

発表目次

P001 [機器分析部門]

サーペンティン粉体の開放系における衝撃実験：含水小惑星の塵形成模擬の試み
自然科学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻（惑星物質科学研究室）
和田ゆかり

P002 [機器分析部門]

Microtextures of the Tagish Lake carbonaceous chondrite: Evidence for aqueous alteration in a primitive asteroid or comet
自然科学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻（惑星物質科学研究室）
高山亜紀子

P003 [アイソトープ部門]

シロイヌナズナ T7 フェージ型 RNA ポリメラーゼ RpoT2 の機能解析
自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻（生物化学研究室）
一林久雄

P004 [機器分析部門]

CaO/Sr/Pi 多層膜試料の重水素透過による核変換実験
自然科学研究科 博士前期課程 マリンエンジニアリング専攻（粒子ビーム工学研究室）
岩井紘基

P005 [極低温部門]

強磁場 ESR を用いたリチウムイオン二次電池材料 LiMn_2O_4 の材料評価
自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻（極限物性物理学研究室）
高野翔

P006 [アイソトープ部門]

根寄生植物ストライガと宿主ソルガムとの間の分子レベルでの相互作用
自然科学研究科 博士後期課程 生命機能科学専攻（植物資源利用化学研究室）
平岡幸浩

P007 [極低温部門]

ヒドロキシ脂肪酸の立体化学と生物活性
自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻（有機機能分子化学研究室）
中山清敬

P008 [極低温部門]

Physical properties of TmTe investigated by ^{125}Te -NMR
自然科学研究科 博士後期課程 数物科学専攻（電波物性物理学・低温物性研究室）
山本綾

P009 [極低温部門]

低温・高圧下における NMR 測定
自然科学研究科 博士後期課程 数物科学専攻（電波物性物理学・低温物性研究室）
富澤智

P010 [極低温部門]

フラストレーション系格子を持つ高圧合成 Ca_2SiO_4 の強磁場 ESR
自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻（極限物性物理学研究室）
張衛民

P011 [機器分析部門]

CeRhSn における異方的混成と光学伝導度
自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻（電子相関研究室）
村上朋子

P 0 1 2 [アイソトープ部門]

食肉の熟成度指標としてのコネクチン 20kDa断片の評価
自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻 (動物資源利用化学研究室)
松永賢一

P 0 1 3 [極低温部門]

オクタフィリン (10,10,10,10) の不斉構造反転と光学活性カルボン酸による不斉誘起
自然科学研究科 博士前期課程 化学専攻
中山佳奈

P 0 1 4 [機器分析部門]

不純物をドーブしたSiナノ結晶の発光特性
自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 (電子物性研究室)
二宮啓一

P 0 1 5 [機器分析部門]

次世代ヒューマンアダプティブディスプレイの開発
自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 (光電子工学研究室)
稻生佳樹

P 0 1 6 [機器分析部門]

水中レーザー照射によるフラーレン水溶性コロイド溶液の調製
自然科学研究科 博士前期課程 電気電子専攻 (電子物性研究室)
赤松雅哲

P 0 1 7 [極低温部門]

シュウ酸触媒を利用した環-炭素型化学変換の有機合成への応用
自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻 (有機機能分子化学研究室)
中尾優一

P 0 1 8 [機器分析部門]

液相析出(LPD)法を用いた酸化物ナノ構造体の合成
自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)
三宅琢也

P 0 1 9 [機器分析部門]

X線結核によるNaCl-CsCl系融体の構造解析
自然科学研究科 博士前期課程 応用科学専攻 (応用無機化学研究室)
中村啓志

P 0 2 0 [機器分析部門]

リン酸マンガンガラスの構造に関する研究
自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)
畠中伸悟

P 0 2 1 [アイソトープ部門]

NO及びαGMPによって発現が調節されるシロイヌナズナ遺伝子の網羅的解析
自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻 (生体高分子化学研究室)
小原達矢

P 0 2 2 [機器分析部門]

液相析出(LPD)法による金微粒子分散型酸化チタン作膜薄膜の合成
自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)
三木秀教

P 0 2 3 [機器分析部門]

電子スピン共鳴装置を用いたイオンビーム誘起ラジカルの測定
自然科学研究科 博士前期課程 マリンエンジニアリング専攻 (粒子ビーム工学研究室)
三村嘉

P024 [機器分析部門]

デンドリマー分子カプセル内包 Au ナノクラスターの合成とその光物性
自然科学研究科 博士後期課程 機械・システム科学専攻 (材料物性学研究室)
今村真幸

P025 [機器分析部門]

Synthesis of Tungsten Oxide Thin Film by the LPD method
自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)
小谷友規

P026 [機器分析部門]

金微粒子表面増強ラマン散乱の形状依存に関する研究
自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)
角倉康介

P027 [極低温部門]

充填スクッテルライト化合物の光学伝導度と電子状態
自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子相関物理学研究室)
妹尾和直

P028 [機器分析部門]

二元系イオン液体 $\text{Li}_x\text{TMPA}_{1-x}\text{TFSI}$ の電気伝導度に及ぼす異相共存場効果
自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)
松本浩友紀

P029 [極低温部門]

水素移動反応におけるニトロベンゼンの挙動追跡
自然科学研究科 博士前期課程 化学専攻
田中孝徳

P030 [極低温部門]

1,3-フェニレンスパーサーを有するシクロテトラピロール誘導体の合成と構造
自然科学研究科 博士前期課程 化学専攻
渡辺恵悟

P031 [極低温部門]

高圧下赤外分光法によるスピネル型化合物 $\text{Cu}_2\text{Rt}_2\text{S}_4$ の研究
自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子相関物理学研究室)
小林昌代

P032 [機器分析部門]

Fe/Co 複合酸化物微粒子 / ポリアクリロニトリル複合薄膜の作製
自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)
細川 護

P033 [機器分析部門]

核融合炉ブランケット候補材としての Li_2TiO_3 の Li 同位体比測定
自然科学研究科 博士前期課程 マリンエンジニアリング専攻 (粒子ビーム工学研究室)
高橋元喜

サーペンティン粉体の開放系における衝撃実験： 含水小惑星衝突による塵形成模擬の試み

自然科学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻（惑星物質科学研究室）

和田ゆかり・留岡和重・平田成・中村昭子（神戸大・理）可児弘毅（岡山大・教育）

1. はじめに 太陽系に存在する塵の主要な割合は小惑星同志の衝突によって形成されると考えられているが、小惑星衝突によって塵ができるメカニズムや塵が受ける物理的・化学的变化はほとんどわかっていない。そこで塵形成のメカニズムを解明する目的で、含水多孔質物質の衝撃実験を行った。

2. 実験 サーペンティンの粉末（粒径 90-180 μm ）をステンレス容器に詰め（空隙率：46%）、垂直型一段式火薬銃を用いて 2 回の衝撃実験を行った。飛翔体は円柱形（直径 15 mm、高さ 20 mm）のアルミを用いた。飛翔体の速度 / 初期発生圧力は、Shot 1 では 1.66 km/s / 7.9 GPa、Shot 2 では 1.2 km/s / 4.9 GPa であった。実験後様々な場所から採取した試料、およびそれらから作製した研磨薄片を光学顕微鏡、分析走査電子顕微鏡（SEM-EDS）を用いて観察・分析した。

3. 結果と考察 Shot 1（7.9 GPa）の飛翔体の表面に付着していた粒子から、無数の微小気泡（径 0.1-1 μm ）を含む溶融物が見つかった。気泡を含まない部分の EDS 分析による総重量%平均値は 84.6 で、出発物質のサーペンティンとほぼ同じであるのに対し、気泡を含む部分の総重量%平均値は 92.2 であることから、後者には明らかに脱水が起こっている。一方、Shot 2 では、試料からはそのような脱水・溶融の痕跡は見つからなかった。7.9 GPa の衝撃を受けたサーペンティン粉体の一部は、衝撃加熱により脱水・気化を起して大きな膨張力が発生する可能性が考えられる。衝撃によるサーペンティンの脱水・気化の影響を検証するため、今後、さらなる実験を計画している。

Tagish Lake 炭素質隕石の微細組織：水質変成の痕跡

自然科学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻（惑星物質科学研究室）

高山亜紀子

2000 年カナダに落下した Tagish Lake 隕石は、特異なタイプ 2 隕石である。CI コンドライトや CM コンドライトと似た特徴を持つが、組織・形態や酸素同位体比、元素存在度などの点において、既存のコンドライトグループの何れとも完全には一致せず、現在のところ ungrouped である。この隕石は炭素と水を豊富に含むことや、高温の形跡がなく、星間物質を含有することなどから、太陽から遠く離れた起源を持つことが示唆される。しかしながら、この隕石は落下してから日が浅いため、まだ研究報告が少なく、その起源や変成過程はよくわかっていない。そこで、本研究においては岩石・鉱物学的手法を用いて Tagish Lake 隕石の詳細を調べ、未解決の問題を解く手がかりを探ることを目的とする。

