

神戸大学研究基盤センター

若手フロンティア研究会2009 概要集

2009年12月24日（木）

神大会館2Fホワイエ

プログラム：午後1時30分～午後4時30分
ポスターセッション
懇談会
最優秀ポスター賞などの表彰式

表彰：
最優秀ポスター賞1件、優秀ポスター賞3件（各部門）
について表彰（賞状、および副賞贈呈）

発表プログラム

P001 【極低温部門】

充填スクッテルダイト化合物LaFe₄As₁₂のNMR・NQRによる研究
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
浅木 謙治

P002 【機器分析部門】

初期相の異なるポリフルオレン薄膜におけるβ相形成メカニズム
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
川村 卓司

P003 【アイソトープ部門】

クロモサポニンの生理的役割について
理学部 生物専攻
森本 剛司

P004 【極低温部門】

カンチレバーESR高感度化に向けたマイクロ計測装置の開発
自然科学研究科 博士後期課程 物理学専攻
小西 和也

P005 【機器分析部門】

銅触媒を用いるヘテロ芳香族化合物のC-H, N-Hカップリング反応
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
藤原 大樹

P006 【機器分析部門】

バクテリアセルロースナノファイバー間で*in situ*重合したポリ-L-乳酸の構造
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
神野 勝也

P007 【極低温部門】

磁場応答型フェロセン系イオン液体の合成と性質
理学研究科 博士前期課程 化学専攻
舟谷 佑典

P008 【機器分析部門】

バイオセンサ応用のためのMach Zehnder型光導波路の評価
工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻
石塚 明

P009 【極低温部門】

Highly Enantioselective 1,4-Addition of Dialkylzincs to Enones Using Novel *N,N,P* Tridentate Ligands
理学研究科 博士後期課程 化学専攻
川村 健二郎

P010 【極低温部門】

Asymmetric Desymmetrization of 4,5-Epoxycyclohex-1-ene by Enantioselective Allylic Oxidation
理学部 化学科
岩永 和也

P011 【極低温部門】

Oxidative Conversion of Functionalized 3,4-Dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones to the Corresponding Pyrimidin-2(1*H*)-ones Using Activated Carbon—Molecular Oxygen System
理学研究科 博士前期課程 化学専攻
奥長 健一

P012 【極低温部門】

Copper(II)-2-(2'-pyridyl)benzimidazole catalyzed *N*-arylation of indoles

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

足立 祐輔

P013 【アイソトープ部門】

シイタケ由来多糖であるレンチナンの炎症性腸疾患抑制効果

農学研究科 生命機能科学専攻 糖鎖機能化学研究室

渡部 純也

P014 【機器分析部門】

ステレオコンプレックス繊維を利用した全ポリ乳酸複合材料の構造と物性

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

辻 孝介

P015 【アイソトープ部門】

Geobacillus kaustophilus HTA426 の3種のイノシトール脱水素酵素をコードするオペロン

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

三本木 あずさ

P016 【機器分析部門】

多様な溶媒中での球状金ナノ粒子合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

八田 知勇

P017 【機器分析部門】

疎水性置換基を有するTPEN誘導体の合成と機能

工学研究科 博士後期課程 応用化学科

喜田 達也

P018 【機器分析部門】

疎水性置換基を有するTPEN誘導体の合成とソフト金属抽出

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 CX-31

渡部 渉

P019 【アイソトープ部門】

高脂肪食摂取マウスにおける黒大豆種皮抽出物の肥満予防作用

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

金本 優杞

P020 【機器分析部門】

TPEN型配位子を有する新規NIPAゲルの合成と金属抽出

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

前川 哲哉

P021 【極低温部門】

ESR measurement of GaA:Er₂O₃-line shape analysis-

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

Fatma Elmasry

P022 【極低温部門】

S=1/2 カゴメ格子反強磁性体 Cu₃V₂O₇(OH)₂ · 2H₂O の高感度 ESR 測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

近藤 健太

P023 【極低温部門】

クラスレート化合物のNMRによる研究

理学研究科 博士前期過程 物理学専攻

園田 寛智

P024 【極低温部門】

マイクロカンチレバーを用いた 315GHz における高感度 ESR 信号検出
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
平野 修也

P025 【極低温部門】

層状超伝導物質 LxZrNCl の $^{15}\text{N-NMR}$ による研究
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
大城 理

P026 【極低温部門】

SrFe_2As_2 の一軸的な stress 効果と高圧 NMR
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
川添 隆行

P027 【機器分析部門】

NWA 1232 COコンドライトの第4の岩相：他岩相との形成履歴の比較
理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻
梅原 まり子

P028 【機器分析部門】

核融合炉ブランケット候補材としてのリチウム金属化合物の CO_2 吸収量に対する密度依存性
海事科学研究科 博士前期課程 海事科学専攻
佐々木 雄基

P029 【極低温部門】

ランダムネスを加えた Herbertsmithite 系の ESR 測定
理学研究科 博士後期課程 物理学専攻
友尾 水樹

P030 【アイソトープ部門】

高血糖を抑制する食品素材の in vivo 短期試験における評価系の構築
農学部 生命機能科学専攻
池田 和法

P031 【機器分析部門】

ラマン散乱による P 型 Si ナノワイヤの評価
工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻
西村 千春

P032 【アイソトープ部門】

紅茶摂取による糖尿病予防および改善効果について
農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻
今田 小有里

P033 【機器分析部門】

強い熱・衝撃変成を受けた CK コンドライトの斜長石の形成履歴
理学研究科 博士前期課程 惑星物質科学専攻
井上 美幸

P034 【アイソトープ部門】

キャピラリー電気泳動法によるタンパク質と食品因子との相互作用解析
農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻
北野 嶺

P035 【極低温部門】

鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の $^{75}\text{As-NMR}$ 測定
筆頭発表者所属 理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
田尾 幸樹

P036 【極低温部門】

鉄系超伝導体 $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 及び $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ の Se/Te-NMR による研究
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
原 悠大

P037 【極低温部門】

多周波 ESR を用いたダイヤモンド鎖化合物 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ の研究
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 極限物性物理学研究室
松見 成朗

P038 【極低温部門】

SrFe_2As_2 の高圧下における光学伝導度
理学研究科 物理学専攻 量子ダイナミクス研究室
正司 康

P039 【極低温部門】

可視領域超短パルス光源の製作と光合成初期過程の観測への応用
理学研究科 博士前期課程 化学専攻
多田 愛

P040 【機器分析部門】

Si ナノクラスターの非線形光学特性
工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻
伊藤 雅彦

P041 【極低温部門】

$S=3/2$ ハニカム格子反強磁性体 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ の磁場中配向試料による高周波 ESR 測定 II
理学研究科 物理学専攻
于 英杰

P042 【機器分析部門】

面内に高屈折異方性を有するポーラスシリコンにおける深さ方向の屈折率異方性評価
工学研究科 博士前期過程 電気電子工学専攻
西田 航平

P043 【機器分析部門】

多価イオン照射領域と 1 価イオン照射領域の比較観察
理学研究科 博士課程前期過程 物理学専攻
朝倉 憲

P044 【極低温部門】

重い電子系化合物の赤外分光による研究
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
宮田 和明

P045 【極低温部門】

Ca_2RuO_4 の高圧下における赤外スペクトル
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
松鳥 育夫

P046 【極低温部門】

ゲノム損傷応答における $\text{Gadd45}\alpha$ の機能解析
理学研究科 博士前期課程 生物学専攻
北野 健太

P047 【極低温部門】

GaAs 中の窒素等電子束縛励起子における励起子微細構造の磁場制御
フोटニック材料学 量子機能工学共同研究室
堀内 義基

P048 【極低温部門】

赤外非線形分光法による水溶液中での溶質の振動ダイナミクス
理学研究科 博士前期過程 化学専攻
石原 茜衣

P049 【機器分析部門】

液相析出法によるアルカリ含有酸化物薄膜の合成
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
池田 彩香

P050 【機器分析部門】

セリア系酸化物と共存する溶融炭酸塩の電気伝導
工学研究科 応用科学専攻 応用無機化学研究室(CX2)
大橋 俊文

P051 【機器分析部門】

液相析出(LPD)法を用いた SnO₂ ナノ粒子の合成
工学研究科 博士前期過程 応用化学専攻
梅景 祐希

P052 【機器分析部門】

マーチソン CM 隕石衝撃実験回収試料中に見られる割れ目
理学研究科 博士前期過程 地球惑星科学専攻
関川 知里

P053 【アイソトープ部門】

レタスの *DREB2* 相同性遺伝子の機能および発現解析
農学研究科 資源生命科学専攻 花卉野菜園芸学研究室
工藤 啓太

P054 【機器分析部門】

シグナル伝達タンパク質 Ras と異種由来エフェクターとの相互作用解析
理学研究科 博士前期課程 化学専攻
関 伸章

P055 【機器分析部門】

原子移動ラジカル重合によるビスフェノール A インプリントポリマーの作製
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
佐々木 翔悟

P056 【極低温部門】

Cytochrome b5 ヘムポケット部位特異的変異体の Redox potentiometry による解析
理学研究科 博士前期課程 化学専攻
青野 友美

P057 【アイソトープ部門】

分裂酵母 Ypt5 の機能解析
理学研究科 博士前期課程 生物学専攻
片山千紗子

充填スクッテルダイト $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ のNMR/NQRによる研究

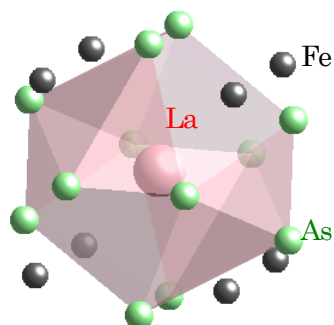
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神戸大 首都大^A 東京医科大^B

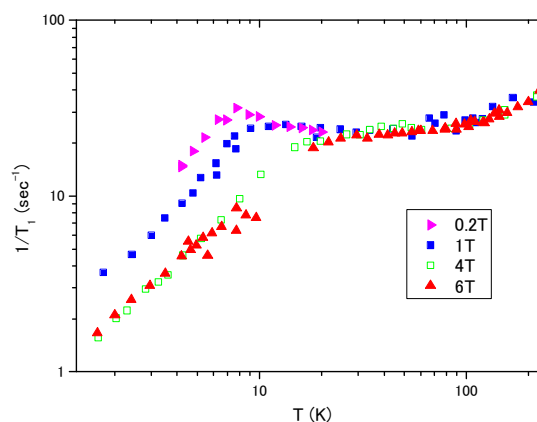
浅木謙治、小手川恒、藤秀樹、龍岡翔^A、東中隆二^A、佐藤英行^A、並木孝洋^B

充填スクッテルダイト構造 (RTX_{12}) をとる $\text{LaFe}_4\text{X}_{12}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) はX:プニクトゲンの種類を変えることで基底状態の性質が変わる。 $\text{X}=\text{P}$ では超伝導、 $\text{X}=\text{As}$ では強磁性、 $\text{X}=\text{Sb}$ では常磁性と様々な物性が報告されているがその系統的な理解は未だなされていない。

