y. Kiyota (東工大院理工), T. Higashino (東工大院理工), K. Iijima (東工大院理工), M. Dogishi (東工大院理工), R. Sato (東工大院理工), T. Kawamoto (東工大院理工), K. Takimiya (理研): Conductors and Transistors Based on BTBT-Based Charge-Transfer Complexes, 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015), Bad Gögging, Germany, September 6-11 (2015)
33. Y. Kiyota (東工大院理工), T. Kadoya, K. Iijima (東工大院理工), T. Higashino (東工大院理工), T. Kawamoto (東工大院理工), K. Takimiya (理研), T. Mori (東工大院理工): Conductivity and Thermopower of Organic Conductors (BTBT)₂X (X: PF₆, AsF₆, SbF₆, TaF₆), 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2015), Bad Gögging, Germany, September 6-11 (2015)
34. C. Fujisue (東工大院理工), T. Kadoya, T. Higashino (東工大院理工), T. Kawamoto (東工大院理工), T. Mori (東工大院理工): Air-Stable Ambipolar Organic Transistors Based on Layered Molecular Conductors (Dibenzopyrrolopyrrole)(Dimethyldicyanoquinodiimine), The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15-20 (2015)

35. N. Masuda (東工大院理工), T. Higashino (東工大院理工), T. Kadoya, M. Ashizawa (東工大院理工), T. Kawamoto (東工大院理工), H. Matsumoto (東工大院理工), T. Mori (東工大院理工): Organic Field-Effect Transistors Based on Isoindigo derivatives, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
36. R. Sato (東工大院理工), M. Dogishi (東工大院理工), T. Higashino (東工大院理工), T. Kadoya, T. Kawamoto (東工大院理工), T. Mori (東工大院理工): Organic Transistors Based on Charge-Transfer Complexes of BTBT Analogs, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
37. T. Kadoya, Y. Kiyota (東工大院理工), K. Iijima (東工大院理工), T. Higashino (東工大院理工), M. Dogishi (東工大院理工), R. Sato (東工大院理工), T. Kawamoto (東工大院理工), K. Takimiya (理研), T. Mori (東工大院理工): Organic Charge-Transfer Complexes Based on BTBT, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Hawaii, USA, December 15–20 (2015)
38. 清田泰裕(東工大院理工)・佐藤涼之介(東工大院理工)・角屋智史・森健彦(東工大院理工):有機伝導体薄膜におけるゼーベック係数の温度依存性, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, 9 月 13-16 日(2015)
39. 増田直彰(東工大院理工)・東野寿樹(東工大院理工)・角屋智史・芦沢実(東工大院理工)・川本正(東工大院理工)・松本英俊(東工大院理工)・森健彦:イソインジゴを活性層に用いた有機電界効果トランジスタ, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16-19 日(2015)
40. 藤末智夏(東工大院理工)・角屋智史・東野寿樹(東工大院理工)・川本正(東工大院理工)・森健彦(東工大院理工):ジベンゾピロロピロールを用いた電荷移動錯体の構造と物性 2, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16-19 日(2015)
41. 角屋智史・山本薫(岡山理科大)・森健彦(東工大院理工)・山田順一:化学的ドーブを用いたセルフコンタクト有機トランジスタと BTBT 系分子性導体への展開, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 9 月 16-19 日(2015)
42. 角屋智史 :化学的ドーブを用いたセルフコンタクト有機トランジスタ～「絶縁体」な有機物を部分的に「高伝導」な有機物に～, 兵庫県立大学「知の交流シンポジウム 2015」, 神戸, 9 月 28 日(2015)
43. 角屋智史:有機トランジスタと有機導体 ～電界効果と化学ドーブ～, 第 10 回兵庫県立大学異分野融合若手研究者 Science & Technology クラブ, 姫路, 11 月 25 日(2015) Isono (物材機構)

発表論文

1. L. Martin(ノッティンガム・トレント大), H. Engelkamp (ノッティンガム・トレント大), H. Akutsu (阪大院理), S. Nakatsuji, J. Yamada, P. Horton (サウサンプトン大), M. B. Hursthouse (サウサンプトン大): Radical-cation salts of BEDT-TTF with lithium tris(oxalato)metallate(III), Dalton Trans. **44**, 6219–6223 (2015)
2. H. Akutsu (阪大院理), R. Hashimoto, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Nakazawa (阪大院理), S. S. Turner (サレイ大): Structures and properties of new ferrocene-based paramagnetic anion octamethylferrocendisulfonate and its TTF salt, Inorg. Chem. Commun. **61**, 41–47 (2015)
3. H. Aizawa (神奈川大工), K. Kuroki (阪大院理), J. Yamada: Enhancement of electron correlation due to the molecular dimerization in organic superconductors β -(BDA-TTP) $_2$ X(X = I $_3$, SbF $_6$), Phys. Rev. B **92**, 155108–1–8 (2015)
4. S. Tsuchiya (物材機構), J. Yamada, K. Sugii (物材機構), D. Graf (フロリダ州立大), J. S. Brooks (フロリダ州立大), T. Terashima (物材機構), S. Uji (物材機構): Phase Boundary in a Superconducting State of κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$: Evidence of the Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov Phase, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 034703–1–6 (2015)
5. K. Fujikura, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, M. Satoh (村田製作所): Structures and properties of diradical compounds containing disulfide and nitroxide groups, Synth. Met. **208**, 17–20 (2015)
6. T. Kadoya, O. Pitayatanakul (東工大院理工), T. Mori (東工大院理工): Suppression of Access Resistance Using Carbon Electrodes in Organic Transistors Based on Alkyl-Substituted Thienoacene, Org. Electron. **21**, 106–110 (2015)
7. Y. Wang (東工大院理工), T. Kadoya, L. Wang (東工大院理工), T. Hayakawa (東工大院理工), T. Mori (東工大院理工), T. Michinobu (東工大院理工): Benzobisthiadiazole-Based Conjugated Donor-Acceptor Polymers for Organic Thin Film Transistors: Effects of π -Conjugated Bridges on Ambipolar Transport, J. Mater. Chem. C **3**, 1196–1207 (2015)
8. O. Pitayatanakul (東工大院理工), K. Iijima (東工大院理工), T. Kadoya, M. Ashizawa (東工大院理工), T. Kawamoto (東工大院理工), H. Matsumoto (東工大院理工), T. Mori (東工大院理工): Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on Indigo Derivatives, Engineering J. **19**, 61–74 (2015)