走査型電子顕微鏡・EPMA を用いて Tagish Lake 隕石の薄片試料の組織・組成を調べ、以下のような結果を得た。この試料のマトリックスは細粒のため、透過光で非常に暗く見える。透過光で識別可能なコンドリュールおよび鉱物 aggregate は薄片全体に対して数 vol パーセントの割合で存在する。電子顕微鏡を用いての観察から、コンドリュールや鉱物 aggregate を構成する鉱物は主にカンラン石（Fo99）、輝石（En96）、層状ケイ酸塩であることがわかった。この aggregate の殆どはリムを持っている。このリムは非常に細粒のケイ酸塩、硫化物、炭酸塩鉱物からなり、CM 隕石のコンドリュールリムと類似性がある。マトリックスは非常に細粒（ μm 以下）であり、フランボイダルマグネタイト、炭酸塩鉱物、硫化物の粒子が含まれている。炭酸塩は Ca-carbonate および、(Fe, Mg, Ca)-carbonate として存在する。硫化物は Fe-Ni sulfide である。炭酸塩、硫化物の本研究での値と文献値とはほぼ合致した。今後は引き続き EPMA, TEM による化学分析で詳細に迫ることとする。

シロイヌナズナ T7 フェージ型 RNA ポリメラーゼ RpoT;2 の機能解析

自然科学研究科 博士前期課程 生物化学専攻

一林久雄 1、稲垣良作 1、伊藤滋一 1、金地通生 2、櫻井望 3、鈴木秀幸 3、柴田大輔 3、
宇野知秀 4、山形裕士 4、金丸研吾 4 (1 神戸大院・自然科学・生物化学、2 神戸大・農・花卉野菜科学、
3 かずさ DNA 研究所・植物第二、4 神戸大・農・生物化学)

植物細胞では細胞核、葉緑体(色素体)、ミトコンドリアそれぞれにゲノムが存在し、何らかの機構でクロストークしながら遺伝子発現を行って個体機能を統御していると考えられている。そこで重要なのが RNA ポリメラーゼであり、シロイヌナズナのミトコンドリアと葉緑体では、T7 フェージ型 RNA ポリメラーゼ NEP が機能している。それにはミトコンドリア局在性の Rpo;T1 (RpoTm)、葉緑体局在性の RpoT;3 (RpoTp) と、ミトコンドリア・葉緑体の両方に局在する RpoT;2 (RpoTnp) の 3 分子種がある。本研究会では RpoT;2 欠失変異株の解析結果を報告する。この変異株についてはすでに他グループから、根の発達、胚軸伸長、緑化の阻害や、一部の葉緑体やミトコンドリア遺伝子についてのミニアレイによる解析結果が報告されている (Baba et al., Plant Cell 2004)。しかしなお RpoT;2 の明確な分子機能は示唆されていない。我々は RpoT;2 の機能的な重要性は葉緑体分化初期とストレス応答時に顕在化すると予想し、葉緑体とミトコンドリア遺伝子のノザン解析と、核コード遺伝子のマイクロアレイ解析、光合成活性の測定等を行った。それらのデータを紹介し、哺乳類で NEP ホモログが核遺伝子の転写に直接関与しているという Kravchenko et al. の最新の発見(Nature)も考慮しながら RpoT;2 の機能について考察する。

CaO/Sr/Pd 多層膜試料の重水素透過による核変換実験

自然科学研究科 博士前期課程 マリンエンジニアリング専攻(粒子ビーム工学研究室)

岩井紘基, 西尾竜一, 佐藤龍生, 谷池晃, 古山雄一, 北村晃

Cs を表面に添加した Pd/(CaO+Pd)/Pd 多層膜試料に重水素を透過させることにより、 ^{133}Cs ^{141}Pr の核変換が起こったという報告が三菱重工(株)の岩村らによってなされている。また、他の元素を多層膜表面に添加することにより、 ^{88}Sr ^{96}Mo , ^{138}Ba ^{150}Sm , または ^{137}Ba ^{149}Sm といった核変換が確認されている [1,2]。

本研究室では CaO/Sr/Pd 多層膜試料の重水素透過による核変換の確認と機構の解明のため、PIXE, NRA, RBS といった加速器分析を in-situ で行うことができる独自の体系を構築した。さらに、機器分析センターの ESCA を用いて重水素透過前後の試料の元素分析を行い、複数の計測手段による信頼性の高いデータ取得を目指している。

第 1 回測定において、多重層構造と重水素透過方向において岩村らとは異なる実験条件下で、Sr Mo の核変換を示唆する結果が ESCA により得られた。Sr の面密度は $4.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, Mo の面密度は $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と計算され、核変換率は 79% に達する。今後、変換量を飛躍的に増加させることを目標として、種々のパラメータへの依存性を系統的に調べる予定である。

References

[1] Y. Iwamura, M. Sakano and T. Itoh; Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 4642-4650.

[2] Y. Iwamura, T. Itoh, M. Sakano, S. Kuibayashi, Y. Terada, T. Ishikawa and J. Kasagi; Proc. ICCF11, 2004, Marseille, France.

強磁場 ESR を用いたリチウムイオン二次電池材料 LiMn_2O_4 の材料評価

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学研究室)、神戸大分子フォトセ¹、神戸大 VBL²、九州大理³、阪大極限セ⁴、徳島文理大工⁵、Jagiellonian Univ.⁶、Szczecin Univ.⁷ 高野翔、加地知之、大久保晋¹、吉田誠²、太田仁¹、稲垣祐次³、木村尚次郎⁴、浅野貴行³、國本崇⁵、R.Dziembaj⁶、M.Molenda⁶、C.Rudowicz⁷

ここ数年携帯電話の世界的な普及により、リチウムイオン二次電池が大きな注目を集めている。そしてリチウムイオン二次電池正極材料として今最も期待されている物質がスピネル酸化物 LiMn_2O_4 である。その理由は現在正極材料として実用化されている LiCoO_2 に比べ、製造コストが安価でかつ環境にやさしい材料であることが挙げられる。又 LiMn_2O_4 はスピネル構造の遷移金属酸化物で、軌道及びスピンの相互作用が競合しており、物理的に大変興味深い。しかし、その化学的組成の違いから、物性に関して様々異なる報告がされている。例えば、低温でスピングラスの振る舞いをするとした報告がある一方、Neel 温度 65K 以下で反強磁性的に秩序化するという報告もある。

そこで我々は、リチウムイオン二次電池正極材料として LiMn_2O_4 の材料評価を行う目的で、 LiMn_2O_4 の粉末試料を用いた磁化及び強磁場 ESR 測定を行った。 LiMn_2O_4 の粉末試料は sol-gel 法を用い様々な温度領域で焼結して作成したもので、それぞれにサンプル名を与え区別した。強磁場 ESR 測定には 30T までのパルス磁場を用い、4.2K ~ 300K の温度領域で測定した。ポスター発表では、実験結果を過去の様々な報告と結びつけて考察した結果到達した LiMn_2O_4 の物理的特性について報告する。

Molecular interactions between the parasitic weed *Striga hermonthica* and its host *Sorghum bicolor*

根寄生植物ストライガと宿主ソルガムとの間の分子レベルでの相互作用

自然科学研究科 博士後期課程 生命機構科学専攻 (植物資源利用化学研究室)

平岡幸浩、宮本純代、山内靖雄、杉本幸裕

根寄生植物ストライガは、アフリカ、インドなどの半乾燥地域でイネ科作物の根に寄生し、宿主から養水分を奪って成長し宿主を枯死させることから、食糧生産を脅かす世界的な問題となっている。ストライガは宿主から独立して生存できないため特徴的な発芽機構を持つ。すなわち、種子は宿主の根から分泌される信号物質ストリゴラクトンを感じて初めて発芽する。本研究は、根寄生植物の発芽機構および寄生に対する宿主の応答機構を分子レベルで解析した。研究材料には、根寄生植物として深刻な被害をもたらしているストライガを選んだ。宿主植物としてストライガによる被害が最も大きく、ESTライブラリーが充実しているソルガムを用いた。具体的には発芽特性に着目して、ストリゴラクトンを感じてから発芽に至る期間の種子内部での遺伝子発現の変化を調べた。また、寄生成立過程における宿主植物の応答を遺伝子レベルで解析した。