充填スクッテルダイト化合物の特徴としてRイオンの充填率やRイオンの熱振動が低温物性に影響を与えられている。本物質においても強磁性とRイオンとの関係に興味を持たれており、充填率の高い試料を用いた詳細な研究が必要である。我々は高压合成法で作られた試料を用いてAsのNQRおよび複数の磁場でLaのNMRを行った。発表ではこれらの測定結果からこの系の磁気揺らぎ等について議論する。



Laを中心としたカゴ構造



La-NMRの $1/T_1$ vs 温度

初期相の異なるポリフルオレン薄膜における β 相形成メカニズム

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

川村卓司、三崎雅裕、小柴康子、堀江聡、木梨憲司、石田謙司、上田裕清

はじめに：高分子系有機ELの青色発光材料であるポリジオクチルフルオレン (PFO) は、室温膜中において三つの相 (N, α , β) の存在が知られており、中でも β 相は高い発光効率を示すことから注目されている。我々はこれまでの研究で、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により β 相の結晶構造を明らかにした。本研究では、 β 相への相変化のダイナミクスを明らかにするために、吸収・蛍光スペクトルの時間変化と、異なる初期状態から作製した β 相PFO薄膜のTEM観察を行った。

実験と結果：摩擦転写法 (friction-transferred method) により作製したPFO配向膜を液晶転移温度以上に加熱し、急冷してN相薄膜、および徐冷して α 相薄膜を得た。初期相の異なる膜において、トルエンの飽和蒸気にさらす時間を変化させて β 相に変化させた。紫外可視吸収・蛍光スペクトルにおいてas-friction膜、N相膜は類似した傾向を示したのに対し、 α 相は明らかに異なる挙動を示した。また最安定相である α 相から準安定相である β 相への相変化も観察された。TEM観察を行ったところ、蒸気処理時間の増加とともに電子線回折スポットに顕著な変化が観察された。また α 相薄膜に24時間蒸気処理を施した膜においては、 α 相にも β 相にもアサインされない回折スポットが観察された。当日は、 β 相への相変化の考察とともに β 相の形成メカニズムについても議論する。

クロモサポニンの生理的役割について

理学部 生物専攻¹ 地感専攻² 研究基盤センター⁴

森本剛司¹、谷本征樹²、本庄淳子⁴、鶴見誠二⁴

植物は二次代謝産物として多様なサポニンを含むが、植物の成長に対するサポニンの役割は知られていない。本発表では、マメ科植物に含まれるクロモサポニンの分布、および、クロモサポニン量の低いエンドウ変異体の解析結果を報告し、クロモサポニンはマメ亜科植物が短日条件下で繁殖するために必要なものであるという仮説を提唱する。その根拠の一つは、クロモサポニン量の低いエンドウ変異体が、短日条件下で著しい遅咲きになること、2つめは、クロモサポニンがほとんど全てのマメ亜科植物に保存されているのに対し、2属2種の熱帯植物にはクロモサポニンが見出されなかったことである。つまり、熱帯、亜熱帯で生まれたクロモサポニンを持つマメ亜科植物が、温帯、亜寒帯域へ進出する過程で、クロモサポニンは短日条件下で繁殖するために必要なものとなり、多くのマメ亜科植物に保存されることになった、というのが我々の仮説である。

カンチレバーESRの高感度化に向けたマイクロ計測装置の開発

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 神戸大院理^A、神戸大分子フォトセ^B

小西和也、大道英二^A、太田仁^B

我々のグループでは、カンチレバーを用いた新しい高周波ESR測定法を開発を行っている。この方法では、ESR吸収に伴う試料の磁化変化をカンチレバーにより感度よく検出する。これまでのところ約1 μ gの試料で315 GHzのミリ波領域におけるESR信号検出に成功している。

将来的にカンチレバーESRの方法をテラヘルツ領域へと拡張していく上でクリアすべき課題はいくつかあるが、その中でも測定に用いるカンチレバーの最適化は最重要課題の一つである。一般にカンチレバーの検出感度はレバーの形状、バネ定数などに大きく依存する。市販のカンチレバーは原子間力顕微鏡(AFM)用に最適化されており、我々の測定に最適化されたものではない。さまざまな測定対象、条件に対して柔軟に対応するためには目的に応じたカンチレバーを自作し、測定に用いる必要があると考えている。そこで、我々グループではMEMS加工技術を用いたカスタムカンチレバーの作製に取り組んでいる。

本講演では、MEMS加工するための作製装置の概要、作製条件等について述べ、最近作製した試作型のカンチレバーについて報告したい。

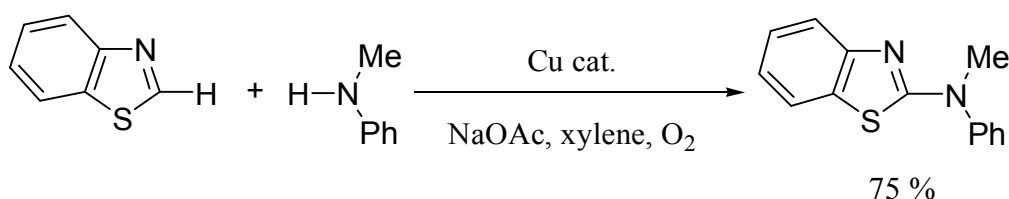
銅触媒を用いるヘテロ芳香族化合物の C-H, N-H カップリング反応

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

藤原大樹, 門口大輝, 森 敦紀

ヘテロ芳香族化合物を窒素化合物で修飾した物質は、生理活性物質などに幅広く利用されているため C-N 結合を効率よく形成する反応は有機合成化学において重要である。

今回我々は、ベンゾチアゾール 2 位における sp^2 C-H 結合と *N*-メチルアニリンの N-H 結合との直接的カップリング反応を試みた。触媒量の酢酸銅-2PPh₃, 酢酸ナトリウム を用い、酸素雰囲気下、140 °C で 20 h 反応させたところアミノ化された生成物が収率 75 % で得られた。

バクテリアセルロースナノファイバー間で *in situ* 重合した

ポリ-L-乳酸の構造

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

神野 勝也

近年、環境改善への取り組みが急がれるなか、植物由来の天然高分子であるセルロース素材の利用が注目を浴びている。最近では特に、セルロースの生分解性やナノファイバー形状に着目した材料創製が盛んに行われている。なかでも、微生物によって生産されるバクテリアセルロース (BC) は、ナノ次元の細さと、鋼鉄に匹敵する優れた力学特性を有し、複合材料用補強繊維としての利用が期待されている。一方、ポリ-L-乳酸 (PLLA) は植物由来の高分子であり、生分解性や易成形性を併せ持つことから、環境負荷を軽減する材料として幅広く利用されている。

従来、セルロースと PLLA を組み合わせた研究例は多数試みられており、セルロースが結晶核として、PLLA の結晶化を促進させると報告されている。BC ではナノファイバーが密に絡み合っており、その空隙もナノサイズである。そのため、BC ナノファイバー間での PLLA の結晶化は空間的な影響を受け、バルクとは異なる結晶化挙動および構造を示すと考えられる。

本研究では、高分子複合材料を作製する際、高分子が有する高い熔融粘度の問題を解決するため、PLLA の前駆体であるモノマーの L-ラクチドを BC ナノファイバー間のナノ空間に含浸させた。次いで、*in situ* 重合法にて PLLA と BC を組み合わせることにより、環境調和型複合材料を創製した。複合化の際、BC シートの厚みを変えることにより、BC 層間距離を変え、*in situ* 重合した PLLA の結晶化挙動について検討を行った。その結果、BC 層間が PLLA の結晶化挙動に影響を与えることが明らかとなった。

磁場応答型フェロセン系イオン液体の合成と性質

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

神戸大院・理¹、神戸大・研究基盤セ²、神戸大・分子フォトセ³、分子研⁴

舟浴佑典、稲垣堯¹、持田智行¹、櫻井敬博²、太田仁³、古川貢⁴、中村敏和⁴

イオン液体とは室温付近で液体の「塩」であり、近年注目を集めている。それらの大多数はオニウム骨格をカチオンとする有機物質であるが、私達はフェロセン類をカチオンとする有機金属系イオン液体を開発してきた。これらフェロセン系イオン液体は、鉄を含むため磁性流体となりうる。本研究では、アルキルオクタメチルフェロセン系イオン液体 (図 1) を合成し、主にその磁気物性について検討を加えた。

このイオン液体について磁気測定を行った結果、結晶化に伴い磁化率の顕著な増加が認められた (図 2)。これはフェロセン系イオン液体の磁気異方性に基づく現象であり、磁場中で分子が磁場配向して結晶化したことに対応する。また、磁化率の増加量は磁場強度や磁場方向によって変化することが明らかとなった。このように、磁化率の異方性と固液変化を利用することで、新しい磁気記録原理となりうる現象を見いだした。発表では、磁場配向の機構に加え、熱物性、結晶構造についても報告する。

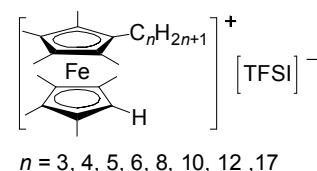


図 1. アルキルオクタメチルフェロセン系イオン液体の構造式

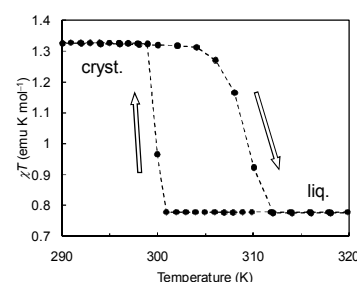


図 2. フェロセン系イオン液体における磁化率の温度変化

バイオセンサ応用のための Mach Zehnder 型光導波路の評価

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

石塚明, 森脇和幸

本研究では、光の干渉を利用した光導波路の中でも一般的な Mach Zehnder 型光導波路を用いてバイオセンサに応用できる構造を製造し測定及びシミュレーションを行った。この構造は、干渉する 2 つのアームの一つに固定化された生体サンプルとエバネッセント波の相互作用を利用しており屈折率変化に対して感度がよい。Mach Zehnder 型光導波路の製造は従来の PLC 製造プロセスによって作製した。本来、光導波路バイオセンサでは Cladding, Core 膜, Core 膜上の分子認識物質, 測定対象物質, 緩衝液などの多層構造を考えるべきである。しかし、分子認識物質や測定対象物質の屈折率や膜厚はわからない。そこで、まず図 1 のような構造の Mach Zehnder 型光導波路を作製し、Core 膜上の屈折率が一定である 3 層構造のモデルを考え、実験、計算を行った。(図 2) 将来的に薄膜の化学物質を吸着させて測定およびシミュレーションを行い吸着物質の状態を解析する予定である。