2015 年度

国内外学会等

1. K. Song, T. Sugimura: Chiral Aromatic Acid as a Tunable Ligands for a Rhodium Carbenoid, 第 8 回触媒表面化学研究発表会(吹田, 2015)
2. A. A. Choliq, J. Watanabe, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective Hydrogenation of β -Arene- β -ketoester over α -Hydroxy Acid-modified Raney Nickel: the Kinetic Analysis with Methyl Acetoacetate, 第 8 回触媒表面化学研究発表会(吹田, 2015)
3. B. Jang, K. Nakai, H. Satou, M. Nakatsuji, S. Tomatouri, T. Y. Kim, H. Ogawa, Y. Sano, T. Uchida, J. Watanabe, Y. Nitta, Y. Okamoto, T. Sugimura: Asymmetric Hydrogenation using Pd/C and Cinchonidine, 第 8 回触媒表面化学研究発表会(吹田, 2015)
4. 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 超原子価ヨウ素酸化における炭素求核種による隣接基関与, 日本化学会第 95 春季年会(船橋, 2015)
5. 藤田守文: 反応中間体と合成中間体との端境に位置する化合物 λ^3 -ヨードン, 第 50 回有機反応若手の会(三原, 2015)招待講演
6. 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 超原子価ヨウ素を用いた酸化的カチオン- π 環化反応, 第 18 回ヨウ素学会シンポジウム(千葉, 2015)
7. 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 炭素求核種をもつアルケンの超原子価ヨウ素酸化反応, 第 26 回基礎有機化学討論会(松山, 2015)
8. 吉田結実・竹末拓矢・藤田守文・杉村高志: 超原子価ヨウ素によるアルケニルアミドの酸化反応: N-環化と O-環化の切替, 第 26 回基礎有機化学討論会(松山, 2015)
9. 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 超原子価ヨウ素を用いたシクロヘキサン環化反応, 2015 年有機反応機構研究会(高知, 2015)
10. 吉田結実・藤田守文・杉村高志: アルケニルアミドの酸化反応における選択性の切替, 2015 年有機反応機構研究会(高知, 2015)
11. T. Misaki, Development of C-C Bond Forming Reaction Involving Chiral Quarternary Carbon Atom Construction Using Bifunctional Organocatalysts 日本化学会第 95 春季年会(千葉, 2015)(招待講演)

12. T. Tatsumi, T. Misaki, T. Sugimura, Development and Application of Asymmetric Conjugate Addition Reaction of α -Formylesters Involving a Chiral Quarternary Carbon Atom Construction Catalyzed by Organocatalysts 日本化学会第 95 春季年会(千葉, 2015)
13. T. Tatsumi, T. Misaki, T. Sugimura, Development and Application of Conjugate Addition of β - Carbonylestere to Vinyl Ketones Involving a Chiral Quarternary Carbon Atom Construction Catalyzed by Organocatalysts, The 39th Naito Conference on the Chemistry of Organocatalysts(北海道, 2015)
14. T. Misaki, Development of C-C Bond Forming Reaction Involving Chiral Quarternary Carbon Atom Construction Using Bifunctional Organocatalysts, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(アメリカ, 2015)

発表論文

1. K. Nakai, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura, Kinetic and Stereochemical Analyses of Amine-Additive Effects on the Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acid over Cinchonidine-Modified Pd/C, Bull. Chem. Soc. Jpn. **88**, 300-302 (2015)
2. T. Mameda, K. Nakai, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Substrate dependent ligand acceleration in enantioselective hydrogenation of (E)-2,3-diarylpropenoic acid on cinchonidine-modified Pd/C, Catalysis Today, **245**, 129–133 (2015)
3. T. Mameda, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Induction period for the enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated acids over a cinchonidine-modified palladium catalyst, Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, **114**, 55–61 (2015)
4. M. Shimogaki, M. Fujita, T. Sugimura, Stereoselective Formation of Substituted 1,3-Dioxolanes through a Three-Component Assembly during the Oxidation of Alkenes with Hypervalent Iodine(III), Molecules **20**, 17041–17057 (2015)
5. A. Morita, T. Misaki, T. Sugimura, 1,4-Addition Reaction of 5H-Oxazol-4-ones to Vinyl Ketones Catalyzed by Chiral Guanidines, Tetrahedron Lett. **56**, 264-267 (2015)
6. T. Tatsumi, T. Misaki, T. Sugimura, Organocatalytic 1,4-Addition Reaction of 2-Formyl(thio)esters to Vinylketones: An Efficient Access to Acyclic Chiral Building Blocks with a Quaternary Carbon Stereocenter, Chem. Eur. J. **21**, 18971-18974 (2015)
7. T. Misaki, N.-R. Choi, A. Morita, T. Sugimura, Highly Enantioselective and Diastereoselective Conjugate Addition of 5H-Oxazol-4-ones to 2-Chloroacrylonitrile Catalyzed by Chiral Guanidines, Tetrahedron Lett. **56**, 5063-5066 (2015)