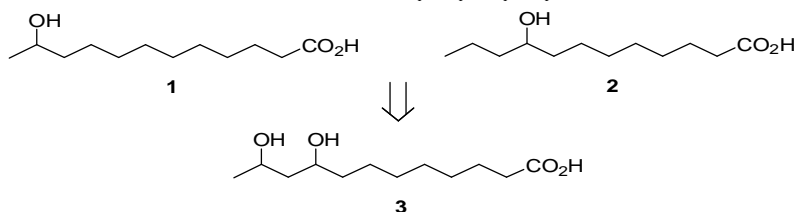
発芽過程のストライガ種子内部で、温湿度処理により ACC oxidase の遺伝子発現が、また、ストリゴラクトンに反応して ACC synthase の遺伝子発現が高まることを見出し、エチレン生合成を介した発芽戦略を明らかにした。一方、傷害により誘導される EST、脂肪酸不飽和化酵素および熱ショックタンパク質、病原体の感染およびエリクターで誘導される EST、カルシウム依存型タンパク質リン酸化酵素およびキチン誘導性ジベレリン応答遺伝子の発現が誘導されたことから、ソルガムはストライガの寄生により生物的、非生物的両方のストレスを受けていることが考えられた。

ヒドロキシ脂肪酸の立体化学と生物活性

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻(有機機能分子化学研究室)

中山清敬、飛田憲一、滝川浩郷、三宅秀芳、佐々木満

脂肪酸代謝産物のうち、ヒドロキシ脂肪酸は種々の生物活性を示す。その共通部分構造であるヒドロキシ基とカルボキシル基に着目し、モノヒドロキシ脂肪酸を系統的に合成して化学構造と生物活性の相関関係を調べたところ、うどんこ病などの植物病害に対し抵抗性誘導活性を示すヒドロキシラウリン酸を見出した。・1 や 3 位にヒドロキシ基を有するラウリン酸(1、2)は活性を示すのに対し、または・2 位にヒドロキシ基を有するラウリン酸は活性を示さない。・1 にヒドロキシ基を有する 1,1-ヒドロキシラウリン酸の光学活性体を合成し生物活性試験を行ったところ、(S)・(+)-1 に比して(R)・(-)-1 に高い抵抗性誘導活性が認められた。一方、根の伸長阻害活性は(S)・(+)-1の方が強かった。



現在、1、2よりデザインしたジヒドロキシ脂肪酸3の4種の光学異性体のすべてを合成し、それらの生物活性を評価中である。

Physical properties of TmTe investigated by ^{125}Te -NMR (NMR で見る TmTe の特異物性)

自然科学研究科 博士後期課程 数物専攻(電波物性物理学・低温物性研究室)

山本 綾、水戸 毅、和田信二、松村 武山本 綾

希土類元素化合物や遷移金属元素化合物における電子のスピン自由度、軌道自由度、あるいは、電荷自由度の秩序化に伴って出現する多様な物性は、近年、電子に強い相関を持つ系の物理研究の最前線をなしています。とりわけ、電子の局在・非局在転移の近傍の物性研究は、転移のメカニズムがそれ自体として興味があるばかりでなく、その転移近傍では、非フェルミ液体や、四極子秩序系の異常な磁気相関等の幾多の奇妙な性質を示すなど、新しい物質相が隠れている可能性が高いため、非常に大きな研究テーマになっています。また、本実験研究にもちいた NMR は原子核を探索針(プローブ)として、核と電子の間の超微細相互作用を介して、周囲の電子および磁気状態に関する局所的な情報を得る実験手段であり、近年、強い電子相関もつ系の物性研究に大きな貢献を果たしてきています。この NMR の特長を活かすことで、他の実験方法では得ることができない電子・磁気状態に関する重要な情報を引き出し、それぞれの系の本質に迫る研究を行うことができます。

希土類元素化合物には、同じ結晶構造の構成要素を置換することにより物性を制御できる物質群があり、物性研究に画期的な変革を与えてきました。本研究で取り上げる「Tm モノカルコゲナイド」はその典型例です。その中でも TmTe は、Tm が 2 価($4f^{13}$)状態にある半導体であり、~0.43 K で反強磁性秩序、~1.8 K での反強四極子秩序、という 2 度の相転移を示すことで興味のもたれてきた物質です。さらに、この物質では ~15 K 以下でいくつかの異常な物性(メスバウアー実験による Tm 核の四極子分裂の観測; μSR ナイトシフトの急激な増大、 ^{125}Te -NMR 信号強度の著しい減少と消失)が観測されており、これらの特異な振る舞いの原因は未だ明らかになっていませんでした。本研究では、TmTe の ^{125}Te -NMR 共鳴信号を全温度領域(1.1K - 300 K)で観測することに初めて成功しました。この NMR スペクトルおよび緩和率の測定とそのデータ解析により、~15 K 以下で観測される物性異常は、TmTe の系に隠されていた新たな自由度の多極子秩序に伴い凍結していく過程に伴うものであるとの結論を得ました。また、2 K 以下での反強四極子秩序の形成を、微視的な立場から明確にする結果を得ました。

低温・高圧下におけるNMR測定

自然科学研究科 博士後期課程 数物専攻 (電波物性研究室)

富澤 智

強い相関を持つ電子系の局在-非局在転移近傍で観測される特異な物性の解明と探索は、現在の物性物理学の重要な研究テーマの1つである。とくに磁気秩序転移温度 $T_N \rightarrow 0$ の量子臨界点近傍では、非フェルミ液体状態や非フォノン超伝導など新奇で重要な発見が相次いでいる。電子間相互作用は原子間距離に強く依存することから、圧力印加によって系を量子臨界点近傍にチューニングすることができる。このことから、私は圧力による物性制御とそれに伴う系の電子・磁気状態の変化を微視的に研究する目的で圧力下NMR (核磁気共鳴) 測定を行い、量子臨界点近傍の物性の本質の解明を旨としている。NMR測定そのものはかなりよく確立された実験手法であるが、高圧力下での測定は開発の段階にある。NMR測定は核スピンを持つ原子を介してその周囲の電子状態を局所的に観測することができ、最近ではMRI (磁気共鳴断層写真) という検査手法などにも応用されている。本研究で研究対象としている試料は主にCe化合物である。Ceはf殻に電子を一つしか持たないため、他の多f電子系の希土類元素に比して解析が容易になる利点がある。私は現在、 CeAl_2 の圧力下のNMR、NQR測定を行っている。今回のポスターでは・高圧下NMR測定の実験手法の説明・圧力技術の改良点、・ CeAl_2 のNMR測定結果を紹介する。 ~ CeAl_2 の物性~ CeAl_2 は常圧下では反強磁性状態 ($T_N=3.8\text{K}$) の基底状態をとり、 $P=2.7\text{GPa}$ 近傍では非フェルミ液体状態を示すことが報告されている。 $P=2.5\text{GPa}$ 以下でのこれまでの測定から $T=100\text{K}$ 以上での電子状態の局在性、 $T=100\text{K}$ 以下からの電子相関の発達を確認した。その相関の強さは圧力によって抑えられる傾向がある。また加圧による反強磁性転移温度の抑制 (2.4GPa ; $T_N=2.4\text{K}$) も確認している。

フラストレーション系格子を持つ高圧合成 Co_2SiO_4 の強磁場 ESR

自然科学研究科¹ 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学研究室)

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター²・京都大学化学研究所³

張衛民¹・大久保晋²・太田仁²・齊藤高志³・高野幹夫³

氷の基底状態はプロトン (水素の原子核) 位置の任意性によって多重に縮退していることが知られている。近年 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に代表されるようなパイロクロア構造を持つ3次元的なスピントラストレーション系は基底状態が氷に類似することからスピナイスと呼ばれ大変興味をもたれている。一方、スピネル Co_2SiO_4 は Co^{2+} (凝スピン $S=1/2$) が同様のパイロクロア格子を形成し、スピントラストレーションが期待されるが、常圧合成された Co_2SiO_4 は olivine 構造でパイロクロア構造とならない。ところが先端合成法である高圧合成法を用いた高圧合成 Co_2SiO_4 はスピネルとなりスピントラストレーションが期待される。スピントラストレーション系では吸収線幅が広がり数 T (テスラ) にも及ぶため通常の X-band ESR では磁場範囲が狭く測定することが出来ない。そこで、高圧合成 Co_2SiO_4 におけるスピントラストレーション効果を調べる目的で、強磁場 ESR 測定を行った。