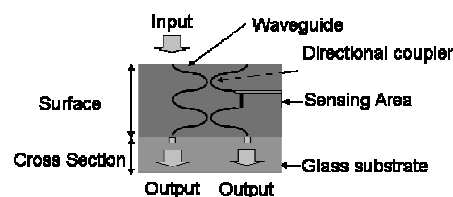


図 1 Mach Zehnder 型光導波路の構造

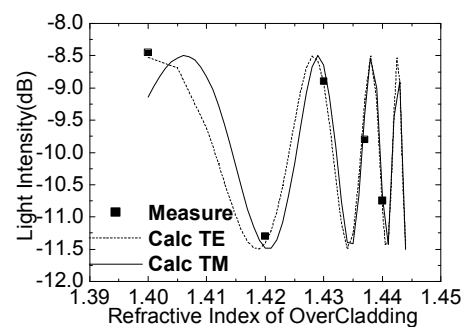


図 2 実測値と計算値の比較

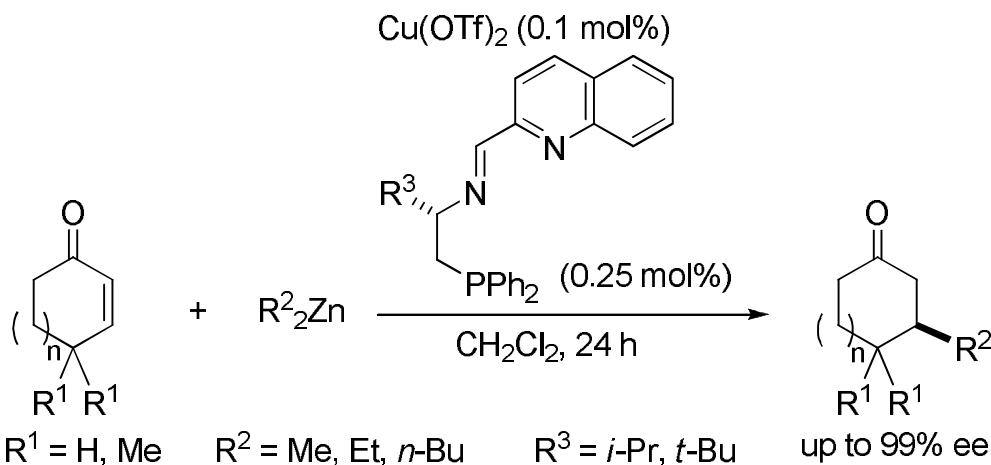
Highly Enantioselective 1,4-Addition of Dialkylzincs to Enones

Using Novel *N,N,P*-Tridentate Ligands

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

川村 健二郎、福澤 比斗実、林 昌彦

Use of 0.25 mol% *N,N,P*-tridentate ligand containing 2-quinolyl moiety and 0.1 mol% Cu(OTf)₂ enabled the enantioselective 1,4-addition of dialkylzincs to cyclic enones to produce 1,4-adducts in up to 99% ee.^[1]



[1] Kawamura, K.; Fukuzawa, H.; Hayashi, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3509.

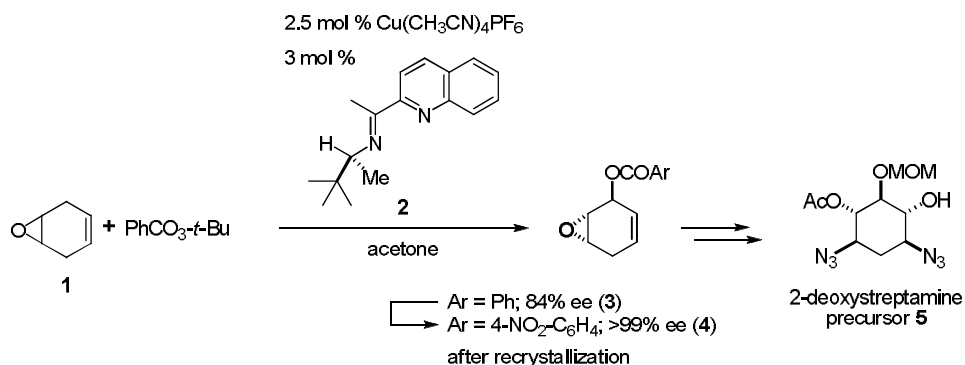
Asymmetric Desymmetrization of 4,5-Epoxycyclohex-1-ene by

Enantioselective Allylic Oxidation

理学部 化学科

岩永 和也、譚 啓濤、林 昌彦

Asymmetric desymmetrization of allylic oxidation of 4,5-epoxycyclohex-1-ene (**1**) took place in the presence of 2.5 mol % of Cu(CH₃CN)₄PF₆ and chiral *N,N*-bidentate ligand (**2**) to afford (3*S*,4*S*,5*S*)-3-benzoyloxy-4,5-epoxycyclohex-1-ene (**3**) in 84% ee, which was increased up to >99% ee after recrystallization of 3'-nitrobenzoyloxy derivative **4**. Optically pure **4** proved to be a key intermediate for enantioselective synthesis of *O*-protected 2-deoxystreptamine (2-DOS) precursor **5**.^[1]



[1] Tan, Q.; Hayashi, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3314.

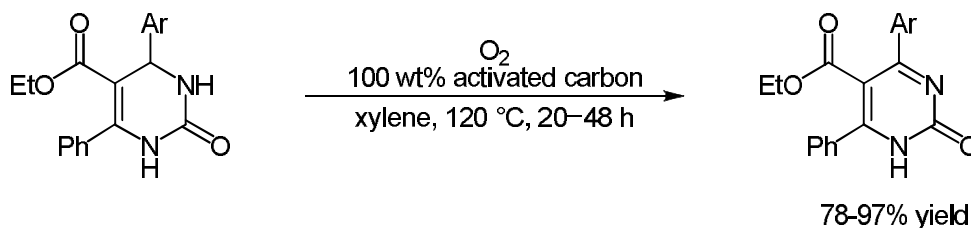
Oxidative Conversion of Functionalized 3,4-Dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones to the Corresponding Pyrimidin-2(1*H*)-ones

Using Activated Carbon—Molecular Oxygen System

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

奥長 健一、野村 由紀子、川村 健二郎、中道 夏樹、枝 和男、林 昌彦

The functionalized pyrimidin-2(1*H*)-one moiety occurs in various natural and pharmaceutical structures. Therefore, there have been several methods for the synthesis of functionalized pyrimidin-2(1*H*)-ones. Here, we report efficient oxidative synthesis of functionalized pyrimidin-2(1*H*)-ones from 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones (DHPMs) was achieved using activated carbon—O₂ system. Various DHPMs were easily prepared by Biginelli reactions, therefore the present method provides general and versatile protocol for the synthetic method of a variety of functionalized pyrimidin-2(1*H*)-ones. As for the structure of the product, we confirmed the structure of ethyl 4,6-diphenyl-pyrimidin-2(1*H*)-one-5-carboxylate by single-crystal X-ray diffractometry, and we found that this compound has formed dimer by taking keto form utilizing the stabilization of hydrogen bond.^[1]



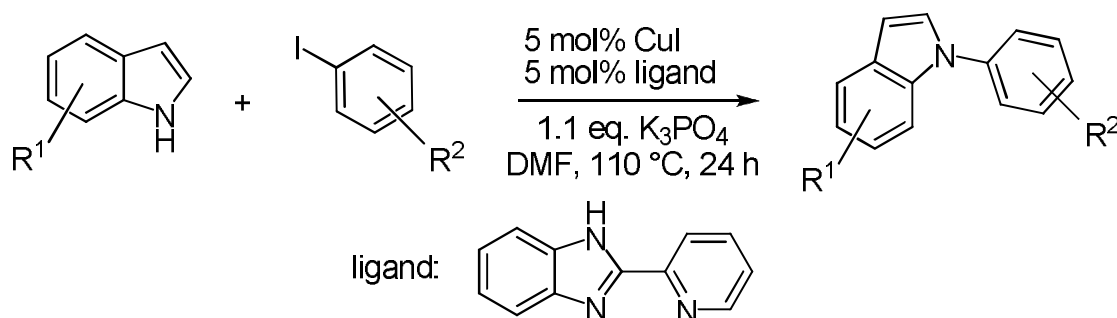
[1] Okunaga, K.; Nomura, Y.; Kawamura, K.; Nakamichi, N.; Eda, K.; Hayashi, M. *Heterocycles* **2008**, *76*, 715

Copper(I)—2-(2'-pyridyl)benzimidazole catalyzed *N*-arylation of indoles

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

足立 祐輔、羽根田 聡、林 昌彦

CuI—2-(2'-pyridyl)benzimidazole catalyst system can serve efficiently to promote *N*-arylation of various indoles to afford the *N*-arylated indoles.^[1] The bidentate ligand, 2-(2'-pyridyl)benzimidazole was proved superior to monodentate nitrogen-based ligands and well-known bidentate ligands such as 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline.



[1] Haneda, S.; Adachi, Y.; Hayashi, M. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10459.

シイタケ由来多糖であるレンチナンの炎症性腸疾患抑制効果

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 (糖鎖機能化学研究室)

渡部純也、西谷洋輔、水野雅史

【背景および目的】炎症性腸疾患(IBD)は主に消化管に原因不明の炎症を起こす慢性疾患の総称で、クローン病と潰瘍性大腸炎の二疾患からなる。現在、若者を中心としてその罹患数が増加傾向にあることは、大きな社会問題となっている。そのため、IBD様の炎症を抑える食品因子の探索は重要である。真菌由来の β グルカンに免疫賦活作用があることは報告されているものの、抗炎症作用に関してはこれまでに報告されていない。本研究では、これまでに当研究室で構築してきた *in vitro* 腸炎モデルを用いて、シイタケ由来の β -1,3;1,6 グルカンであるレンチナンの腸管炎症抑制効果を検討した。【方法】*In vitro*における評価として、Caco-2/RAW264.7 共培養系による腸管炎症モデルを用いた。管腔側からレンチナン(500 μ g/ml)を添加し、RAW264.7 が産生する TNF- α 量を測定した。また、Caco-2 における TNFR1 の mRNA レベル及びタンパクレベル、IL-8 mRNA レベル、NF- κ B p65 の核内移行についても測定した。【結果および考察】*In vitro* 腸管炎症モデルの管腔側からレンチナンを添加したところ、Caco-2 においては TNFR1 の mRNA 及びタンパクレベルでの抑制、IL-8 の mRNA レベルでの抑制、NF- κ B p65 の核内移行の抑制が認められた。一方、RAW264.7 における TNF- α 産生には変化はなかった。以上のことより、レンチナンは腸管上皮細胞における TNFR1 mRNA の発現増加の抑制を介し、腸管炎症抑制効果を示すことが示唆された。

ステレオコンプレックス繊維を利用した全ポリ乳酸複合材料の構造と物性

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

辻 孝介

<緒言> 近年、脱石油の立場から、植物資源由来のプラスチックとしてポリ乳酸が注目されているが、最も汎用されるポリ-L-乳酸 (PLLA) では強靱性の低いことが問題視されている。その改善策として、PLLA に強化繊維を充てんして複合化する手法が挙げられるが、通常用いられるガラス繊維等の場合、廃棄処理の点から環境調和性に優れるとは言い難い。ところで、ポリ乳酸は、L 体 (PLLA) と D 体 (PDLA) を等量混合することにより、ステレオコンプレックス (scPLA) を形成し、各単体よりも耐熱性や力学物性が上昇することが知られており、PLLA マトリックスの補強材として期待できる。

本研究では、マトリックスに PLLA、強化繊維に scPLA 繊維を用い、マトリックス、補強材ともにポリ乳酸からなる環境調和型複合材料を創製し、その構造および物性について検討を行った。

<実験方法> scPLA 繊維を PLLA フィルムで挟み、180°C、60min にて加熱することで、scPLA 繊維間に PLLA を溶解含浸させた。これを急冷後、125°C、60min にて熱処理することにより、全ポリ乳酸複合材料を作製した。

<実験結果> 図には、scPLA 繊維、PLLA マトリックス、全ポリ乳酸複合材料の応力-ひずみ曲線を示した。PLLA マトリックスに比較して、複合材料においては引張強度の上昇に加え、破断ひずみが大きく上昇し、それに伴って破壊に要するエネルギーが約 200 倍と飛躍的に増加した。

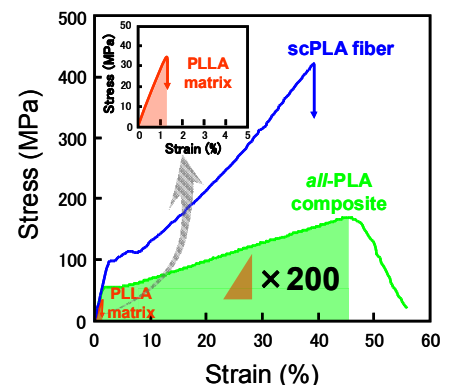


Fig. Stress-strain curves of scPLA fiber, PLLA matrix, a//PLA composite.