2015 年度

国内外学会等

1. 小倉尚志:プロトンポンプ機能に必要な部品の働き, 分子研研究会「膜タンパク質内部のプロトン透過を考える」, 分子科学研究所岡崎コンファレンスセンター(岡崎市), 招待講演, 2015
2. T. Ogura, T. Nomura, S. Yanagisawa, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa: Effects of Proton Motive Force on the Structure and Dynamics of Cytochrome c Oxidase: Resonance Raman Spectroscopy, 5th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC5), Parry Sound, Canada, 招待講演, 2015
3. I-22 T. Ohta: Reactivity and Spectroscopic Studies of Oxygen Reduction Reaction of Bio-Inspired Molecular Catalysts, The 227th Electrochemical Society Meeting, Chicago, Illinois, USA, 招待講演, 2015
4. 右田たい子(山口大)・三宅倫生(山口大)・柳澤幸子・小倉尚志:共鳴ラマンスペクトルから見た異種生物由来ヘムオキシゲナーゼ-ヘム複合体の独自性, 第 42 回生体分子科学討論会, 高崎シティーギャラリーコアホール(高崎市), 一般口頭, 2015
5. 西田拓真・當舎武彦(理研)・坂口美幸・木村哲就(理研)・柳澤幸子・上野 剛(理研)・村上博則(理研)・山本雅貴(理研)・小倉尚志・城 宜嗣(理研)・久保 稔(理研):ケージド NOを用いた脱窒カビ由来 NO 還元酵素結晶における反応中間体の調製, 第 15 回日本蛋白質科学会年会, あわぎんホール(徳島市), ポスター, 2015
6. 伊藤-新澤恭子・下村陽信・柳澤幸子・島田 悟・小倉尚志・月原富武:機能を保持したウシ心筋ミトコンドリア呼吸鎖超複合体の調製, 第 15 回日本蛋白質科学会年会, あわぎんホール(徳島市), ポスター, 2015
7. T. Kitagawa: Distorted Heme of an NO Sensor Protein, sGC, Revealed by Resonance Raman Spectroscopy, 3rd Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy, Sun Moon Lake, Taiwan, Plenary Lecture, 2015
8. T. Kitagawa: Resonance Raman Elucidation of Structural Mechanism of Cooperative O₂ Binding of Human Hemoglobin, Taiwan Summer School on Raman Spectroscopy, Sun Moon Lake, Taiwan and National Tsing Hua University, 招待講演, 2015

9. M. Sakaguchi, T. Kimura (理研), T. Nishida (理研), T. Tosha (理研), S. Yanagisawa, G. Ueno (理研), H. Murakami (理研), H. Ago (理研), M. Yamamoto (理研), T. Ogura, Y. Shiro (理研), M. Kubo (理研): Development of On-axis Simultaneous Measurement System of UV-Visible Absorption and X-ray Diffraction at SPring-8, Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2015), NY Marriot Marquis, USA, ポスター, 2015
10. 伊藤-新澤 恭子・下村陽信・柳澤幸子・島田 悟・高橋涼子・上根滋史・小倉尚志・吉川 信也・月原富武: Active Supercomplex Purified from Bovine Heart Reveals the Functional Unit of the Mitochondrial Respiratory Chain, 第 53 回日本生物物理学会年会, 金沢大学角間キャンパス自然科学本館(金沢市), ポスター, 2015
11. 三枝 馨・小倉尚志: 共鳴ラマン分光法による 2 価コバラミンの pH に依存した構造変化の検出, 第 53 回日本生物物理学会年会, 金沢大学角間キャンパス自然科学本館(金沢市), ポスター, 2015
12. 長友重紀(筑波大)・齋藤一弥(筑波大)・長井雅子(法政大)・小倉尚志・北川禎三: ハーフメトヘモグロビン M を用いたヒト成人ヘモグロビンの酸素親和性制御に関する α 鎖と β 鎖の Fe-His 結合の役割の違いに関する研究, 第 53 回日本生物物理学会年会, 金沢大学角間キャンパス自然科学本館(金沢市), ポスター, 2015
13. 小倉久司(金沢大)・古舘英樹(金沢大)・藤波修平(金沢大)・秋根茂久(金沢大)・酒田陽子(金沢大)・野村高志・小倉尚志・鈴木正樹(九州大): 二核化配位子の架橋骨格による二核銅(II)ペルオキシ錯体の酸化反応性の制御, 錯体化学会第 65 回討論会, 奈良女子大学(奈良市), ポスター, 2015
14. 関野実緒(金沢大)・古舘英樹(金沢大)・藤波修平(金沢大)・秋根茂久(金沢大)・酒田陽子(金沢大)・野村高志・小倉尚志・鈴木正樹(九州大): 酸素活性種を含む二核鉄錯体の酸化反応性, 錯体化学会第 65 回討論会, 奈良女子大学(奈良市), ポスター, 2015
15. 東條莉奈(金沢大)・石黒智子(金沢大)・古舘英樹(金沢大)・藤波修平(金沢大)・秋根茂久(金沢大)・酒田陽子(金沢大)・野村高志・小倉尚志・鈴木正樹(九州大): キノリル基を有する二核化配位子を用いた二核鉄(III)ペルオキシ錯体の合成, 錯体化学会第 65 回討論会, 奈良女子大学(奈良市), ポスター, 2015
16. 下山祥弘(筑波大)・石塚智也(筑波大)・小谷弘明(筑波大)・三枝 馨・小倉尚志・塩田淑仁(九州大)・吉澤一成(九州大)・小島隆彦(筑波大): ルテニウム-NHC 錯体を触媒とする水中での基質酸化反応, 錯体化学会第 65 回討論会, 奈良女子大学(奈良市), 一般口頭, 2015
17. T. Kitagawa: Why the Symposium on Infrared Spectroscopy of Proteins Now?, FACSS SciX, Meeting of Society of Applied Spectroscopy, Rhode Island Convention Center, USA, Opening Remarks, 2015