Co_2SiO_4 粉末試料は、京都大学化学研究所の高圧合成装置で合成された [1]。測定磁場範囲は最大 16T で、測定周波数は 60GHz から 500GHz の範囲で行った。また、温度依存性測定を 1.8K から 300K の間で行った。当日は 1.8K における周波数依存性実験結果についても報告する予定である。

[1] 齊藤高志 他: 2003年分科会 日本物理学会概要集第3分冊 P367.21pPS-50

CeRhSn における異方的混成と光学伝導度

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子相関研究室)

村上朋子

CeRhSn は六方晶 ZrNiAl 型の結晶構造をもつ三元化合物であるが、他の CeRhX (X=P, In, Sb...) と同様、価数揺動物質であることが分かっており、低温では電気抵抗、帯磁率において非フェルミ液体的挙動を示すことから、近年注目を浴びている。価数揺動の原因としては Ce のもつ 4f 電子と Rh のもつ 4d 電子との混成(c-f 混成)が考えられているが、格子定数、電気抵抗、帯磁率の測定結果より、c-f 混成は c 軸方向の方が、a, b 軸方向よりも強いことが示唆されている。今回、我々は混成の異方性を確認するために、赤外反射率の偏光方向依存性を測定し、Kramers-Kronig 解析によって光学伝導度を導出した。

光学伝導度において、a 軸方向、c 軸方向共に中赤外領域に 2 本のピークを観測した。Ce 系化合物の多くに中赤外領域において同様のピークが観測されており、一般に混成の強い物質ほどそのピーク強度は強まる傾向にある。今回の測定結果の考察から、混成に異方性があり、c 軸方向の c-f 混成が a 軸よりも強いことが確認できた。当日の発表では、同じ結晶構造をもつ典型的な価数揺動物質 CeRhIn の光学伝導度についても合わせて報告したい。

食肉の熟成度指標としてのコネクチン 20-kDa 断片の評価

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻 (動物資源利用化学研究室)

松永賢一、山之上 稔

食肉は、筋肉が死後硬直から熟成を経た後利用される。熟成中に筋肉のタンパク質分解や構造変化が起こり、硬直から軟化、多汁性の回復、風味の向上など筋肉の性状が食用に適するように変換される。従って熟成は重要な過程であるが、現在食肉熟成の良否また熟成度合の客観的な評価法は確立されていない。本研究では、消費者が食肉に最も求める「軟らかさ」に着目し、熟成に伴う食肉タンパク質変化を解析することで熟成指標に応用可能なタンパク質の検索を進めている。

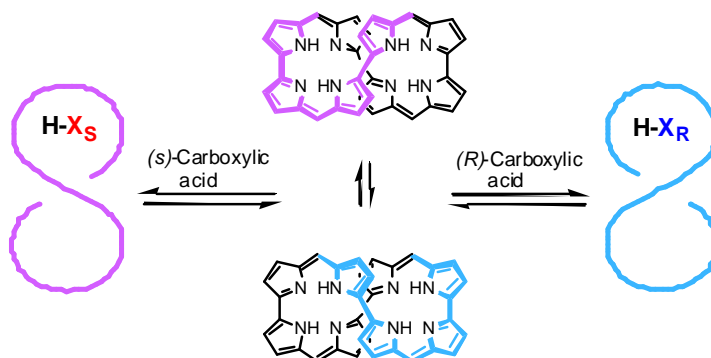
これまで、熟成に伴い鶏肉筋漿中に増加する 20-kDa タンパク質が筋原線維 Z 線近傍のコネクチン断片であることを明らかにしている。今回熟成中の食肉軟化と筋漿中コネクチン断片増加との関連性を追究するため、鶏コネクチン 20-kDa 断片の一部を大腸菌に発現させた後、精製した組換えコネクチン断片をラットに免疫し、得られた抗血清を用いて熟成中の筋漿と筋原線維におけるコネクチン 20-kDa 断片の変化を検討した。

筋漿との反応をイムノプロットング法で調べた結果、死後時間が経過した筋漿で 20-kDa に相当するバンドの発色を認めた。また熟成中に観察される Z 線で小片化する筋原線維の増加は食肉軟化に密接に関連しているが、抗血清との反応後、死直後の筋原線維では Z 線に強く認められた蛍光が小片化に伴い低下した。これらの結果は、熟成中に起こるコネクチン 20-kDa 領域の分解と筋漿への溶離が筋原線維小片化に関連し、食肉熟成度指標としての同断片の可能性を示唆している。

オクタフィリン(1.0.1.0.1.0)の不斉構造反転と光学活性カルボン酸による不斉誘起

理学部 化学科 および 自然科学研究科 博士前期課程 化学専攻
中山佳奈 森めぐみ Juha Lintuluoto

メソ・(メトキシフェニル)・オクタフィリンは8の字型のループ構造を有し、溶液中で右ねじれ型と左ねじれ型の不斉構造反転が起こる。この変化を温度可変NMRで解析した。更に、種々の光学活性カルボン酸との反応を行いオクタフィリンに誘起される不斉を600nm付近の誘起CDで観測した。これらのCDスペクトルのシグナルにより、光学活性カルボン酸の絶対配置を決定することができる。



不純物をドーピングしたSiナノ結晶の発光特性

自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻(電子物性研究室)
二宮啓一 藤井稔 林真至

半導体は不純物の種類、ドーピング量によって、その電子・光物性が変化する。不純物制御は、半導体の物性を決定する最も重要な要素であり、半導体デバイスのほとんどは不純物ドーピングによってその物性を制御している。Siナノ結晶も半導体である以上、不純物ドーピングによってその物性を制御できる可能性がある。そこで我々は、PとBを同時ドーピングしたSiナノ結晶を作製し、その発光特性を詳細に調べた。

同時スパッタリング法によってSi-B₂O₃-P₂O₅-SiO₂混合膜を作製し、N₂雰囲気中、1100~1250度で熱アニールすることにより、BPSGマトリックス中にSiナノ結晶を成長させた。Siナノ結晶が成長する段階でPとBがSiナノ結晶にドーピングされると考えられる。

PL(photoluminescence)測定の結果、不純物濃度の増加に伴い、発光エネルギーは単調に低エネルギー側へシフトした。最も不純物濃度の高い試料からは、0.9eVにピークを持つ強い発光が観測された。不純物をドーピングしていないSiナノ結晶の発光はバンド端からの発光であるため、バルクSiのバンドギャップ以下では発光を示さない。不純物をドーピングすることにより、Siナノ結晶内でドナー・アクセプタ準位間の遷移が可能となり、バルクバンドギャップ以下での発光が可能になると考えられる。

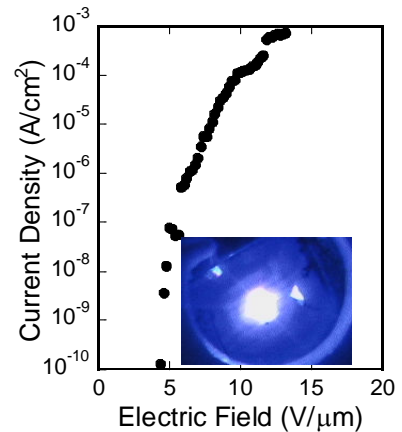
次世代ヒューマンアダプティブディスプレイの開発

自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 (光電子工学研究室)

稲生佳樹、藤井俊輔、林洋介、喜多隆、和田修

<はじめに>次世代ディスプレイは薄型、大面積、高輝度、高精細、低消費電力の性能を兼ね備える必要があり、フィールドエミッションディスプレイ (FED) はその条件をバランスよく満足する最も有力な方式である。FED は陰極に配置した電子エミッタから電子を放出し、その電子を陽極の蛍光体に当てることで映像を表示する。そのため FED の実現には高効率な電子放出特性を示す材料が必要不可欠である。我々はこの電子エミッタ材料として、窒化物半導体に注目している。窒化物半導体は小さな電子親和力を持つため電子エミッタ材料として有望である。特に AlN は電子親和力が非常に小さく、優れた陰極材料として期待されている。さらに窒化物半導体は有害物質を含まないため、人間と環境にやさしいヒューマンアダプティブなデバイスが期待できる。我々は AlN のディスプレイ応用を実現するため、新しい低温大面積薄膜合成方法を開発し、価電子制御した AlN 薄膜の成長を実現している。これら新開発 AlN の FE 特性を詳細に報告する。