Geobacillus kaustophilus HTA426の3種のイノシトール脱水素酵素

をコードするオペロン

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

三本木あずさ、松瀬貴嗣、森永哲郎、鈴木宏和、芦田均、吉田健一

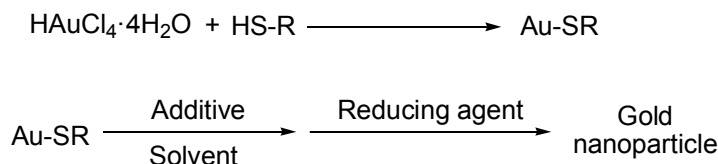
我々は、好熱性バチルス *Geobacillus kaustophilus* HTA426(GK)のイノシトール分解系の解明と応用を目指している。GKの遺伝的操作技術が確立されていないため、Ethlymethane sulfonate処理によるランダム変異を行い、ミオイノシトール(MI)を唯一の炭素源として利用できない変異株を100株余取得した。そして分解系の初発反応を担うイノシトール脱水素酵素IolGの活性を失った株について解析を進めた。GKにおける枯草菌*iolG*のオルソログ *gk1897*、*gk1898*、*gk1899*はクラスターを構成して存在する。各オルソログのシーケンス解析を行ったが変異箇所は見出されなかった。そこで、*gk1899*の転写をノザン解析により検討したところ、変異株では上記クラスター全体が転写されていなかった。そこで、枯草菌*iol*遺伝子の他のオルソログに変異が生じた可能性を想定し解析を行ったが変異箇所は見出されなかった。すなわち、当該変異株におけるイノシトール脱水素酵素活性の消失はこれら3つのパラログ遺伝子の転写抑制に起因すると示唆されるが、その原因は未だ不明である。一方、GK野生株ではMIの添加により*gk1899*を含む約5 kbのmRNAが転写誘導されていた。そこで、このmRNAの転写開始点を同定すべくプライマーエクステンション解析を行った結果、*gk1899*上流に転写開始点とそれに対応するプロモーター配列が見出され、3者が1つのオペロンを形成しておりMIにより同時に誘導発現する事が確実となった。

多様な溶媒中での球状金ナノ粒子合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

八田知勇

金ナノ粒子は非線形光学材料、生体認識センサー、触媒などに応用が期待されており、その合成方法の開発は重要な課題の一つである。一般に金ナノ粒子は、塩化金酸などを溶解させた金イオンを含む溶液にチオールなどの保護剤を加えた後に、還元剤を作用させることで合成される。しかしながら、塩化金酸はTHFなどの一部のエーテル類にしか溶解せず、利用できる溶媒は限られる。本研究では塩化金酸とチオールより合成される金チオラートを用いた金ナノ粒子合成に注目し、難溶な金チオラートに添加剤を加えることで様々な溶媒に対する溶解性を向上させ、利用できる溶媒の多様化を行った。



Scheme 1

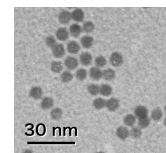


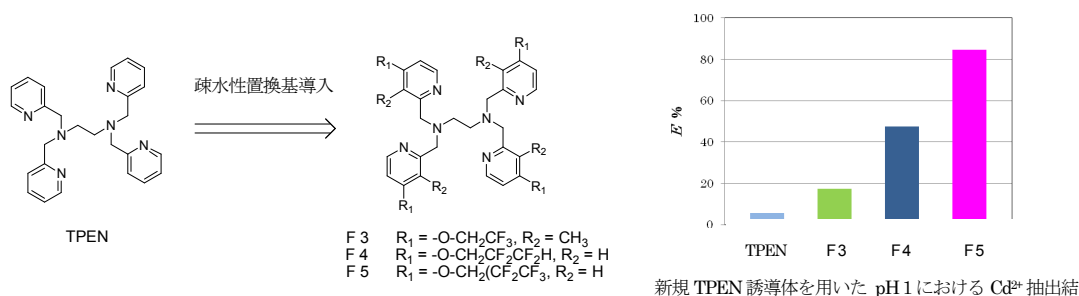
Fig. 1 TEM image of gold nanoparticle

疎水性置換基を有する TPEN 誘導体の合成と機能

工学研究科 博士後期課程 応用化学専攻

喜田達也

高レベル放射性廃棄物の再処理過程において排出されるマイナーアクチノイド(MA)を選択的に分離する抽出剤として、TPEN (*N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine)を用いることが検討されている。本研究では、TPEN のピリジン環 4 位に疎水性置換基として、フルオロアルキル基を有する TPEN 誘導体を合成し、金属抽出能の向上を試みた。TPEN 誘導体の金属抽出能を評価するため MA 抽出のモデル実験として、硝酸酸性水溶液からの Cd^{2+} 抽出実験を行った。その結果、新規に合成した TPEN 誘導体は抽出性能が大幅に向上した。



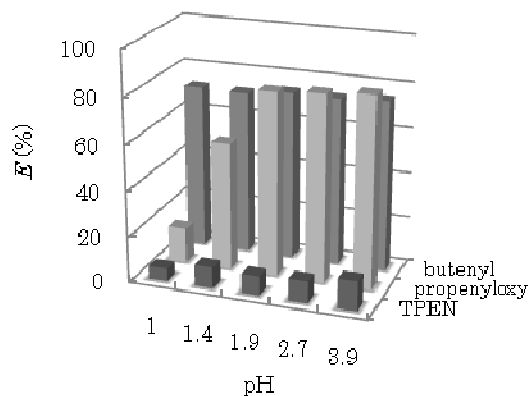
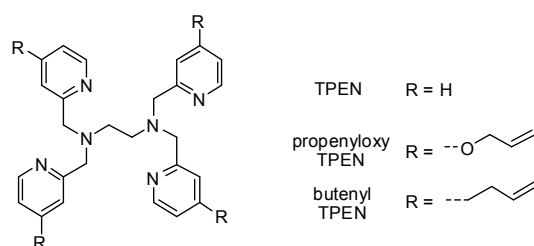
疎水性置換基を有する TPEN 誘導体の合成とソフト金属抽出

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

渡部渉

高レベル放射性廃棄物の再処理過程において排出されるマイナーアクチノイド(MA)を選択的に分離する抽出剤として、TPEN (*N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine)に注目が集まっている。本研究では TPEN のピリジン環 4 位に導入する疎水性置換基としてアルコキシ基を導入した既報の TPEN 誘導体に対してピリジン環に直接アルキル基が結合しているエーテル酸素持たない TPEN 誘導体を合成し、抽出性能の比較を行った。TPEN 誘導体の金属抽出能を評価するために MA 抽出のモデル実験として硝酸酸性溶液からの Cd^{2+} 抽出実験を行った。

その結果、エーテル酸素を介さない TPEN 誘導体が pH1 付近において、より高い抽出性能を示した。

Extraction of Cd^{2+} ion by TPEN derivatives.

高脂肪食摂取マウスにおける黒大豆種皮抽出物の肥満予防作用

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

金本優紀、福田伊津子、芦田均

〔目的〕近年、肥満および高血糖症を予防する食品由来成分の探索とその作用機構解明が望まれている。黒大豆種皮にはプロシアニジンやアントシアニンなどのポリフェノール成分が含まれている。本研究では高脂肪食摂取によって惹起される肥満に対する黒大豆種皮抽出物 (Black soybean seed coat extract, BSSC) の予防作用を検討した。

〔方法〕C57BL/6 マウスを対照食 (AIN93M) 摂取群と高脂肪食 (30%ラード含有) 摂取群に分けた。両群のマウスはさらに 0%、0.2%、1%、2%BSSC 添加群に分け (各 6 匹、計 8 群)、14 週間自由摂取させた。飼育期間中は 1 週間ごとに体重測定し、飼育 12 週目に耐糖能試験を行った。飼育終了時には脂肪組織重量、血漿中のグルコース濃度およびインスリン濃度を測定した。また、腸間膜脂肪組織における炎症性サイトカインの発現を検討した。

〔結果および考察〕BSSC は、高脂肪食摂取による体重増加および白色脂肪の蓄積を抑制した。特に内臓脂肪にあたる腸間膜脂肪組織重量は、高脂肪食群の 1%および 2%添加群で 0%添加群と比較して有意な低値を示した。また、腸間膜脂肪組織における炎症性サイトカインの発現は BSSC 摂取により抑制された。血漿中のグルコースおよびインスリン濃度も BSSC 摂取により高脂肪食摂取による上昇が抑制された。これらのことから、BSSC は肥満に伴う脂肪蓄積および炎症を抑制することによって、糖代謝異常も予防したと考えられる。

TPEN 型配位子を有する新規 NIPA ゲルの合成と金属抽出

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

前川哲哉

高レベル放射性廃棄物の再処理過程において排出されるマイナーアクチノイド(MA)を選択的に分離する抽出剤として TPEN [N,N,N',N' tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine]が注目されている。本研究では、TPEN のエチレンジアミン骨格を変化させた新規 TPEN 型配位子 **1**, **2**, **3** を合成するとともに、温度変化により体積相転移を起こす温度応答性モノマーである NIPA(N -isopropylacrylamide)とラジカル共重合することにより TPEN 型配位子を含有した NIPA ゲルを合成し、MA モデル金属である Cd^{2+} の抽出における温度と抽出能の相関性を検討した。その結果、TEPN-NIPA ゲルは温度に依存した抽出能の変化を示した。

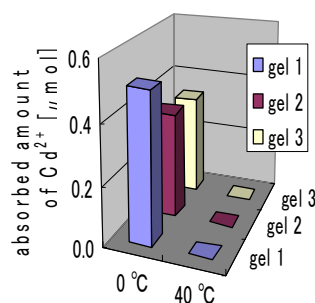
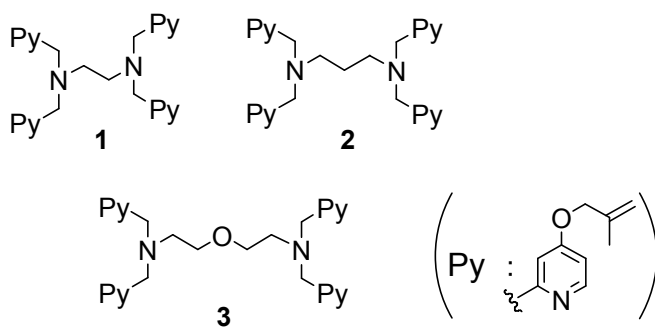


Fig.1 Change of absorbed amount of Cd^{2+} by TPEN-NIPA gel at pH2.5, at 0°C

ESR measurement of GaAs:Er,O –line shape analysis-

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神戸大分子フォトセ^A, 神戸大連携創造^B, 阪大院工^C

Fatma Elmasry, 藤澤真士^A, 大久保晋^A, 太田仁^{AB}, 藤原康文^C

Er atoms doped III-V semiconductors exhibit temperature-stable PL at around 1.5 μm due to intra-4f shell transitions from the first excited state ($^4I_{13/2}$) to the ground state ($^4I_{15/2}$) of Er^{3+} . This wavelength coincides with the minimum loss region of silica fiber. Recently, oxygen has been recognized to influence the Er-related luminescence. GaAs:Er,O exhibits a sharp and simple PL spectrum [1]. The luminescent Er center has been identified as Er^{3+} at the Ga sublattice with two adjacent oxygen atoms (Er-2O center) [2]. However, there are some unsolved problems in the luminescence mechanism of GaAs:Er,O.