18. T. Ogura, N. Satoru, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa: Molecular Mechanisms of Cytochrome c Oxidase as Studied by Vibrational Spectroscopy, 5th Asian Spectroscopy Conference on Vibrational Spectroscopy, University of Sydney, Australia, 招待講演, 2015
19. 小倉尚志:ピコメートルレベルの構造解析に基づく呼吸の分子メカニズム, 茨城大学大学院理工学研究科 ミニシンポジウム ～量子生命科学を切り拓く～, 茨城大学水戸キャンパス ライブラリーホール(水戸市), 招待講演, 2016
20. T. Ohta: Oxygen Reduction Reaction of Bio-inspired Iron Porphyrin with 2nd Coordination Sphere Interaction, 251th American Chemical Society National Meeting, San Diego, California, USA, 招待講演, 2016
21. 中川善之・伊藤-新澤 恭子・吉川信也・中島 聡・小倉尚志:時間分解共鳴ラマン分光法によるチトクロム c 酸化酵素の CO 光解離に伴う構造ダイナミクスの研究, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市), 一般口頭, 2016
22. 渡邊祥子・柳澤幸子・伊藤-新澤 恭子・吉川信也・小倉尚志:チトクロム c 酸化酵素の P 中間体の紫外共鳴ラマン分光, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市), 一般口頭, 2016
23. 青柳裕大・西口達人・伊藤-新澤 恭子・吉川信也・中島 聡・小倉尚志:チトクローム酸化酵素の水素結合状態変化の酸素還元反応への影響, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市), ポスター, 2016
24. 中島 聡・西口達人・Chen Li・中川善之・青柳裕大・新澤-伊藤恭子・吉川信也・小倉尚志:チトクローム c 酸化酵素の酸素還元反応とプロトンポンプの共役機構, 第 42 回生体分子科学討論会, 高崎シティーギャラリーコアホール(高崎市), 一般口頭, 2015
25. C. Li, T. Nishiguchi, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, S. Nakashima, T. Ogura: Newly Developed Systems of Time-resolved IR Spectroscopy for Elucidating the Proton Pumping Reaction of Cytochrome c Oxidase, 第 15 回日本蛋白質科学会年会, あわぎんホール(徳島市), ポスター, 2015
26. 中島 聡・西口達人・李 辰・伊藤-新澤 恭子・吉川信也・小倉尚志:チトクローム c 酸化酵素における酸素還元反応とプロトンポンプ共役機構, 第 53 回日本生物物理学会年会, 金沢大学角間キャンパス自然科学本館(金沢市), 一般口頭, 2015
27. S. Nakashima: Coupling Mechanism in the Reaction of Cytochrome c Oxidase Revealed by Newly Developed Time-Resolved IR Measurements, SCIX2015, Rhode Island Convention Center, USA, 招待講演, 2015
28. C. Li, T. Nishiguchi, S. Yamauchi, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, S. Nakashima, T. Ogura: Time-resolved IR Spectroscopic Studies for Proton Pumping Mechanisms of Cytochrome c Oxidase, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市), 一般口頭, 2016

29. S. Yanagisawa, K. Kayama, H. Sugimoto (理研), Y. Shiro (理研), T. Ogura: Detection of Tryptophan as Bound Substrate in the Indoleamine 2,3-dioxygenase Intermediate Model, 5th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC5), Parry Sound, Canada, 招待講演, 2015
30. 柳澤幸子・萱間紅絵・杉本 宏(理研)・城 宜嗣(理研)・小倉尚志: 紫外共鳴ラマン分光法によるインドールアミン 2,3 ジオキシゲナーゼ反応中間体モデルの基質の検出, 第 42 回生体分子科学討論会, 高崎シティーギャラリーコアホール(高崎市), 一般口頭, 2015
31. Y. Otani (横浜国立大), A. Shigeta (横浜国立大), Y. Makino (横浜国立大), R. Miyasa (横浜国立大), I. Kawamura (横浜国立大), T. Okitsu (神戸薬大), A. Wada (神戸薬大), S. Tuzi, A. Naito (横浜国立大): Characterization of Photo-intermediates and Photo Reaction Pathway of D96N-bR Mutant by in situ Photo-irradiation Solid-state NMR, 第 53 回日本生物物理学会年会, 金沢大学角間キャンパス自然科学本館(金沢市), ポスター, 2015
32. A. Shigeta (横浜国立大), K. Oshima (横浜国立大), I. Kawamura (横浜国立大), T. Okitsu (神戸薬大), A. Wada (神戸薬大), S. Tuzi, A. Naito (横浜国立大): Elucidation of 13-cis, 15-syn Photocycle and Its Intermediate by Photo-irradiation ss-NMR, 第 53 回日本生物物理学会年会, 金沢大学角間キャンパス自然科学本館(金沢市), ポスター, 2015
33. K. Oshima (横浜国立大), A. Shigeta (横浜国立大), Y. Makino (横浜国立大), I. Kawamura (横浜国立大), T. Okitsu (神戸薬大), A. Wada (神戸薬大), S. Tuzi, T. Iwasa (室蘭工大), A. Naito (横浜国立大), Photo-reaction Pathways of Bacteriorhodopsin Y185F Mutant as Revealed by in situ Photo-irradiation Solid-state NMR Spectroscopy, 第 53 回日本生物物理学会年会, 金沢大学角間キャンパス自然科学本館(金沢市), 一般口頭, 2015
34. 大谷優人(横浜国立大)・重田 安里寿(横浜国立大)・榎野義輝(横浜国立大)・宮佐亮太(横浜国立大)・川村 出(横浜国立大)・沖津貴志(神戸薬大)・和田昭盛(神戸薬大)・辻 暁・内藤 晶(横浜国立大): In-situ 光照射固体 NMR による D96N-bR 変異体の光反応サイクルにおける M-中間体の解析, 第 54 回 NMR 討論会, 千葉工業大学津田沼キャンパス(習志野市), ポスター, 2015
35. 重田 安里寿(横浜国立大)・大島恭介(横浜国立大)・川村 出(横浜国立大)・沖津貴志(神戸薬大)・和田昭盛(神戸薬大)・辻 暁・内藤 晶(横浜国立大): 13- cis, 15- syn 型バクテリオロドプシンの光中間体の in-situ 光照射固体 NMR による検出, 第 54 回 NMR 討論会, 千葉工業大学津田沼キャンパス(習志野市), ポスター, 2015