<実験と結果> Si ドープ AlN 薄膜の成長は実用化を考えて、安価な n⁺-Si(111)基板を使用し、簡便な高周波マグネトロンスパッタリング法を用い、基板温度 300 で成長をおこなった。右図に Si ドープ AlN 薄膜からの FE 特性を示す。測定の結果、閾値電界 4.4 [V/μm]、電流密度 0.74 [mA/cm²]の値が得られた。また、青色蛍光体 (ZnS: Ag) による発光の観測をおこなったところ、700 [cd/m²]を超える輝度を示した。



水中レーザー照射によるフラレン水溶性コロイド溶液の調製

自然科学研究科 博士前期課程 電気電子専攻 (電子物性研究室)

赤松 雅哲、田畑 博史、藤井 稔、林 真至

フラレンはその光学特性や電気化学的特性など他の炭素材料には無い特異な性質や機能性を持ち、多くの分野で応用が検討されている。現在特に注目を浴びているのは、DNA や細胞など生体への作用を利用した医療分野での応用である。しかしフラレンは無極性分子であるため、水をはじめとする極性溶媒にはほとんど溶けない。そのため種々の生物試験を行う際には、界面活性剤等の分散剤を添加する、またはカルボキシル基などの水和性の官能基を導入してフラレンを誘導体化するといった方法でフラレンの水溶化を図ってきた。だが、これらの方法では、分散剤が不純物として混ざる、無修飾のフラレンでは無くなるなどの問題がある。

そこで本研究では新たな方法として、液相中 (水中) でのレーザー照射という方法を用いた。液相中でのレーザー照射により、フラレンと水以外の不純物を一切加えずに、より簡便にフラレンを水に安定に分散させることを試みた。生成したコロイド粒子について、SEM 観察、紫外可視光吸収測定、ラマン散乱分光測定を行った。

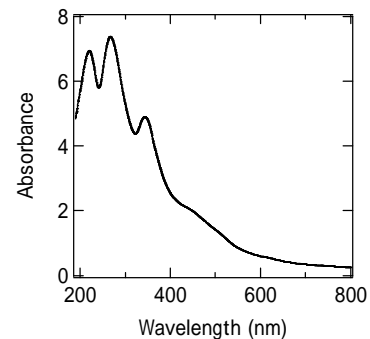


図1：作製したフラレンコロイド溶液の UV-visi スペクトル

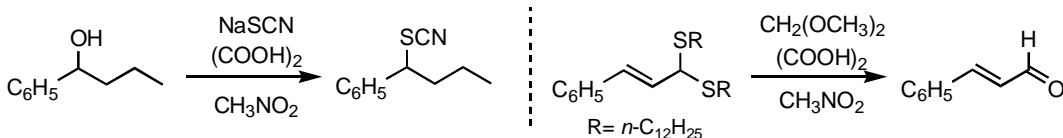
シュウ酸触媒を利用した環境調和型化学変換の有機合成への応用

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻（有機機能分子化学研究室）

中尾優一、三宅秀芳、佐々木満

アルコールやエーテルのC-O結合を切断する反応は、有機化学における最も基本的で重要な反応でもある。しかしながら、この結合はC-Cl結合やC-Brと比較して切断が困難であり、そのために、硫酸や塩酸などの強酸を用いたり、種々の金属塩を用いたりする必要があった。当然の事ながら、こうした強酸や金属化合物の使用は環境に対する負荷が大きく、環境保護の観点からすれば好ましいことではない。

我々の研究室においては、上述の問題を解決する方法として、安価で比較的毒性が低く、環境への負荷も小さいシュウ酸を使うことを検討してきた。今回は、その中でC-O結合を切断し、C-S結合に変換する方法と、逆にC-S結合を切断し、C-O結合に変換する方法の有機合成への応用について発表する。特に後者の変換に関しては、従来、極めて環境への負荷の大きい水銀塩が使用されることが多かった変換であり、これをシュウ酸で行えるようになったことは極めて有意義である。



液相析出(LPD)法を用いた酸化物ナノ構造体の合成

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻（応用無機化学研究室）

三宅 琢也

近年、材料の高密度化・高性能化・微細化に伴い、ナノスケールレベルで物質の構造と機能を制御するナノテクノロジーに期待が高まっている。金属酸化物においては、ナノスケールの周期構造を持たせることによりフォトリソグラフィック結晶として、あるいはポーラス構造を有することで大きな表面積を持つ吸着剤や触媒として、さらに種々の形状によりセンサーや電子材料など多くの分野への応用が期待される。そこで本研究では複雑形状を有する基板に対する追従性がよく低コストでの合成が可能な液相析出(LPD)法を用いて、様々な形状を有する基板をテンプレートとして用いて種々の金属酸化物ナノ構造体の合成を試みた。

Siトレンチ状基板にガラス基板を重ね合わせTiO₂を充填させたもの、および電子線リソグラフィーにより作成した種々のレジストパターンを有するSi基板にTiO₂を析出させ、レジストを除去したものをそれぞれ試料1、試料2とした。試料1のSEM観察から明確なコントラストが見られ、高倍率の観察結果から、明領域においては細かい粒子からなる緻密なTiO₂薄膜の析出が確認された。暗領域においてはわずかに粒子が確認されたのみであった。断面観察の結果からも表面形状がはっきり観察され、膜厚に明確な差が認められた。また、試料2の断面SEM観察から基板に対して形状追従性を有したナノスケールのトンネル構造を有したTiO₂薄膜の析出が観察された。TiO₂膜のレジスト上への析出とSi基板上への析出速度はほとんど差異がないことが明らかとなった。また焼成によってレジストを除去した際も同様の結果となった。同様の方法を用いて反応溶液を変えることによって、ZrO₂、SnO₂のナノトンネル構造を有する薄膜が得られた。

X線散乱による NaCl - CsCl 系融体の構造解析

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

中村啓志

熔融塩電解は電解質水溶液等を用いた通常の電解反応では得られない様々な材料の合成、精製等に用いられ、電極反応やその際のイオンの移動においては、目的とする材料のイオン状態の熔融塩中における構造が大きく影響を及ぼすことが知られており、その解明が期待されている。さらに熔融塩の物性値を理解するための構造解析は必要である。そこで本研究では電解浴としての利用が期待されている NaCl - CsCl 系融体の構造解析を行った。この融体は X 線を強く吸収し、従来の反射法 XRD 測定では試料が表面張力により容器壁をしみ上がり低角度領域の測定において吸収の影響が顕著に現れてしまうため、融体を石英硝子毛細管に封入し透過法 XRD 測定を SPring-8 の放射光を用いて行った。NaCl、CsCl を 200 °C で 12 時間乾燥し、NaCl : CsCl = 1 : 1、1 : 2、1 : 3 のモル比で混合し加熱、融解させた。それらの融体を冷却固化させて粉碎し 200 °C で 24 時間乾燥させたものを試料とした。作成した試料をそれぞれ内径 1 mmφ、厚み 0.01 mm の石英硝子毛細管内に減圧封管した。これを高温 X 線測定用電気炉内で 700 °C の状態にて、SPring-8 産業用ビームライン BL19B2 の多軸回折計で、30keV の X 線 ($\lambda = 0.4133 \text{ \AA}$) を用いて透過法にて行った。測定から得られた X 線回折強度を解析し、相関関数 $g(r)$ を求めた。NaCl - 2CsCl の $g(r)$ において各ピークの帰属を行うと 3.35 Å 付近にピークが観測されたが、これは CsCl 熔融塩中における Cs - Cl の距離は 3.38 Å と報告されているので、Cs - Cl の相関であると考えられる。また 4.4 ~ 4.8 Å 付近には Cl - Cl 等の相関が含まれていると考えられる。また 2.50 Å 付近にピークが観測されたがこれは、NaCl 熔融塩中における Na - Cl 距離は 2.6 Å と報告されているので、Na - Cl の相関であると考えられる。この結果より吸収係数が高い試料の局所構造を考察できることが明らかとなった。