In order to investigate the local configuration of Er ions in GaAs:Er,O, we performed electron spin resonance (ESR) measurement on GaAs:Er,O grown by organometallic vapor phase epitaxy from $T = 4.2 \text{ K}$ to 13 K using a Bruker ESR spectrometer at Kobe University. The Er concentration of GaAs:Er,O samples were estimated by secondary ion mass spectroscopy measurement.

Three types of Er-related ESR signals were observed below 18K. From the temperature dependence of the integrated intensities and lineshape analysis of ESR signals, we conclude that Er-center are not homogeneously-distributed in GaAs:Er,O and Er^{3+} ions can be antiferromagnetically coupled via the super-exchange interaction.

[1] K. Takahei and A. Taguchi, J. Appl. Phys **74**, (1993) 1979.

[2] K. Takahei and A. Taguchi, J. Appl. Phys **76**, (1994) 4332.

S=1/2 カゴメ格子反強磁性体 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の高感度 ESR 測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学講座)

¹神戸大研究基盤セ・²神戸大分子フォトセ・³分子研・⁴物材機構・⁵東大物性研

近藤健太、友尾水樹、張衛民、櫻井敬博¹、藤澤真士²、大久保晋²、太田仁²、古川貢³、中村敏和³、木俣基⁴、竹端寛治⁴、今中康貴⁴、高増正⁴、宇治進也⁴、吉田紘行⁵、岡本佳比古⁵、廣井善二⁵

S=1/2 カゴメ格子反強磁性体は幾何学的フラストレーション効果の強い系として理論的に示され、近年盛んに研究されている。その中でモデル物質としていくつかの物質が挙げられているが、本研究はその中の $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Volborthite)に注目し実験を行った。本試料は Cu^{2+} が磁性イオンとなっている。カゴメ格子の層間には V^{5+} イオンが2層、存在するために良い2次元性を示すことが期待されている。磁化率には20 K付近にブロードなピークが観測されているが、低温に向かって有限な磁化率を持つことから、ギャップレスの基底状態であると考えられる[1]。一方、ミリ波サブミリ波 ESR 測定では、1.8 Kの温度領域でギャップが開いているように観測されている。しかしながら X-band (9 GHz)/Q-band (34 GHz) ESR 測定では、4.5 Kでもシグナルがありギャップレス的であり矛盾が生じている[2]。この矛盾点を詳細に議論できない理由の一つに30~90 GHzの低周波での ESR 測定の感度が悪いことが挙げられる。本研究では、この低周波領域での高感度 ESR 測定を行い、その結果からギャップ有無を議論する。

[1] Z. Hiroi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 3377

[2] H. Ohta *et al.*, J. Phys. Conf. Series **145** (2009) 012010

クラスレート化合物の NMR による研究

神戸大院理 広島大先端研^A
園田寛智, 小手川恒, 藤秀樹
末國晃一郎^A, 高島敏郎^A

クラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は熱伝変換材料の一つとして注目されている。熱伝導度が低い原因としてカゴ中の非調和ポテンシャル間でのゲストイオンの熱振動（ラットリング）が重要であるといわれている。今回、非調和ポテンシャルを持つ Type I の、カゴに内包されたゲスト原子の Ba のスピン格子緩和率の周波数依存性を、カゴを形成するホスト原子の Ga と合わせてラットリングの観測を報告し、また、Type VIII や他クラスレート化合物との比較や、Ga の核スピン-核スピン緩和率の低温での異常についても報告する。



図 クラスレート化合物 Type I（左）と Type VIII（右）の結晶構造

マイクロカンチレバーを用いた 315 GHz における高感度 ESR 信号検出

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
神戸大学大学院理学研究科¹、神戸大学分子フォトサイエンス研究センター²
平野修也、水野議覚、大道英二¹、太田仁²

電子スピン共鳴（ESR）測定は g 値や線幅の振る舞いから物質の局所電子状態を解明するのに有効な手段である。その中でも強磁場 ESR 測定は高い g 値分解能をもつなどの利点がある。しかし一般に強磁場 ESR に用いられる透過法では測定感度の観点から微小試料への適用ができない。そこで我々は原子間力顕微鏡（AFM）に応用されているマイクロカンチレバーに着目し、これを用いた新しい強磁場 ESR 測定法の開発を行っている[1]。

ESR 吸収によって試料に磁化の変化が生ずる。カンチレバー ESR 測定法ではカンチレバーの先端に試料を貼付し、磁化の変化をカンチレバーのたわみの変化として測定することにより ESR 信号を観測する。カンチレバー自身が非常に小さいため数 $10\ \mu\text{m}$ オーダーの試料の測定が可能となる。本研究ではロックインアンプを用いた光変調測定を行うことによって感度の向上を図った。さらに光源の変調周波数をカンチレバーの固有振動数に一致させることによりカンチレバーに機械的共振を起こし、数十倍程度の信号増幅を実現した。本研究ではガン発振器を光源とした多周波 ESR 測定を行った結果、カンチレバー ESR 測定として最も高い周波数にあたる 315 GHz での測定に成功し、スピン感度 3.3×10^{10} spin/Gauss という感度を実現した。発表では装置原理や概要について述べ、測定結果の考察について詳しく議論する。

[1] E. Ohmichi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008) 103903.

層状超伝導物質 Li_xZrNCl の ^{15}N -NMR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

大城理

層状窒化物 ZrNCl は Zr-N が二重ハニカム層を作り、2次元性の強い物質である。この物質は Li のインターカレーションで、絶縁体から最高転移温度 15.2K をもつ超伝導体になる。その超伝導転移温度は Li のドーパ量を減少させることによって増加する。また、比熱から見積もられた超伝導ギャップは $2\Delta = (4.6-5.2)k_B T$ であり強結合超伝導体であることを示唆するが、電子比熱係数は $\gamma = 1.0\text{mJ/molK}^2$ とバンド計算の値とほぼ一致し、電子格子相互作用が弱いことを示唆しており、従来のBCS理論では説明が困難であると報告されている。最近の磁化率測定によると T_c の x 依存に対応するかのように磁気ゆらぎが増大していることがわかっており、この系の磁気ゆらぎが注目されている。

我々は、超伝導対称性・磁気ゆらぎの x 依存を調べるべく、 Li_xZrNCl の ^{15}N -NMR を行い、ナイトシフト、核スピン格子緩和率を測定した。

 SrFe_2As_2 の一軸的な stress 効果と高圧 NMR

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

川添隆行、小手川恒、菅原仁、藤秀樹

SrFe_2As_2 は、転移温度 $T_0 (=198\text{K})$ 以下で結晶構造が正方晶から斜方晶に構造相転移すると同時に、反強磁性的に磁気秩序する。また、圧力を印加すると T_0 が減少し、反強磁性が消えるのとほぼ同時に超伝導が出現する [1,2]。しかし、超伝導の出現する圧力が研究グループで異なるという問題があった。

我々は、 SrFe_2As_2 に対して圧力媒体としてダフネオイル 7373、7474、固体のスタイクキャストという異なる圧力媒体で、反強磁性の消失する臨界圧 P_c と超伝導相図がどのように変化するかを調べた [3]。室温で固化する圧力 P_{sol} は、ダフネオイル 7373 で 2.2GPa 、7474 では 3.7GPa (100 度で 6.7GPa) である。 P_{sol} はダフネオイル 7474 で 4.4GPa であるのに対して、ダフネオイル 7373 で 3.6GPa 、スタイクキャストでは 3.3GPa まで減少した。

この結果、 P_{sol} 以上では圧力セル中の試料の向きから c 軸方向に stress がかり、 P_c が減少することが窺える。

また、静水圧性の良い Ar を圧力媒体として用いた高圧 NMR 測定では、超伝導がバルクであり、超伝導相でも反強磁性が成長すると報告されている [4]。

我々は、試料スペースを大きくした大型インデントセルを用いて、As-NMR 測定を行い、一軸的な圧力下での反強磁性と超伝導の共存関係、超伝導に対する磁気揺らぎの影響を調べている。

[1] L. Alireza *et al.* J. Phys condensed Matter 21 (2009) 012208 [2] H. Kotegawa *et al.* Journal of the Physical Society of Japan 78, (2009) 013709[3] H. Kotegawa *et al.* arXiv:0904.4631 (2009) [4] K. Kitagawa *et al.* arXiv 0906.4740 (2009)

NWA 1232 CO コンドライトの第4の岩相: 他岩相との形成履歴の比較

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

梅原まり子、桐石美帆、留岡和重、瀬戸雄介

炭素質コンドライト隕石の1つであるCOコンドライトは、これまでクラストの存在がほとんど報告されていなかったため、CO母天体では角礫岩化が起きていないと考えられてきた。しかし最近の研究から、COコンドライトの1つであるNorthwest Africa 1232(NWA 1232)隕石が、3つの異なる岩相(岩相A、B、C)からなる角礫岩であることが明らかとなった。このことから、NWA 1232隕石をより詳しく調べることでCO母天体に関する新たな情報が得られると考えられる。本研究では、SEM-EDSとEPMA-WDSを用いて、NWA 1232隕石薄片の組織観察・化学組成分析を行った。

その結果、今までに発見されている3つの岩相とは異なる、新たな岩相を持つクラストを発見した。これを岩相Dと呼ぶ。岩相Dは他の3つの岩相と同じくCOコンドライトであるが、コンドリュールとマトリックス内のオリビン組成やCAI中のネフェリン含有量に明確な違いが見られた。この違いは、岩相が受けた熱変成程度の違いを反映していると考えられる。熱変成程度は、岩相C、D、A、Bの順に高くなっていると考えられる。

以上の結果は、NWA 1232隕石の母天体において、異なる(おそらく天体表面上の位置だけでなく深さも)場所互いに異なる程度の熱変成を受けた岩相が、衝撃によって大規模に掘り返されて混ざり合った結果、現在のNWA 1232隕石を形成したことを意味していると考えられる。

核融合炉ブランケット候補材としてのリチウム金属化合物の CO₂吸収量に対する密度依存性

海事科学研究科博士前期課程海事科学専攻 (粒子ビーム工学研究室) 佐々木雄基

(共同研究者: 荒井翔平、古山雄一、谷池晃、北村晃)