発表論文

1. M. Saito (Elettra-Sincrotrone Trieste), F. D'Amico (Elettra-Sincrotrone Trieste), G. Camisasca (Elettra-Sincrotrone Trieste), F. Bencivenga (Elettra-Sincrotrone Trieste), R. Cucini (Elettra-Sincrotrone Trieste), A. Gessini (Elettra-Sincrotrone Trieste), E. Principi (Elettra-Sincrotrone Trieste), T. Ogura, C. Masciovecchio (Elettra-Sincrotrone Trieste): Resonance Raman Spectroscopy with Chemical State Selectivity on Histidine and Acetamide Using Synchrotron Radiation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 591-596 (2015)
2. T. Ohta, T. Soulimane (Univ. of Limerick), T. Kitagawa, C. Varotsis (Cyprus Univ. of Tech.): Nitric Oxide Activation by caa_3 Oxidoreductase from *Thermus thermophilus*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 10894-10898 (2015)
3. M. Hikita, A. Yamamoto, K. Shinzawa-Itoh, T. Ogura, S. Yoshikawa: Stepwise Binding of Two Azide Ions to the O_2 -reduction Site of Bovine Heart Cytochrome c Oxidase Shown by Resonance Raman Analyses, *Chem. Lett.*, **44**, 1142-1144 (2015)
4. S. Yamaguchi (中部大), R. Khanna (中部大), T. Matsushita (中部大), A. Wang (九州大), T. Ohta, Y. Naruta (九州大), H. Takadama (中部大): Preparation of a Titanium Metal Electrode with a Nitrogen-doped One-dimensional Titanium Oxide Surface Layer for the Support of Catalysts, *RSC Adv.*, **5**, 47876-47883 (2015)
5. F. Oddo (神奈川大), Y. Chiba (神奈川大), J. Nakazawa (神奈川大), T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi (神奈川大): Characterization of Mononuclear Non-heme Iron(III)-Superoxo Complex with a Five-Azole Ligand Set, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7336-7339 (2015)
6. J. Kim (DGIST), B. Shin (DGIST), H. Kim (DGIST), J. Lee (DGIST), J. Kang (DGIST), S. Yanagisawa, T. Ogura, H. Masuda (名古屋工業大), T. Ozawa (名古屋工業大), J. Cho (DGIST): Steric Effect on the Nucleophilic Reactivity of Nickel(III) Peroxo Complexes, *Inorg. Chem.*, **54**, 6176-6183 (2015)
7. S. Nagatomo (筑波大), Y. Nagai (法政大), Y. Aki (法政大), H. Sakurai (法政大), K. Imai (法政大), N. Mizusawa (法政大), T. Ogura, T. Kitagawa, M. Nagai (法政大): An Origin of Cooperative Oxygen Binding of Human Adult Hemoglobin: Different Roles of the α and β Subunits in the $\alpha_2\beta_2$ Tetramer, *PLoS One*, **10**, e0135080 (2015)
8. T. Ohta, J. G. Liu (九州大), P. Nagaraju (九州大, ECUST), T. Ogura, Y. Naruta (九州大, 中部大): A Cryo-generated Ferrous-superoxo Porphyrin: EPR, Resonance Raman and DFT Studies, *Chem. Commun.*, **51**, 12407-12410 (2015)
9. S. Paria (大阪大), T. Ohta, Y. Morimoto (大阪大), T. Ogura, H. Sugimoto (大阪大), N. Fujieda (大阪大), K. Goto (東京工業大), K. Asano (大阪大), T. Suzuki (大阪大), S. Itoh (大阪大): Generation, Characterization, and Reactivity of a Cu(II)-Alkylperoxide/Anilino

Radical Complex: Insight into the O-O Bond Cleavage Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 10870-10873 (2015)

10. V. Daskalakis (Cyprus Univ. of Tech.), T. Ohta, T. Kitagawa, C. Varotsis (Cyprus Univ. of Tech.): Structure and Properties of the Catalytic Site of Nitric Oxide Reductase at Ambient Temperature, *Biochim. Biophys. Acta*, **1847**, 1240-1244 (2015)
11. M. Sekino (金沢大), H. Furutachi (金沢大), K. Tasaki (金沢大), T. Ishikawa (金沢大), S. Mori (金沢大), S. Fujinami (金沢大), S. Akine (金沢大), Y. Sakata (金沢大), T. Nomura, T. Ogura, T. Kitagawa, M. Suzuki (九州大学): New Mechanistic Insight into Intramolecular Arene Hydroxylation Initiated by (μ -1,2-peroxo)Diiron(III) Complexes with Dinucleating Ligands, *Dalton Trans*, **45**, 469-473 (2015)
12. M. Sakaguchi, T. Kimura (理研), T. Nishida, T. Tosha (理研), H. Sugimoto (理研), Y. Yamaguchi, S. Yanagisawa, G. Ueno (理研), H. Murakami (理研), H. Ago (理研), M. Yamamoto (理研), T. Ogura, Y. Shiro (理研), M. Kubo (理研): A Nearly on-axis Spectroscopic System for Simultaneously Measuring UV-visible Absorption and X-ray Diffraction in the SPring-8 Structural Genomics Beamline, *J. Synchrotron Radiat.*, **23**, 334-338 (2016)
13. T. Kishima (九州大), T. Matsumoto (九州大), H. Nakai (九州大), S. Hayami (熊本大), T. Ohta, S. Ogo (九州大): A High-Valent Iron(IV) Peroxo Core Derived from O₂, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 724-727 (2016)
14. Z. N. Zahran (中部大, Tanta Univ.), E. A. Mohamed (中部大), T. Ohta, Y. Naruta (中部大): Electrocatalytic Water Oxidation by a Highly Active and Robust α -Mn₂O₃ Thin Film Sintered on a Fluorine-Doped Tin Oxide Electrode, *ChemCatChem*, **8**, 532-535 (2016)
15. Y. Kanai (筑波大), R. Nishimura (筑波大), K. Nishiyama (筑波大), T. Shibata (筑波大), S. Yanagisawa, T. Ogura, T. Matsuo (奈良先端大), S. Hirota (奈良先端大), S. Neya (千葉大), A. Suzuki (長岡技術大), Y. Yamamoto (筑波大): Effects of Heme Electronic Structure and Distal Polar Interaction on Functional and Vibrational Properties of Myoglobin, *Inorg. Chem.*, **55**, 1613-1622 (2016)
16. H. Sugimoto (大阪大), M. Sato (大阪大), K. Asano (大阪大), T. Suzuki (大阪大), K. Mieda, T. Ogura, T. Matsumoto ((株)リガク), L. J. Giles (Univ. of New Mexico), A. Pokhrel (Univ. of New Mexico), M. L. Kirk (Univ. of New Mexico), S. Itoh (大阪大): A Model for the Active-Site Formation Process in DMSO Reductase Family Molybdenum Enzymes Involving Oxido-Alcoholato and Oxido-Thiolato Molybdenum(VI) Core Structures, *Inorg. Chem.*, **55**, 1542-1550 (2016)