リン酸マンガンガラスの構造に関する研究

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

畠中伸悟

P_2O_5 を網目形成酸化物とするリン酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスなどに比べてガラス転移点が低く、低屈折率を持つという特徴があり、光学的応用に期待されている。またリン酸塩ガラスの構造として化学量論的に O/P 比が 2.5 である ultraphosphate と呼ばれている三次元ネットワーク構造がある。これに修飾酸化物を添加すると架橋酸素の結合が切断され、O/P 比が 3 になると metaphosphate と呼ばれる鎖状構造になる。以前の研究で修飾酸化物として選択されているものはアルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物がほとんどであった。そこで本研究では遷移金属酸化物であり、中間酸化物である酸化マンガンを追加して ultraphosphate から metaphosphate までの組成変化による局所構造の変化を検討した。 P_2O_5 及び $MnCO_3$ 粉末を混合し、前処理として脱炭酸を行い、 P_2O_5 と MnO の混合物を得た。この混合物をアルミナるつぼを用いて電気炉にて、850 ~ 1100 °C で 1 時間熔融し、銅板プレスで急冷し試料を得た。Raman 測定の結果のよりブロードなスペクトルが観察された。700 cm^{-1} 付近のピークは *in-chain* P-O-P の対称伸縮振動に帰属された。また 1270 cm^{-1} 付近のピークは *out-of-chain* の PO_2 の非対称伸縮振動に帰属された。 x の増加に伴い 700 cm^{-1} 付近のピークが高波数側にシフトしているのが確認された。これは MnO をドーピングすることにより、*in-chain* P-O-P の結合の強さが強くなったことが示唆された。一方 1270 cm^{-1} 付近のピークは x の増加に伴い低波数側にシフトしていることが明らかとなった。これより *out-of-chain* の非対称な PO_2 の結合の強さが弱くなったことが示唆された。DSC 測定の結果より x の増加に従い T_g も高温側へシフトしていることが明らかとなった。これは Raman 測定の結果より *in-chain* P-O-P の結合の強さが強くなったことと良い対応を示した。

NO 及び cGMP によって発現が調節されるシロイヌナズナ遺伝子の網羅的解析

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻 (生体高分子化学研究室)

小原達矢、清田真希、伊藤滋一、稲垣良作、吹田憲治、櫻井望、鈴木秀幸、柴田大輔、宇野知秀、
金丸研吾、山形裕士

【目的】動物細胞において、シグナル伝達物質としての一酸化窒素(NO)の主要な作用点は cGMP 合成酵素の活性化である。植物においても近年 NO や cGMP が多様な生理応答に関与していることが報告されているが、NO と cGMP がリンクして機能しているのかどうかは不明である。そこで、この点を解明する研究の一環として、NO 及び cGMP によって発現が調節されるシロイヌナズナ遺伝子を DNA マイクロアレイ分析により網羅的に解析した。

【方法】暗所適応したシロイヌナズナ培養細胞 (T87 細胞) に 50 μ M 8-Br-cGMP または 100 μ M SNP を添加してさらに 3 時間暗所下で培養後、総 RNA を抽出し、DNA マイクロアレイ分析 (約 25,000 遺伝子) に供した。発現量が変動した遺伝子について、さらに定量的 RT-PCR またはノーザン分析で確認した。

【結果】cGMP により発現量が増加または減少した複数の遺伝子の発現は NO によっても増加または減少し、植物でも遺伝子発現調節に関して cGMP と NO がリンクしていることが示唆された。

液相析出(LPD)法による金微粒子分散型酸化チタン傾斜薄膜の合成

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

三木 秀教

液相析出法を用い Au 微粒子を分散させた酸化チタン傾斜薄膜を合成し、得られた薄膜の微粒子の分散状況および光触媒活性について ICP, XRD, UV-Vis, TEM を用いて検討を行った。

薄膜中の Au の濃度変化について TEM-EDX を用いて解析した結果 (Fig. 1 (a)) より、薄膜の表面方向に進むにつれて Ti は減少し、Au は増加していることが確認された。Fig. 1 (b) には膜厚方向における Au 微粒子の粒径および粒子数の分布について示した。これより、表面方向に進むにつれ粒子数は増加していること、および粒子数が多い部分で粒径も大きな値を示すことが確認された。次に光触媒活性について検討したところ、傾斜薄膜中での Au 量は

Au が均一に分散している薄膜よりも Au 仕込み量が少ないにもかかわらず、傾斜薄膜が高い値を示した。一般に Au 微粒子は電荷分離を促進する作用を有している。Au 微粒子は表面付近に存在することにより光分解反応に関与する電子や正孔の授受を引き起こしやすいため、光触媒分解反応が促進されたと考えられる。

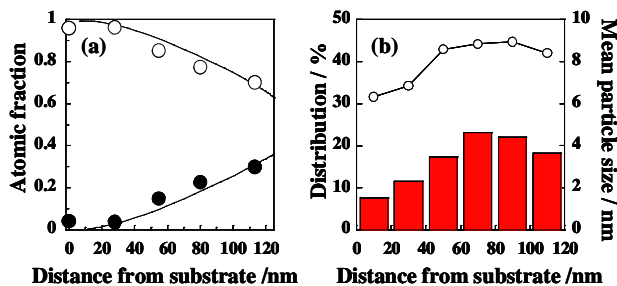


Fig. 1 (a); Depth profile of atomic fraction of Ti and Au in deposited film annealed at 600°C. (b); Distribution and mean particle size of Au in deposited film annealed at 600°C.

電子スピン共鳴装置を用いたイオンビーム誘起ラジカルの測定

自然科学研究科 博士前期課程 マリンエンジニアリング専攻(粒子ビーム工学研究室)

三村 嘉、中山 正、若林 愛薫、谷池 晃、古山 雄一、北村 晃

放射線グラフト重合法により作成されたアミドキシム(AO)型捕集剤は、海洋における希少金属や有害物質の吸着回収剤として注目されている。イオンビームは、電子線と比較するとLETが大きく、物質中に μm オーダーで変化するエネルギー付与分布を与えることが出来る。本研究では、イオンビーム照射したフィルム状ポリエチレン(PE)に官能基を導入するグラフト重合を行っている。

グラフト重合反応の起点となるイオンビーム誘起ラジカルを電子スピン共鳴(ESR)装置で測定した。基材には厚さ $50\mu\text{m}$ の高密度ポリエチレン(HDPE)と厚さ $23\mu\text{m}$ の低密度ポリエチレン(LDPE)を使用した。室温状態と液体窒素温度状態での時間推移に伴うラジカル量の変化を調べた。液体窒素温度では、ラジカルが消滅しやすいLDPEでも数時間以上ラジカルが保持されることが確認された。また、HDPEとLDPEでは異なるスペクトルが得られた。HDPEは主に結晶質部で構成され、LDPEは主にアモルファス部で構成されている。基材の構造の違いによりイオンビーム照射によって複数の種類のラジカルが生成され、その比率が異なることが示唆された。今後、生成したラジカルの種類の特定およびその割合を調べガンマ線または電子線照射の場合の結果と比較することが課題である。

dendリマー分子カプセル内包 Au ナノクラスターの合成とその光物性

自然科学研究科博士後期課程 機械・システム科学専攻(材料物性学研究室)

今村真幸、宮下岳穂、田中章順、保田英洋、柳本泰、根岸雄一、佃達哉

金属ナノクラスターは量子サイズ効果や触媒作用などにより、物性及び応用の両側面において非常に興味を集めている。本研究においては金属ナノクラスターの電子構造について、知見を得るために、化学的手法を用いて dendリマー分子カプセル内包 Au ナノクラスターを液相下において系統的に合成し、それらに対し種々の分光法を用い、その評価を行った。

dendリマーとは、中心から放射線状に枝分かれした3次元構造を持った高分子であり、その内部に金属イオンを抱え込む性質を持つ。この性質を利用し、Auイオンと dendリマーの混在した溶液を攪拌することにより、 dendリマー内にAuイオンを内包させ、還元することで、 dendリマー分子カプセル内包 Au ナノクラスターを合成した。これらのナノクラスターに対し、フィルタリング処理を用いたサイズ選択処理を行い、サイズの異なる dendリマー内包 Au ナノクラスターを選択的に得た。また、様々な条件において合成を行うことで、ナノクラスターの合成条件の最適化を図った。得られたナノクラスターに対し、分光測定を行った。吸収測定の結果、サイズに依存したスペクトル形状の変化を観測し、これらは金属絶縁体転移によるものであることを見出した。また、最も小さいクラスターに対する、発光測定の結果、通常のクラスターと比較して非常に高い量子効率の発光を観測した。当日はこれらの結果について特にサイズ依存性に着目した議論を行う。