Li₂TiO₃などのLi金属化合物は化学的に安定とされDT核融合炉のブランケット候補材に挙げられている。最近の研究で、このLi金属化合物が室温でCO₂を吸収しLi₂CO₃と金属酸化物の二層を形成するという報告があり、本研究室も加速器分析法によりこの二層構造の形成を観測している。本研究ではLi金属化合物の焼結体試料の密度によってCO₂吸収量に変化することに注目して自ら種々の密度の試料を作製し、それらの試料に軽元素の散乱断面積が大きくなる非ラザフォード後方散乱分光法(Non-Rutherford Backscattering Spectroscopy: NRBS)を用いて、Li金属化合物のCO₂吸収量と密度の関係性やCO₂吸収による表面組成の変化について調べた。

Li₂TiO₃焼結体試料を室温でCO₂に曝した後NRBSを行い、Cの面密度を求めることでCO₂吸収量を調べた。重量密度文献値と試料密度との比が94%(94%T.D.と記す)の高密度試料は、曝露時間が2000hでCの面密度が6.71×10¹⁶cm⁻²、Tiとの面密度比は0.03となった。一方、40%T.D.の低密度Li₂TiO₃試料は曝露時間400hでCの面密度が4.22×10¹⁷cm⁻²、Tiとの面密度比は0.3を示した。これらの結果より94%T.D.の高密度試料はほとんどCO₂を吸収せず、40%T.D.の低密度試料では比較的短い時間でCO₂を吸収することが分かった。中程度の密度である55%T.D.、71%T.D.試料におけるNRBSの結果を合わせて考えると、試料密度が低くなるに従ってCO₂吸収量が増加することが明らかとなった。

ランダムネスを加えた Herbertsmithite 系の ESR 測定

理学研究科 博士後期課程 物理学専攻¹

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター²、神戸大学研究基盤センター³、福井大学工学部⁴

友尾水樹¹、大久保晋²、藤澤真士²、櫻井敬博³、太田仁^{1,2,3}、菊池彦光⁴

近年幾何学的フラストレーション系の研究が盛んに行なわれている。また、カゴメ格子反強磁性体は二次元フラストレーション系の中でも三角格子に比してフラストレーションの効果が強いということが示唆されており、注目度が非常に高い。そういった背景の元、 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (鉱物名: Herbertsmithite) と呼ばれる物質が合成された[1]。本物質は磁性を担う Cu^{2+} イオン ($S=1/2$) が 3 回対称を持ったカゴメ格子を組んでおり、理論的計算と比較がしやすいため、世界中で研究が行われている。さらに、本物質は合成過程においてカゴメ格子からパイロクロア格子へ意図的にランダムネスを加えていけることもわかっており、フラストレーション系におけるランダムネスの効果を調べる上で非常に興味深い物質である。

そこで我々は $\text{Zn}_x\text{Cu}_{3-x}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ($x=0.8\sim 1.0$) の粉末試料に対し ESR 測定を行ない、本物質のスピンダイナミクスを調べた。その結果、ランダムネスを含むカゴメ格子 $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{3.2}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ は 20K 以下から低温になるに従い、 g 値、線幅共に上昇していく様子が観測された。同様に、 $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{3.1}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ も 10K 以下より g 値、線幅が上昇していく事がわかった。しかしながら、理想的なカゴメ格子 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ は g 値、線幅に温度依存性が無い事がわかった。この結果は、フラストレーションの効果のみが短距離相関を発達させるわけではなく、フラストレーションの効果とランダムネスの効果が共存した際に、初めて相関長が発達するというを示唆していると考えられる。

発表ではこれらの結果の詳細について述べる予定である。

高血糖を抑制する食品素材の *in vivo* 短期試験における評価系の構築

農学部 生命機能科学専攻

池田和法、上田学、金本優紀、川畑球一、芦田均

【目的】われわれは、筋肉における糖輸送担体 (GLUT4) の細胞膜移行を介して、高血糖を抑制する食品成分の探索を行っている。本研究では、*in vitro* におけるスクリーニングにより見いだされた食品成分の有効性を、*in vivo* において検証する。しかし、食品成分の *in vivo* における有効性検証は、実験動物数や飼育期間の長さという多くのリスクファクターから、すべての食品成分の有効性を検証することは困難である。そこで、*in vivo* 短期試験における評価系を構築し、食品素材の有効性を検証することで、長期試験へのスクリーニングを行うことを目的とした。【方法】高血糖を抑制する食品素材の *in vivo* 短期試験の構築にあたり、まず長期試験により高血糖抑制効果を持つことが確認されている緑茶抽出物 A を用いて検討を行った。緑茶抽出物 A (500 mg/kg 体重) を ICR マウスに経口投与 60 分後、グルコース (2 g/kg 体重) を経口投与する経口糖負荷試験 (OGTT) と、筋肉を採取して細胞膜上の GLUT4 量をウェスタンブロッティング (WB) により検出するという 2 つの *in vivo* 短期試験により評価した。【結果・考察】緑茶抽出物 A は、OGTT において血糖値の上昇を抑制し、WB において GLUT4 の細胞膜移行を誘導した。これらの結果から、2 つの *in vivo* 短期試験が評価系として利用可能であることが示唆された。そこで、いくつかの食品素材についても検証を行った所、プロポリス抽出物は OGTT において血糖値の上昇を抑制する傾向を示し、WB において GLUT4 の細胞膜移行を誘導する活性を示した。よって、プロポリス抽出物は長期試験に供する候補素材であることが示唆された。

ラマン散乱による P 型 Si ナノワイヤの評価

自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

西村 千春、藤井 稔、林 真至

Si ナノワイヤは、そのサイズの小ささと構造的長から、ナノ電子デバイスの構成要素として注目されている。Si ナノワイヤを電子デバイスに用いるためには、ドーピングによる電気的性質の制御とキャリア濃度の把握が必要である。本研究ではラマン散乱による P 型 Si ナノワイヤのキャリア濃度評価を行った。高不純物濃度 P 型半導体のラマンスペクトルは、Fano 効果により非対称形になることが知られている。今回は、VLS 法で成長した B ドープ Si ナノワイヤのスペクトルを Fano 関数と Lorentzian 関数を足し合わせた関数でフィッティングし、ナノワイヤ中の不純物濃度分布評価を行った。

図 1 は B ドープ Si ナノワイヤの基板側におけるラマンスペクトル及び Fano 線形と Lorentzian 関数を足し合わせた関数でのフィッティング結果である。図 1 より、スペクトルがこの関数によりほぼ完璧にフィッティング出来ていることがわかる。このことから、VLS 法で成長した B ドープ Si ナノワイヤは、B がほとんどドーピングされていない部分と高濃度にドーピングされた部分が存在することが分かる。また、フィッティングより得られたパラメータ値から Si ナノワイヤ中の B 濃度及び B 濃度分布やアニールの効果についても詳細に議論する。

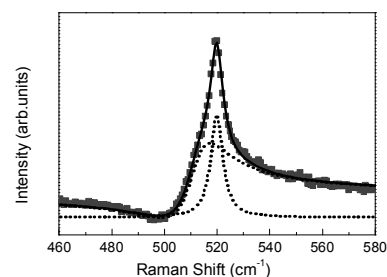


図 1、B ドープ Si ナノワイヤの基板側でのラマンスペクトル(■)。Fano 関数及びローレンツ関数によるフィッティング結果も同時に示している。

紅茶摂取による糖尿病予防および改善効果について

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

今田小有里、福田伊津子、芦田均

【目的】近年、生活習慣病を予防あるいは改善する効果を有する食品の開発が強く望まれている。我々はこれまでに、紅茶が高脂肪食摂取による肥満および高血糖を予防することを明らかにした。そこで本研究では、II型糖尿病自然発症モデルのマウスを用いて、紅茶が糖尿病の予防および改善にも有効か検討した。【方法】KK-A^yマウス（雄、5週齢）を3群に分け、市販の固形飼料を摂取させた。各群には、飲水として飼育開始時より水（W群）、飼育開始5週目まで水、5週目以降紅茶（WBT群）、あるいは飼育開始時より紅茶（BT群）を自由摂取させた。9週間の飼育後屠殺し、白色脂肪組織を摘出した。また、心臓採血により得られた血漿を用いて血中の各マーカーを測定した。【結果および結論】紅茶を摂取することで、白色脂肪の蓄積が有意に抑制された。また、プロテインアレイを用いて腸間膜脂肪における肥満関連タンパク質の発現を検討したところ、紅茶摂取により肥満や炎症に関わるタンパク質の発現に変動が見られた。また、紅茶は血糖値の上昇を有意に抑制しただけでなく、マウスが高血糖を呈した後でもその悪化を抑制する傾向にあった。飼育終了時の血漿脂質量、インスリンならびにレプチンも、紅茶を摂取することで減少する傾向が見られた。以上のことから、紅茶は、II型糖尿病を予防するだけでなく、これを改善する効果も有することが示唆された。

強い熱・衝撃変成を受けた CK コンドライトの斜長石の形成履歴

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

井上美幸、留岡和重、瀬戸雄介

CK コンドライトは始原的隕石の一種で、太陽形成初期に隕石母天体が形成された後、大規模な溶融・分化過程を経ていないと考えられている。隕石の鉱物学的特徴は、熱・衝撃などによる変成履歴を反映するため、その特徴を明らかにし、成因を解明することは初期太陽系における物質進化過程を知る上で非常に重要である。隕石中に含まれる主要な鉱物の1つである斜長石は、強い衝撃を受けることでガラス化し、ガラス形成後に熱の影響を受けると再結晶化することが知られている。また、斜長石のガラス化プロセスには溶融を伴うものと伴わないものがあり、形成過程の違いは衝撃前の温度条件の違いなどを反映していると考えられる。したがって、斜長石ガラスの存在は隕石の形成履歴を知る上で重要な情報を与えてくれる。本研究では、CK コンドライトの熱・衝撃履歴を解明することを目的に、強い熱・衝撃変成を受けた2つのCK コンドライト (EET83311, LEW87009) について主に斜長石に注目し、SEM-EDSを用いて、その鉱物学的特徴を調べた。

その結果、EET83311の斜長石は、微細な透輝石を含むガラスとして存在し、ガラス内には割れ目が存在していなかった。LEW87009の斜長石はほとんどが結晶として存在していたが、一部ガラスとして存在していた。斜長石の結晶内には不規則な割れ目が存在していたが、ガラス内には割れ目が存在していなかった。斜長石ガラスの存在は、両隕石がガラス形成後に強い熱の影響を受けていないことを意味する。また斜長石ガラスの特徴から、2つの隕石中の斜長石ガラスは溶融プロセスを経たと考えられ、衝撃前温度が比較的高かったことを示唆する。

キャピラリー電気泳動法によるタンパク質と食品因子との相互作用解析

¹農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻、²長浜バイオ大 バイオサイエンス

北野嶺¹、福田伊津子¹、川瀬雅也²、芦田均¹

【目的】本研究では、タンパク質と食品因子間の相互作用の解析におけるキャピラリー電気泳動法(CE法)の有用性の実証と、その応用とを目的とした。

【方法】まず、相互作用することが既知である牛血清アルブミン(BSA)と(-)-エピガロカテキンガレート(EGCg)をモデル化合物として用い、評価系の構築を行った。すなわち、2.0 mg/ml BSAと50-500 μM EGCgを50 mMリン酸ナトリウム塩緩衝液(pH 7.0)中で反応させた後にCE法に供し、230 nmにおけるピークの検出を行った。また、様々なカテキン類のBSAあるいはヒト血清アルブミン(HSA)に対する親和性についても検討した。