17. K. Shinzawa-Itoh, H. Shimomura, S. Yanagisawa, S. Shimada, R. Takahashi, M. Oosaki, T. Ogura, T. Tsukihara; Purification of Active Respiratory Supercomplex from Bovine Heart Mitochondria Enables Functional Studies, *J. Biol. Chem.*, **291**, 4178-4184 (2016)
18. H. Fujii (奈良女子大), D. Yamaki (首都大東京), T. Ogura, M. Hada (首都大東京): The Functional Role of the Structure of the Dioxo-isobacteriochlorin in the Catalytic Site of Cytochrome cd_1 for the Reduction of Nitrite, *Chem. Sci.*, **7**, 2896-2906 (2016)
19. M. Kodera (同志社大), S. Ishiga (同志社大), T. Tsuji (同志社大), K. Sakurai (同志社大), Y. Hitomi (同志社大), Y. Shiota (九州大学), P. K. Sajith (九州大学), K. Yoshizawa (九州大学), K. Mieda, T. Ogura: Formation and High Reactivity of the anti-Dioxo Form of High-Spin μ -Oxodioxodiiron(IV) as the Active Species That Cleaves Strong C-H Bonds, *Chemistry*, **22**, 5924-5936 (2016)
20. K. Oshima (横浜国立大), A. Shigeta (横浜国立大), Y. Makino (横浜国立大), I. Kawamura (横浜国立大), T. Okitsu (神戸薬科大), A. Wada (神戸薬科大), S. Tuzi, T. Iwasa (室蘭工業大), A. Naito (横浜国立大): Characterization of Photo-intermediates in the Photo-reaction Pathways of a Bacteriorhodopsin Y185F Mutant Using in situ Photo-irradiation Solid-state NMR Spectroscopy, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **14**, 1694-1702 (2015)

2015 年度

国内外学会等

1. R. Hanafusa, K. Kotani, K. Ishidzu, Y. Oka and T. Nakamura: Electrochemical and magnetic properties of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel oxide, The 20th International Conference on Solid State Ionics, 2015.
2. Y. Oka, T. Sasaki, H. Matsumoto, and T. Nakamura: Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ electrodes prepared with water-based slurry dispersed conducting additive by using plasma treatment, The 20th International Conference on Solid State Ionics, 2015.
3. K. Ishidzu, Y. Oka and T. Nakamura: Lattice volume change of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ cathodes during charge/discharge reaction and their cycle performance, The 20th International Conference on Solid State Ionics, 2015.

発表論文

1. K. Ishidzu, Y. Oka and T. Nakamura: Lattice volume change during charge/discharge reaction and cycle performance of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$, *Solid State Ionics*, **288**, 176 (2016).
2. Y. Oka, T. Sasaki, H. Matsumoto, and T. Nakamura: Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ electrodes prepared with water-based slurry dispersed conducting additive by using liquid phase plasma treatment, *Solid State Ionics*, **288**, 167 (2016).
3. R. Hanafusa, K. Kotani, K. Ishidzu, Y. Oka and T. Nakamura: Electrochemical study of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel oxides prepared by two-step process, *Solid State Ionics*, **288**, 180 (2016).

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。オープンキャンパスや高校生のための科学講座などで固体酸素、金属や超伝導体の電気抵抗の冷やしたときに起こる変化を実際に見てもらいました。また、近隣の高校での文化祭における低温実験のため、液体窒素の提供をしました。

○ 展示

平成 28 年 4 月 24 日 オープンキャンパス

6 月 21 日 オープンラボ

8 月 9 日 オープンキャンパス

11 月 14 日 高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る！」

○ 近隣の学校への液体窒素の供給

兵庫県立相生高等学校

兵庫県立龍野高等学校



プログラム	
【セミナールーム1(3F)】	
13:00～13:10	はじめに
13:10～14:00	講演「宇宙人を探そう」 (兵庫県立大学西はりま天文台) 伊藤 洋一 教授
14:00～16:30	物質科学実験コーナー
【セミナールーム1(3F)】	
▶低温で現れる物質の隠れた性質	(担当:低温センター)
▶磁石の不思議と謎	(担当:応用数学講座)
【セミナールーム2(3F)】	
▶有機化合物を当てるー薄層クロマトグラフィー分析	(担当:機能性物質学Ⅱ講座)
【セミナールーム3(3F)】	
▶金属錯体を「触媒」として使ってみよう!	(担当:構造物性学講座)
【交流サロン(2F)】	
16:30～17:30	ポスター発表
17:30	解散