Synthesis of Tungsten Oxide Thin Film by the LPD method

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

小谷 友規

酸化タングステンは ppb レベルの検出が可能なガスセンサや、優れたエレクトロクロミック特性を示すことによる表示デバイスや調光デバイスなどへの応用が広く研究されている。また、近年のデバイスの小型化・軽量化に伴い、機能性材料の薄膜化が強く望まれている。当研究室が報告している液相析出(LPD)法は、水溶液中の金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用したもので製膜装置が安価なうえ室温での膜析出が可能であり、また水溶液中にて製膜を行うため基板への形状追従性が良いという利点を有する。そこで本研究では、LPD 法を用いて酸化タングステンの薄膜合成を目的とした。実験操作としては $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をフッ化水素酸に溶解させたものを WO_3 の製膜反応母液とし、フッ素イオン捕捉剤にホウ酸水溶液を用いた。これらを所定濃度で混合後、洗浄、脱脂した基板を浸漬させ所定時間反応を行った。基板には Nesa ガラス、Si ウェハ、アルミナ基板を用いた。所定時間反応後、基板を取り出し、水洗、乾燥後、焼成処理を施したものを試料とした。作製した試料は FE-SEM, ICP, XRD, UV-vis, TEM にて評価を行った。SEM 像から Nesa glass 上に析出した膜は針状結晶の集合体で構成されており、これは ITO glass とアルミナ基板においても同様に観察された。一方、Si wafer 上には他の基板と比較して微小な針状結晶が析出した。得られた試料に対して XRD 測定を行ったところ、いずれの基板においても析出膜は $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であることが確認された。また焼成後の試料においてはすべての WO_3 (斜方晶系) に帰属される回折線が確認された。以上の結果より、液相析出(LPD)法によりタングステン酸化物薄膜の合成が可能である事が明らかとなった。

金微粒子表面増強ラマン散乱の形状依存に関する研究

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

角倉康介

表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering ; SERS) 効果とは、金や銀などの金属表面にプラズモンが励起されている場合において、その表面近傍に存在する分子からのラマン散乱強度が増強されて観測されるという現象である。この SERS 効果はごく微量存在する分子を同定する手段の一つとして応用が期待されている。本研究では、金微粒子の形状を変化させることにより、ピリジン分子に対する SERS 効果の金微粒子形状依存性に関する知見を得ることを目的とした。

実験方法としては、所定量の塩化金酸水溶液に還元剤としてクエン酸ナトリウム水溶液を混合し煮沸することにより、金微粒子溶液を得た。また、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) を保護剤、ホウ素化水素ナトリウムを還元剤に用いて金微粒子溶液を作製し、その金微粒子を所定量のアスコルビン酸、CTAB、塩化金酸、及び硝酸銀を含む溶液に加えることにより金ナノロッドに成長させた。作製した金微粒子の評価には TEM 及び UV-Vis を用いた。得られた試料にそれぞれ所定量のピリジンを添加し、ラマン散乱を測定した。

所定量のピリジンと金微粒子溶液を混合しラマン散乱を測定した結果、金微粒子の総表面積が増大するにつれて SERS 強度も増大することが明らかとなった。また、金ナノロッドを用いて同様の測定を行ったところ SERS 効果は確認できなかった。溶液中で凝集を起こした粒子間においては相乗的な表面増強場が形成され、表面プラズモン共鳴吸収による吸収ピークは減衰するものの、増強効果としては飛躍的に増大するということが知られており、今回金ナノロッドを用いた系において SERS 効果が確認できなかった原因としては、CTAB の強い保護力により金ナノロッド溶液に対するピリジン添加では凝集がほとんど起こらないことが予想され、上記の相乗的な増強場が形成されていないためであるということが考えられる。

充填スクッテルダイト化合物の光学伝導度と電子状態

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子相関物理学研究室)

妹尾和宜, 村上朋子, 松波雅治, 岡村英一, 難波孝夫, 関根ちひろ, 城谷一民, 菅原仁, 佐藤英行

充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} ($R =$ 希土類元素; $T =$ Fe, Ru, Os, ; $X =$ P, As, Sb) はこれまで超伝導、重い電子系、非フェルミ液体、金属・絶縁体転移などの様々な物性が観測されており、良い熱伝材料としても注目を集めている。その中でも、Ce系充填スクッテルダイト化合物 CeT_4X_{12} においては、特徴的な結晶構造に起因して伝導電子とf電子が強く混成(c-f混成)していると考えられている。 $X =$ Pでは半導体的な性質を示し、 $X =$ Sbでは重い電子、非フェルミ液体、半導体的性質などの物性が報告されている。現在までに我々のグループでは赤外反射率測定から光学伝導度を出すことにより CeT_4X_{12} の電子状態を調べてきた。その結果から $X =$ Pではバンド半導体的、 $X =$ Sbでは価数揺動金属的な振る舞いを示すことがわかっており、新たに $CeOs_4P_{12}$ の測定を行った。 $CeOs_4P_{12}$ の光学伝導度では、低温で $0.01 \sim 0.05$ eV の鋭いピークが顕著になる、これはフォノンによる吸収であり、室温より高温で約 0.1 eV 以下に見られる立ち上がり成分は、自由キャリアのドルーデ応答と考えられる。また、 0.4 eV 以上では強い吸収が観測され、バンド間遷移によるものと考えられる。これらのことから $CeOs_4P_{12}$ は半導体的であり、電気抵抗から求められたギャップ値 (0.1 eV) と比較して、間接ギャップが 0.1 eV、直接ギャップが 0.4 eV 程度の半導体であると考えられる。講演では $CeOs_4Sb_{12}$ [1], $CeRu_4Sb_{12}$ [2], $CeRu_4P_{12}$ [2] の結果や非充填スクッテルダイト化合物である $CoSb_3$ の結果とも比較し、Ce系充填スクッテルダイト化合物の電子状態について議論する。[1]Matsunami et al., JPSJ 72 (2003) 2722. [2] Matsunami et al., JMMM 272-276 (2004) e41.

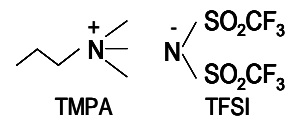
二元系イオン液体 $Li_xTMPA_{1-x}TFSI$ の電気伝導度に及ぼす異相共存場効果

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

松本浩友紀

イオン液体は不揮発性・不燃性・比較的高い電気伝導性等の特徴を有し、新たな電解質材料として注目されている。しかし、バルク状態に関する様々な研究は行われているが、デバイスにおける利用形態を想定した固体との共存状態での研究はほとんど行われていない。固体との共存下における液体がその相互作用によりバルク物性とは異なる性質を示すことから、本研究では比較的安定なイオン液体である TMPATFSI に Li イオン源として LiTFSI を加えた二元系イオン液体 $Li_xTMPA_{1-x}TFSI$ と無機粉体との共存系における電気伝導度についての検討を行った。

Fig.1 に $Li_xTMPA_{1-x}TFSI$ の $-Al_2O_3$ との共存系における Li 組成が 0 のときの電気伝導度で規格化した電気伝導度と Li 組成の関係を示した。バルク液体において二元系イオン液体 $Li_xTMPA_{1-x}TFSI$ は Li 組成が増加すると電気伝導度が単調に減少するが、 $-Al_2O_3$ との共存系においては電気伝導度の単調な減少は確認されず、Li 組成が 0.04 の付近で極大値をもつことが確認された。これらは、バルク液体では Li 組成の増加に伴う粘度の増加により、電気伝導度が減少すると考えられるのに対し、 $-Al_2O_3$ との共存系では固液界面にイオン伝導層が生じることを示唆している。また、Li 組成の増加により活性化エネルギーの増加が確認された。活性化エネルギーの増加に伴い電気伝導度も増加することは LiTFSI の Li の解離が促進されたためだと考えられる。



1) TMPA: トリメチルプロピルアンモニウム
2) TFSI: ビス(トリフルオロメチルスルフィニル)イミド

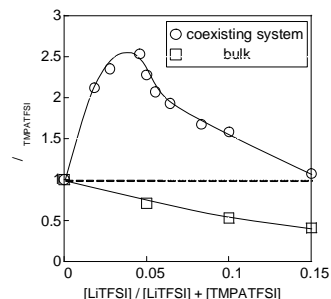
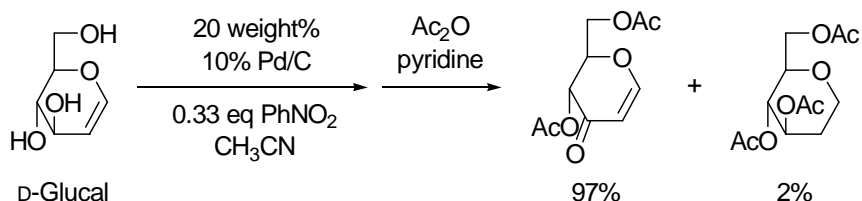


Fig.1 Variation of normalized electrical conductivity at 30 °C with LiTFSI content for $-Al_2O_3$ ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) powder/ TMPATFSI-LiTFSI coexisting system and bulk.