【結果】BSAとEGCgの相互作用を評価したところ、それぞれ単独のピークの他にBSA-EGCg結合体の新たなピークは検出されず、BSAのピーク面積が増加しEGCgのピーク面積が減少した。このBSAのピーク面積の増加はEGCgの濃度に依存的であったことから、BSAのピーク面積の増加はBSA-EGCg結合体の形成によるものであると推察した。また、カテキン類のBSAやHSAに対する親和性はガレート基を有するカテキンで高く、BSAとHSAではBSAの方がカテキン類に対してより高い親和性を示すことがわかった。

鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の ^{75}As -NMR 測定

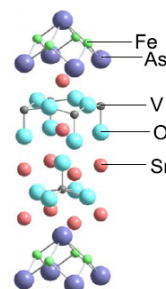
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

田尾 幸樹

我々は、鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の研究を行っている。本試料は、 FeAs 層間にペロブスカイト型である Sr_2VO_3 が入っている正方晶構造をしており、鉄系超伝導体の中でも最も結晶の2次元性が高い。超伝導転移温度 (T_c) は 37.2K と他の鉄系超伝導体の中でも比較的高い転移温度を持つ物質である。

また、バンド計算の結果からフェルミ面近傍の軌道として、主に Fe と V の $3d$ 軌道があることが分かっている。他の鉄系物質には V の寄与がないため、本物質では超伝導機構モデルについて様々な議論がされている。

我々は、 ^{75}As サイトの NMR 測定を用いて、その超伝導機構について調べている。



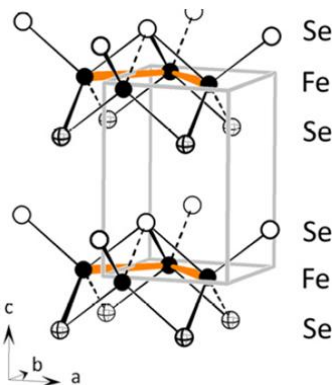
鉄系超伝導体 $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 及び $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ の Se/Te -NMR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

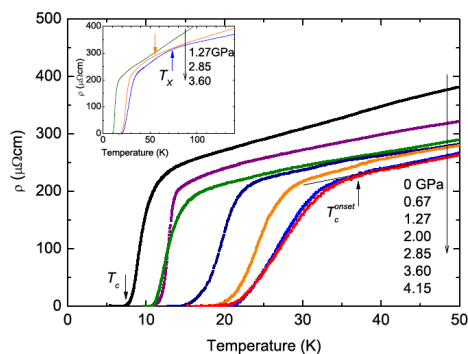
原悠大、小手川恒、藤秀樹

鉄系超伝導体である FeSe は圧力印加により T_c の上昇と核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の増大が起こることが報告されていることから、反強磁性スピン揺らぎと超伝導の関係が示唆されている。我々は FeSe の出発材料を変えた試料で Se -NMR を行い、 T_c と $1/T_1$ の関連性を確かめている。また、 FeTe は FeAs 超伝導体の母物質とは異なる磁気秩序を示すため、関連物質の超伝導機構が注目されている。この系の Te -NMR を行い、同様に比較、検討する。

FeSe の結晶構造



FeSe の圧力電気抵抗



多周波ESR を用いたダイヤモンド鎖化合物 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ の研究

理学研究科 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^A, 福井大工^B

松見成朗, 日野俊一, 大久保晋^A, 藤澤真士^A, 太田仁^A, 菊池彦光^B

スピン間の交換相互作用の符号やスピン系の幾何学的配置により、全系のエネルギーを最小にするようなスピンの向きが一つに決まらず、大きな縮退を持つことがある。このような状態をフラストレーションという。フラストレーションを持つ磁性体は、特異なスピンドायナミクスを持つことが期待され、注目されている。ダイヤモンド鎖はフラストレーション系の一つであり、 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ は $S = 1/2$ (Cu^{2+})のダイヤモンド鎖化合物である。 $S=1/2$ ダイヤモンド鎖系の基底状態は J_1 、 J_2 、 J_3 の大きさの比によって、ferri相、dimmer相とspin fluid相に分かれる[1]。 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ は結晶構造から考えて $J_1=J_3$ と近似出来るような対称性の良いダイヤモンド鎖を持っている。ワイス温度は、 -16K と見積もられ、近接スピン間の相互作用が反強磁性的であることを示している。 13K において帯磁率が急激に増加することから長距離秩序化が起きていることが期待されている。また、磁化過程の振る舞いから、基底状態がferri相であると考えられている[2]。

我々はこのリンデグレナイト鉱 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ の磁氣的性質をミクロスコピックに調べるために強磁場ESR測定を行った。当日は得られた周波数-磁場ダイアグラムと3部分副格子モデルのAFMRモードを比較し議論する。

[1] K. Okamoto *et al.*, J. Phys.: Cond. Matt. **11** (1999) 10485.

[2] M. P. Shores *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 17986.

SrFe_2As_2 の高圧下における光学伝導度

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

正司康、岡村英一、菅原仁

近年Feを含む超伝導体が発見され、その物性について盛んに研究が行われている。その中でも SrFe_2As_2 は、元素置換によらず加圧のみで超伝導を示すことから注目されている。 SrFe_2As_2 は常圧下では $T_N=190\text{K}$ 付近で構造相転移・反強磁性転移を示す。圧力を加えることで T_N が減少して行き 4GPa 付近で反強磁性転移が消失すると共に $T_c\sim 30\text{K}$ でゼロ抵抗が現れ[1]、帯磁率の測定から 6GPa 近傍でバルク超伝導の存在が報告されている[2]。また常圧下での光学伝導度が報告されており[3]、反強磁性転移に伴い 1200cm^{-1} 以下の反射率および光学伝導度が顕著な減少を示すことから、疑ギャップの形成が示唆されている。

今回我々は SrFe_2As_2 の高圧下における電子状態、特に疑ギャップと超伝導の関係を調べる目的で、その高圧赤外反射分光を $0\sim 6\text{GPa}$ の圧力範囲および $10\sim 300\text{K}$ の温度範囲で行った。実験はSPring-8赤外ビームラインBL43IRの顕微分光装置および高輝度赤外放射光源を用いて行い、試料への高圧印加にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。実験の結果、常圧で見られた擬ギャップの形成が圧力下で抑制されることがわかった。一方、 $T_c\sim 30\text{K}$ 以下で超伝導ギャップの形成に対応するようなスペクトルの変化は観測されなかった。当日は反射率・光学伝導度に基づいて電子状態を議論する予定である。

[1] H. Kotegawa *et al.*, JPSJ **78** (2009) 083702. [2] K. Matsubayashi *et al.*, JPSJ **78** (2009) 073706.

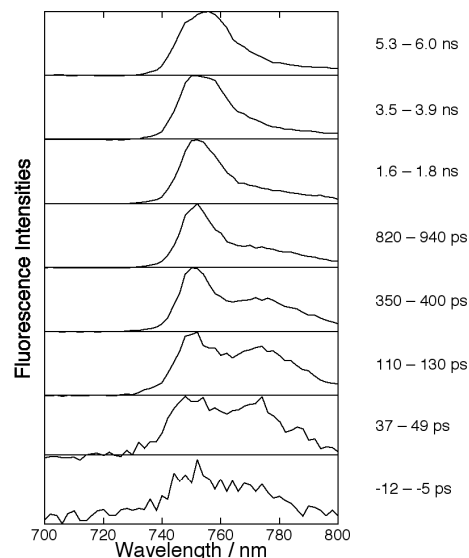
[3] W. Z. Hu *et al.*, PRL **101** (2008) 257005.

可視領域超短パルス光源の製作と光合成初期過程の観測への応用

理学研究科 博士前期課程 化学専攻¹、神戸大・内海域セ²、神戸大・分子フォト³、神戸大・院理⁴
 多田愛¹、福谷通孝¹、村上明男²、富永圭介^{3,4}、秋本誠志^{3,4}

酸素発生型光合成生物の光捕集複合体は、可視領域の光を利用して
 いる。したがって、光合成色素におけるエネルギー移動や電子移動な
 どの高速過程を観測するには、色素を選択的に励起できるような狭い
 波長幅を持つ可視領域のパルス光源が必要となる。我々は、NOPA
 (noncollinear optical parametric amplifier) をチタンサファイアレー
 ザーの基本波 (800 nm) でポンプしシード光に白色光を入射させるこ
 とにより、可視領域のパルス光を発生させた。得られたパルス光の中
 心波長は 500–640 nm の範囲で調節可能であった。

右図は、ラン藻 *Acaryochloris* sp. strain Awaji の 77 K における時間
 分解蛍光スペクトルである。中心波長を 520 nm に調節したパルス光
 で α -カロテンを選択的に励起し、その後の蛍光の時間変化を時間相関
 単一光子計数法により観測した。時間初期に 774 nm のピークが明瞭
 に観測され、光化学系 I において、 α -カロテンからレッドクロロフィル
 へとエネルギー移動が起こっていることが分かった。



Si クラスタをドーピングした SiO₂ 薄膜の非線形光学特性

工学研究科 電気電子工学専攻¹、工学部 電気電子工学科²
 伊藤雅彦¹、今北健二¹、糸田川裕史²、藤井稔¹、林真至¹

Si クラスタは非常に高い非線形屈折率を示すことが知られており、Si をベースとした光スイッチデバイスへ
 の応用が期待されている。しかしながら、高い非線形屈折率の起源については明らかになっていない。本研究で
 は Si クラスタの高い非線形屈折率の起源について研究を行
 い、そのさらなる増大の指針を得る。

本研究では Si クラスタを含む SiO₂ 薄膜の非線形光学定
 数について研究を行った。試料は同時スパッタリングと熱ア
 ニール処理により作製した。非線形光学定数の測定には Z-
 scan 法を用いた。図 1 に Si クラスタを含む SiO₂ 薄膜の非
 線形屈折率のアニール温度依存性を示す。Si クラスタを含
 む SiO₂ 薄膜の非線形屈折率はアニール温度に対して複雑に
 変化する。本研究では、Si クラスタを含む SiO₂ 薄膜の非
 線形屈折率・二光子吸収係数と ESR・ラマンスペクトルを比
 較し、高い非線形屈折率の起源を明らかにする。

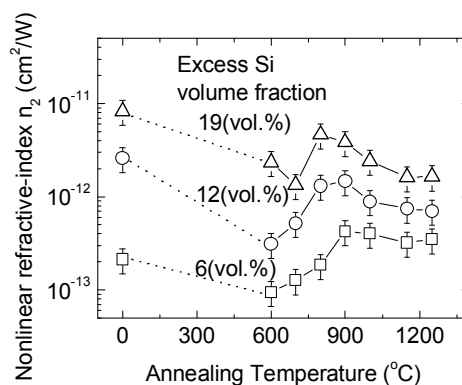


図 1. Si クラスタを含む SiO₂ 薄膜の
 非線形屈折率のアニール温度依存性。

S=3/2 ハニカム格子反強磁性体 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ の磁場中配向試料による