左 高校生のための科学講座での超伝導体の実験。

右 科学講座のプログラム。

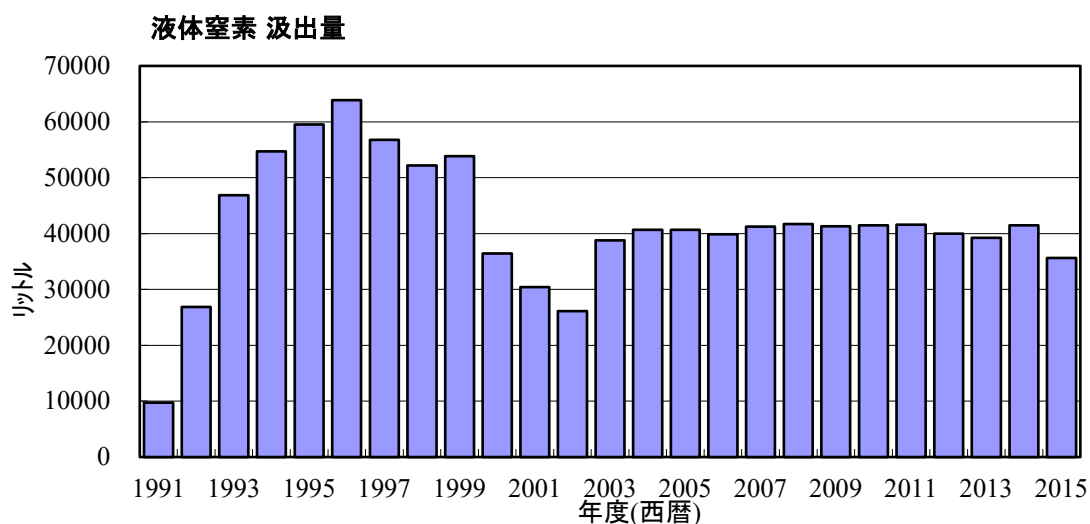
5. 寒剤利用状況

利用分野

液体ヘリウム 理学部 物質科学科 7 分野, 生命科学科 1 分野
工学部 電気系工学専攻 1 グループ,
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
地域の学校 龍野高校, 相生高校

液体ヘリウム・液体窒素の消費量

近年の液体ヘリウムについて, ここ数年は年間約 16,000 ℓ が使用されている。液体窒素に関しては, 年間約 40,000 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 63,000 ℓ が消費されている



6. 平成 28 年に行った点検・修理

・ 2016 年 3 月 16 日 中圧ガスドライヤーのバンドヒーター交換

2015 年 6 月 3 日 開放検査において中圧ガスドライヤーの再生用バンドヒーターの配線ショートが判明した.

2016 年 3 月 16 日 中圧ガスドライヤーのバンドヒーターを新品に交換. 同日, ガスドライヤーを再生し翌日に完了.

・ 2016 年 5 月 16 日, 11 月 29 日

三重管式トランスファーチューブのガスパージ

5 月 12 日, 11 月 24 日 液化運転時, トランスファーチューブのヘリウム液送ライン(液化機 Coldbox ⇒ 貯槽)が詰まり, エラー表示が出てタービンが自動停止する異常が発生. 2 時間置き, 再び液化機を起動させてもタービンが自動停止し液化断念. 後日, トランスファーチューブを引き抜きガスパージを実施し復旧.

6 月, 7 月, 10 月, にもトランスファーチューブの詰まりが発生したが, これらはタービン自動停止の 2 時間後に再び液化機運転を行うと詰まりは解消し, ヘリウムが正常に貯槽に送られ, 普段通りの液化運転に移行した. トランスファーチューブの詰まりは液化時期や液化日間隔との関連が認められず, 徐々に液化率が下がる等の予兆が無い. 詰まりにより液化不可能となった時に迅速な復旧が行えるよう備えておく必要がある.

・ 2016 年 9 月 ヘリウム液化用圧縮機 電気部品の故障と交換

9 月 5 日 ヘリウム液化用圧縮機の起動後にドライブモーターがガタガタと激しく揺れる. 「モーター過負荷」の表示が出て圧縮機は自動停止し, 液化を断念.

9 月 12 日 KAESER による点検でデルタコンタクター K2M の故障が原因と判明. 正常状態では, 圧縮機起動時にスターコンタクター K1M が投入されモーター始動, 10 秒後に K1M から K2M に切り替わり以後は運転終了まで K2M 経由で電流が供給されるが, K2M が故障しチャタリングを起こす事でモーターへの電流が安定せず「モーター過負荷」となった.

9 月 29 日 KAESER から届いた新しいデルタコンタクター K2M を故障した K2M と交換しモーターが正常に動く事を確認. 10 月 3 日の液化運転時も異常なし.

10 月 4 日 圧縮機起動 10 秒後にモーターが停止する異常が発生したが K2M に接続された配線を増し締めするとモーターは正常に起動した.

現在, 異常なく稼働中.

・ 2016 年 11 月 1 日 ヘリウム回収用圧縮機の整備 吸吐弁交換

10 月 6 日 ヘリウム回収用圧縮機運転中にプシューとガスが抜けるような異音が発生. その運転中に圧力計を確認すると 4 段シリンダーの吐出圧力が 7.8 MPa と高い. 通常は 6.7 MPa である. その後の運転ではガスの抜けるような異音は確認できなかったが, 依然として運転中に 4 段シリンダーの吐出圧力が高い状態が続く.

11 月 1 日 回収圧縮機の点検を実施. 4 段シリンダーの吐出圧力が高い原因は 5 段シリンダーヘッド内にある吸吐弁の不良と判明. 5 段の吸吐弁が正常に開閉しないので 5 段シリンダーで圧縮されたヘリウムがシリンダーから十分に排出されず 4 段に戻ってくるため, これにより 4 段の吐出圧力が上がる. 10 月 6 日に確認されたガスの抜ける音は, 4 段シリンダーの吐出圧力が安全弁設定値に達し安全弁が作動した音であった. 動作不良の吸吐弁を外し, 整備済みの吸吐弁に交換した. 5 段吸吐弁交換後の運転では 4 段シリンダーの吐出圧力は 6.7 MPa で安定している. 5 段シリンダーから十分にヘリウムが排出されることで, 運転時間が約 20 分から 17 分へと短縮された.

次の圧縮機開放検査は 2018 年の予定であり, それまでに 5 段吸吐弁の症状が悪化すればヘリウムの回収が出来なくなる可能性があったが, 今回, 早期の発見と交換により重大なトラブルを未然に防げた.