水素移動反応におけるニトロベンゼンの挙動追跡

自然科学研究科 博士前期課程 化学専攻 (林 昌彦研究室)

田中孝徳、林 昌彦



最近、私たちは水素移動反応を利用したパラジウム(Pd)触媒による第二級アリルアルコールおよびベンジルアルコールの酸化反応を見出した。今回、水素受容体としてニトロベンゼンを用いてアリルアルコールの酸化反応を行ったところ、アルコールに対して0.33当量と過剰に水素受容体を系内に存在させなくても、効果的に水素移動が行われ、目的の反応が進行することを見出した¹⁾。この結果は、ニトロベンゼンが反応基質の二重結合よりも水素をはるかに受け取りやすいこと、1当量のニトロベンゼンが3当量の水素を受け取っていることを明確に示している。そこで、この反応系において、始原系および生成系での反応物の量論関係を¹H NMRにて詳細に調べたところ、ニトロベンゼンは完全にアニリンに変換されておらず、30%ほど未反応のまま残っていることがわかった。この実験結果は金属担持触媒に特徴的な現象であるスピルオーバー現象にて説明できると考えている。研究会ではこの詳細について発表する。

1) Tanaka, T.; Kawabata, H.; Hayashi, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4989.

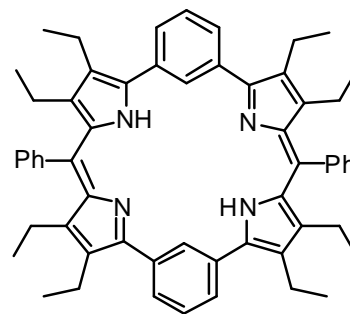
1,3-フェニレンスパーサーを有するシクロテトラピロール誘導体の合成と構造

理学部 化学科 および 自然科学研究科 博士前期課程 化学専攻

渡辺恵悟 戸田雅之

ポルフィリン誘導体は電気化学的特性や光学的特性に優れ、有機機能物質として期待されている。ここではポルフィリンの新規誘導体である環拡大ポルフィリンの合成について検討した。

1,3-フェニレン基をスパーサーとして有するピピロール誘導体をPd触媒クロスカップリング反応を用いて合成した。これとベンズアルデヒドとのRothmund型縮合反応を行いシクロテトラピロール誘導体を収率74%で得た。この配位子は[Rh(CO)₂Cl]₂との反応により二核金属錯体を容易に与えた。これらのX線構造解析の結果についても報告する。



高圧下赤外分光法によるスピネル型化合物 CuRh_2S_4 の研究

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子関連物理学研究室)

小林昌代、入澤明典、佐藤和幸、難波孝夫、陳林、伊藤昌和、鈴木孝至、木村真一

スピネル型構造 (AB_2X_4) を持つ遷移金属化合物は、電子間の相互作用が無視できない強相関電子系として様々な物質が知られている。 CuIr_2S_4 は $T_{\text{MI}} \sim 230\text{K}$ でダイマー化による構造変化を伴い金属 絶縁体転移を示す [1]。一方、 CuIr_2Se_4 は常圧下において室温から低温まで金属的に振る舞うが、加圧とともに ($\sim 5\text{GPa}$) 徐々に低温での電気抵抗が7桁ほど増加し絶縁体的となる [2]。少なくとも室温では結晶構造に変化はないとされており、加圧ともなう軌道間の重なりが重要であると考えられる [3]。これと同様の電気抵抗の振る舞いが CuRh_2S_4 でも観測されており [4]、圧力下での電子状態に興味を持たれる。

我々は CuRh_2S_4 の反射率の常圧下の温度変化と室温での圧力変化を赤外分光法を用いて測定した。常圧下のスペクトルでは $8 \sim 300\text{K}$ で金属的なままであるが、室温における加圧では 8GPa 以上で反射率の減少がみられ、今回の実験でこの物質が高圧下において室温でも絶縁体的となっていることが観測された。当日は CuIr_2S_4 、 CuIr_2Se_4 と比較しながら、 CuRh_2S_4 の電子状態の圧力変化を議論する予定である。

[1] S.Nagata et al, Physica B194-196, (1994) 1077.

[2] T. Furubayashi, et al, J. Phys. Soc. Jpn 66, (1997) 1563.

[3] L. Chen et al, J. Phys. Soc. Jpn 74, (2005) 1099.

[4] M. Ito et al, Phys. Rev. Lett. 91, (2003) 077001.

Fe-Co 複合酸化物微粒子 / ポリアクリロニトリル複合薄膜の作製

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

細川 護

一般的に、金属酸化物微粒子は量子サイズ効果などにより、バルクの金属とは異なった特性を示すことが知られている。また、これら金属酸化物微粒子の特性はその粒径に大きく依存するため、その作成においては粒径のそろった粒子を一様に分散させた形で得ることが望まれる。当研究室ではこれまでにマトリクスであるポリマーフィルム上に金属を蒸着することにより、間便且つ大量に微粒子が分散した複合薄膜の合成が可能な方法 (RAD 法) の研究を進めてきた。そこで本研究では、この RAD 法によりポリアクリロニトリル(PAN)をマトリクスとして用いた Fe/Co 複合酸化物微粒子内包薄膜の作製を試みた。

TEM による各試料の観察の結果、Fe 及び Co 単成分を蒸着した試料においては平均粒径が約 3.2nm 及び約 4.6nm の微粒子が確認できた。また、Fe 及び Co を同時蒸着した試料においては Co の組成比の増加に伴って粒径が増大するという傾向が見られた。続いて、制限視野電子線回折の結果より、Fe 及び Co 単成分系の試料においては、Fe, Co はそれぞれ Fe_3O_4 , Co_3O_4 として存在していることが明らかとなった。また、同時蒸着した二元系の試料においては、組成の変化に伴ってピークのシフトが見られ、Fe:Co = 2:1 の試料においては CoFe_2O_4 に帰属されるピークが見られた。加熱温度の上昇に伴いピーク強度の増大がみられたが、これは高温での加熱により微粒子の結晶化がより進行したためであると考えられる。さらに、深さ方向への微粒子の分散状態、ならびに酸化状態の評価のために行った XPS 測定の結果、マトリクス深部にまで微粒子は分散しており、いずれの試料においても微粒子は酸化状態で存在していることが明らかとなった。

核融合炉ブランケット候補材としての Li_2TiO_3 の Li 同位体比測定

自然科学研究科 博士前期課程 マリンエンジニアリング専攻(粒子ビーム工学研究室)

高橋元喜、岡本将典、河津翔、谷池晃、古山雄一、北村晃

フランスでの建設が決定した国際核融合実験炉 ITER は重水素 (D)・トリチウム (T) 核融合反応を利用した実験炉として設計されている。D は海水中に豊富に含まれていることから地球上に無尽蔵に存在すると考えられる。しかし、T は天然にほとんど存在しないことから、炉心周辺を Li 同位体を含むブランケット材で覆い、炉から発生した中性子と Li 同位体の核反応により T を生成することが考えられている。T 生成核反応は平均自由行程が 1mm 以下となるため、核融合炉設計の観点からブランケット材の表面近傍の原子密度評価が重要と考えられる。本研究室では p 粒子及び d 粒子を用いた核反応分析法 (NRA) によって試料の表面近傍の Li 同位体測定を行った。ここで ${}^6\text{Li}$ 濃度が 99.7% の LiOH、 ${}^7\text{Li}$ 濃度が 99.9% の LiOH の試料を作成し、これらの試料を用いた NRA 測定を行った。次に同測定法を適用し、ブランケット候補材である ${}^6\text{Li}$ を 40% 濃縮した Li_2TiO_3 について Li 同位体比 (${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$) の測定を行った。これらの測定の結果、 ${}^7\text{Li}$ 99.9% 濃縮 LiOH の ${}^7\text{Li}$ 密度は試料深さに対してほぼ一定であったが、 ${}^6\text{Li}$ 99.7% 濃縮 LiOH では ${}^6\text{Li}$ 密度が試料表面近傍で最大となり、それ以上深くなるにつれて密度が下がって行く傾向が見られた。この傾向は ${}^6\text{Li}$ 40% 濃縮 Li_2TiO_3 についても同様で、 ${}^7\text{Li}$ 密度は試料深さに対してほぼ一定となり、試料深部において ${}^6\text{Li}$ 密度の減少が見られた。このことから ${}^6\text{Li}$ 密度の減少の原因は深さ密度分布を求めるのに用いた ${}^6\text{Li}$ の断面積に問題があると思われる。この断面積による ${}^6\text{Li}$ 密度の試料深部における減少の補正を行うことによって、正確な Li_2TiO_3 の Li 同位体比 (${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$) を求めた。今後の課題として、 ${}^6\text{Li}$ の断面積の再評価が必要であると考えられる。