回収圧縮機整備の際に, 回収圧縮機の出口配管に取付けられている逆止弁を点検した. すると弁部に水が付着しており錆びが確認された. 原因は, 回収ヘリウムに含まれる微量の水分が逆止弁に到達すると考えられる. 現状ではヘリウムの逆流は確認されなかったが, これを放置しておくといずれ弁部の錆びが進み逆止が働かなくなり, ヘリウムが逆流し停止中の回収圧縮機を通り回収ガスバッグまで戻るという事態に陥る危険がある. 一度限りであれば逆止弁の弁部を削り接触面を整える処置が出来るが, 鉄製の弁部に水が付着するという環境は今後も変わらないので, SUS 製の逆止弁への交換を決定した.

7. 低温センター関係行事

平成 27 年度

2015 年

- 4 月 30 日 安全講習会
- 5 月 26 日 低温センター運営委員会
- 6 月 2 - 4 日 ヘリウム液化設備 定期自主検査
- 6 月 3 日 油水分離機, 中圧ガスドライヤー開放検査
- 6 月 17 日 液化窒素貯槽 定期自主検査
- 7 月 23 日 (一社)兵庫県高圧ガス協会による保安検査
- 8 月 5 日 三重管式トランスファーチューブのメンテナンス(パージ)
- 9 月 10 日 ヘリウム回収用ガスバッグの更新
- 10 月 23 - 29 日 高圧ガス保安活動促進週間
- 12 月 3 日 液化窒素貯槽定期自主検査
- 12 月 8 日 三重管式トランスファーチューブのメンテナンス(パージ)

2016 年

- 1 月 8 日 三重管式トランスファーチューブのメンテナンス(パージ)
- 3 月 16 日 中圧ガスドライヤー 再生用バンドヒーター交換

平成 28 年度

- 4 月 27 日 安全講習会 講師:低温センター助教 小山
 - 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 16 日 三重管式トランスファーチューブのメンテナンス(パージ)
- 6 月 1 - 2 日 ヘリウム液化設備 定期自主検査
- 6 月 8 日 液化窒素貯槽 定期自主検査

- 6 月 16 日 低温センター運営委員会
(小林寿夫, 住山昭彦, 小倉尚志, 石川潔, 水戸毅, 小山岳秀)
① 2016 年度の低温センター予算について
② 保安全管理組織について
③ 緊急時の対応について
④ 2015 年度寒剤使用量についての報告
⑤ 2015 年度の寒剤価格の決定
- 7 月 21 日 (一社)兵庫県高圧ガス協会による保安検査
- 9 月 5 日 液化用圧縮機 故障
- 9 月 12 日 液化用圧縮機 故障箇所の点検
- 9 月 29 日 液化用圧縮機 故障部品の交換
- 10 月 23 - 29 日 高圧ガス保安活動促進週間
- 11 月 1 日 ヘリウム回収用圧縮機 点検整備
- 11 月 29 日 三重管式トランスファーチューブのメンテナンス(パージ)
- 12 月 14 日 液化窒素貯槽 定期自主検査

8. テクノから

三濃山トンネルをぬけ、播磨理学キャンパスを経て SPring-8 方向に県道 28 号線を進むと感じるのは、10 年前に比べると建物が増えたことだ。空地がほとんどだった道路の東側に、現在はガソリンスタンド、企業の研究所や工場などが立ち並んで活況を呈しつつあるように見える。ここ播磨科学公園都市（テクノ）で働いている人は増えているはずなのだけど、テクノで唯一店が集まっている光都プラザの様子はあまり変わっていない。働いている方々、昼食はどのようにされているのでしょうか▼県立大付属高前の交差点で停車すると特徴的な建物が見える。以前ははりまコンピュータ・カレッジだった。2006 年に廃校になり、現在は兵庫県立大学附属中学校として附属高校との中高一貫教育が行われている▼播磨理学キャンパスを取り囲んで植えられていた松の木は、松くい虫（ツノザイセンチュウ）の被害のため大部分が伐採された。松落葉が駐車している車にかからなくなったのはいいのだけれど、切株を見ると寂しくもあった▼松が生えていた場所に、今年、理学部 25 周年記念としてソメイヨシノが植えられた。細い幹は金網で囲まれ、十分な大きさになるまで鹿から守られている。数年後、ここはテクノで数少ない桜を楽しめる場所になることだろう。



理学部 25 周年記念植樹のソメイヨシノ（金網で囲まれている木）。

9. 編集後記

事前の天気予報の通り，今年 1 月 25 日とても寒い日になりました．午前 9 時の回収ガスカードル付近の温度計は-5℃で，これはここ 10 年の最低温度です．キャンパスも雪が数 cm ですが積もり，昼間であるにも関わらず，カチカチに凍りました．同じような寒い日は 2011 年 1 月にもありました．このとき油水分離機内で油水分離が凍結したため，ヘリウム回収圧縮機が「吐出圧高」で警報ブザーが鳴り停止したため，ガスファンヒーターで溶かしました．今回は油水分離機の近くにある換気窓を事前に断熱パネルで塞いでいたため，凍結を防止することができました．

トラブルの多い年でもありました．9 月には液化用圧縮機のデルタコンタクタが故障し，部品をドイツから取り寄せるため 1 カ月程度液化を停止したため，1000ℓ 貯槽内の液体ヘリウムが 40ℓ まで減りました．また，回収用圧縮機の運転圧力が通常と違うことがわかり，4 段の吸吐弁の交換も行いました．

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．液化機や周辺機器のトラブルにより何度か液体ヘリウムの供給を停止したため，利用者の方にご迷惑をおかけしましたが，皆様のご理解により，効率の良い利用ができたと思っています．また，液体窒素の汲み出しについては，問題があればすぐにこちらに伝えていただけるので，早期に問題解決が行えています．これら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．

平成 28 年 12 月 10 日
低温センター 小山岳秀

兵庫県立大学理学部低温センターだより

第9号

平成28年（2016年）12月

編集責任者 低温センター長 小林寿夫

編 集 小山岳秀 高岸寿弥

表 紙 画 小山岳秀 高岸寿弥

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光都 3-2-1

TEL & FAX 0791-58-0130

表紙：光都プラザへの階段とエレベーター