高周波強磁場 ESR 測定

¹神戸大院理・²神戸大研究基盤セ・³神戸大分子フォトセ・⁴京大化研・⁵山梨大医工○于英杰¹・張衛民¹・F. Elmasry¹・櫻井敬博²・藤澤真士³・大久保晋³・太田仁³・O. Sumirnova⁴・大西希⁴・東正樹⁴・熊田伸弘⁵

最近幾何学的フラストレーション系が非常に注目を集めている。 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ は、水熱合成法で作られた新規の Mn 化合物である。結晶構造は Trigonal で、空間群は $R\bar{3}$ と報告されている。 Mn^{4+} イオンは6つの酸素に囲まれており、 MnO_6 が c 面内にハニカム格子を形成している。ハニカム格子反強磁性体は最隣接相互作用のみ考えるとフラストレーションが無く、基底状態は反強磁性体である。

しかし、この系は帯磁率から 2K まで長距離秩序化しないにもかかわらず、ワイス温度は -24K と大きく、フラストレーションの存在を示唆している。我々は粉末試料の測定を行って、磁気異方性を調べる目的で磁場中配向試料を作成し、パルス強磁場 ESR 測定を行ってきたが、このたび純良な試料を入手したのでその ESR 測定の結果を報告する。

面内に高屈折異方性を有するポーラスシリコンにおける深さ方向の

屈折率異方性評価

工学研究科 電気電子工学専攻¹、工学部 電気電子工学科²西田 航平¹、志智 慎介²、藤井 稔²、林 真至²

面方位が(110)のシリコンウェハから作製したポーラスシリコン((110)PSi)は、面内に大きい光学異方性を示す。これは、PSi を構成するシリコンナノワイヤスケルトンに構造異方性があり (Fig. 1)、平均誘電関数に異方性が生じるためである。過去、(110)PSi を用い近赤外域で機能する偏光素子が多数実現されている。その偏光素子の特性の解析は、面に対し垂直方向からの入射光に対して行われてきた。しかしながら、偏光素子の実用化を考えた場合、斜入射に対する特性に関する情報が必要不可欠である。そこで本研究では、深さ方向の屈折率 n_z に着目し、 n_z のエッチング電流密度依存性について研究を行った。

(110)PSi は、(110)Si ウェハをフッ酸溶液中で陽極化成して作製した。膜厚 10 μm の(110)PSi について、入射光の波長 1200 nm における正面位相差 $(n_x - n_y) \cdot d$ 、斜め位相差 $\{[(n_x + n_y)/2] - n_z\} \cdot d$ を測定し、 n_z を求めた。その結果、電流密度を 20 mA/cm^2 から 80 mA/cm^2 に増加させると n_z は約 0.78 減少し、この値は n_x 、 n_y と比較して大きな値であることがわかった。発表では、(110)PSi の作製条件に対する n_x 、 n_y 、 n_z の依存性について報告し、構造異方性との関係について議論する。

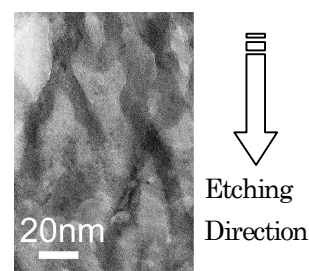


Fig. 1 A Cross-sectional TEM image of a PSi made from a (110) Si wafer.

多価イオン照射領域と1価イオン照射領域の比較観察

理学研究科 博士課程前期過程 物理学専攻、情報通信研究機構^A

朝倉憲、櫻井誠、照井通文^A、劉盛進、飯田直幸、森脇秀樹、吉田佳代

多数の電子が電離した多価イオンは、その大きな内部エネルギーによって他の物質と顕著な相互作用を起こし、半導体・絶縁体の場合はその表面にナノスケールの照射痕を残す。この多価イオン反応を用いたナノデバイスの創製に関する研究の一環として、本研究では HOPG に対する多価イオン (Ar^{11+}) 照射の領域の SEM 観察、および Si (表面は SiO_2) 上の照射領域の AFM 観察を行い、また1価イオン (Ar^+) 照射領域についても同様の観察を行った。

SEM による HOPG 観察の結果によると、多価イオンによる表面の変化と同程度の変化を1価イオンの照射によって得るには、100倍以上の照射量を要することが判明した。またこのときの変化が起こる深さについて、1価イオンによる照射領域の方がより深くまで構造が変化しているという明確な結果が得られ、これは多価イオンの表面近傍のみに作用することを裏付けるものと考えられる。

AFM による Si 観察では、多価イオン照射領域がほぼ一様に 1 nm 程度隆起しているという結果が得られた。また、この照射領域に対して X 線電子分光 (XPS) を行った。表面の SiO_2 に根本的な改質があればスペクトルに反映されると考えられたが、この XPS スペクトルに照射による変化は認められなかった。そのため、隆起内部の組成はおおよそ照射前と同じであると考えられる。

本発表では観察で得られた結果をまとめるとともに、その解釈について報告する。

重い電子系化合物の赤外分光による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (量子ダイナミクス研究室)、ロスアラモス国立研^A

宮田和明、岡村英一、E. D. Bauer^A, J. Sarrao^A

近年、強い電子間相互作用をもつ物質として、4f 電子をもつ希土類化合物に関する研究が盛んに行われている。4f 軌道は希土類原子の比較的内側に位置しており、室温程度の高温では 4f 電子はほぼ原子状態を保って局在している。しかし 10 K 程度以下の低温では、4f 電子は自由な伝導電子との波動関数の混成を通じて結晶中を遍歴する場合があります、これは大きな有効質量をもつ「重い電子」の形成につながる。我々は、このような性質を示す物質の例として CeTlIn_5 と YbXCu_4 を研究している。 CeTlIn_5 では、 $T=\text{Co,Rh}$ の2種類の物質について高圧赤外分光を行った。 CeCoIn_5 は常圧、2.3 K で超伝導を示す。 CeRhIn_5 は常圧において 3.8 K で反強磁性を示し、圧力下で超伝導に転移する (2.1 GPa, 2.0 K)。今回各物質について加える圧力を変化させ、4f 電子と伝導電子との混成状態を変えたときの物質内の電子状態について考察した。 YbXCu_4 は $X=\text{Cd, Tl, In, Ag, Zn, \dots}$ について、結晶構造を変えることなく、物性の系統的変化を示す。過去に当研究室で $X=\text{In}$ については赤外分光実験が行われ、その電子状態の変化を考察した。今回は $X=\text{Cd, Tl}$ で同様の実験を行った。当日は、各々の物質での結果とその電子状態について議論する。

Ca₂RuO₄ の高圧下における光学スペクトル

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (広島大学・先端物質科学研究所*)

松島育夫、岡村英一、中村文彦*

Ca₂RuO₄は層状ペロブスカイト構造をとり、常圧下では絶縁体であるが、0.5 GPaの圧力で金属に転移する事が電気抵抗率の測定から知られている[1]。また、常圧下において360 K以上の温度で金属に転移する[1]。本研究では、赤外分光法によりCa₂RuO₄の電子状態を調べる。特に興味を持たれるのは高圧下での絶縁体-金属転移であり、転移に伴う電子状態の変化を、高圧で測定した赤外反射スペクトルの変化から考察することが主な目的である。試料への圧力の印加にはダイヤモンドアンビルセルを用い、反射スペクトルの測定にはフーリエ変換赤外分光器 (FT-IR) と赤外顕微鏡を用いた。測定の結果、0.5 GPa以上の圧力下で反射スペクトルの大きな増加を観測した。これは絶縁体から金属への電子状態の変化を表していると考えられる。講演では、反射率だけでなく光学伝導度を含む詳しい結果とともに電子状態の変化を議論する予定である。

[1]F. Nakamura et al, Phys. Rev. B **65** (2002) 220402.

ゲノム損傷応答における Gadd45α の機能解析

理学研究科 博士前期課程 生物学専攻¹

自然科学系先端融合研究環 バイオシグナル研究センター²

北野健太¹、西良太郎²、酒井恒²、菅澤薫²

Gadd45α (growth arrest and DNA-damage-inducible 45 alpha) は、紫外線などの様々なストレスによって mRNA 量が増加する遺伝子の1つとして同定された。Gadd45αはG2-M期での細胞周期の停止、アポトーシスの促進など様々な細胞応答への関与が示唆されているが、それらの詳細な分子機構は明らかになっていない。一方、最近になってDNA修復機構の1つであるヌクレオチド除去修復を介したDNAの能動的脱メチル化機構にGadd45αが関与している可能性が報告された。ゲノム損傷応答におけるGadd45αの機能及びその制御機構を明らかにするため、まず大腸菌で発現・精製した組換えGadd45αタンパク質を抗原としてポリクローナル抗体を作成した。これを用いて、SV40で形質転換させたヒト正常線維芽細胞におけるタンパク質量の変動をイムノブロットティングにより検討した。その結果、紫外線10 J/m²照射によりmRNAと同様、タンパク質量の一過性の増加が認められた。一方で細胞をプロテアソーム阻害剤で処理したところ、紫外線非照射細胞においてもGadd45αタンパク質の顕著な蓄積が見られた。即ち、Gadd45αタンパク質は通常の細胞内において恒常的にユビキチン-プロテアソーム系による分解を受けていると考えられる。さらに、イムノブロットティングの結果からGadd45αタンパク質が何らかの翻訳後修飾を受けている可能性が示唆された。今後はGadd45αの過剰発現実験、ノックダウン実験を行い、表現型の解析を行う予定である。

GaAs 中の窒素等電子束縛励起子における励起子微細構造の磁場制御

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 フォトニック材料学/量子機能工学研究室

堀内義基、原田幸弘、小島磨、喜多隆、和田修

近年、量子情報通信の実現に向けて、単一光子やもつれ光子対の生成を目指す研究が盛んに行われている。半導体中の不純物発光中心に束縛された励起子は、ホスト結晶と不純物の組み合わせで決まる固有の電子状態によって特定の発光波長を示すため、スケーラブルな相互作用を利用できる光子源として注目されている。我々は、GaAs 中の窒素ペアが形成する、窒素等電子中心に束縛された励起子による狭線幅発光に着目して研究を進めている。これまでの研究により、GaAs:N における発光線は、励起子分子-励起子のカスケード発光を用いたもつれ光子対の生成を阻害する、直線偏光で分離できる励起子微細構造を示すことが明らかになっている。本研究では、もつれ光子対の生成の実証に向けて、GaAs:N における励起子微細構造の外部磁場による制御性を明らかにすることを目的とした。

図 1 に、GaAs:N におけるフォトルミネッセンス (PL) スペクトルの磁場依存性を示す。磁場強度の増加に伴って、励起子微細構造の発光エネルギーと偏光選択則が明瞭に変化している様子が確認できる。この実験結果は、電子-正孔間交換相互作用と歪みによる局所場効果、Zeeman 相互作用を考慮することによって定性的に再現できることが明らかになった。

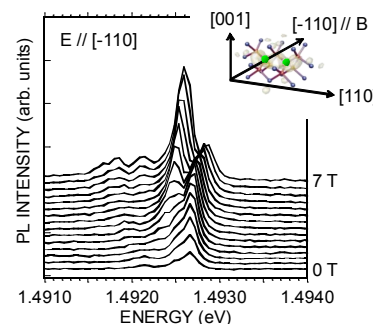
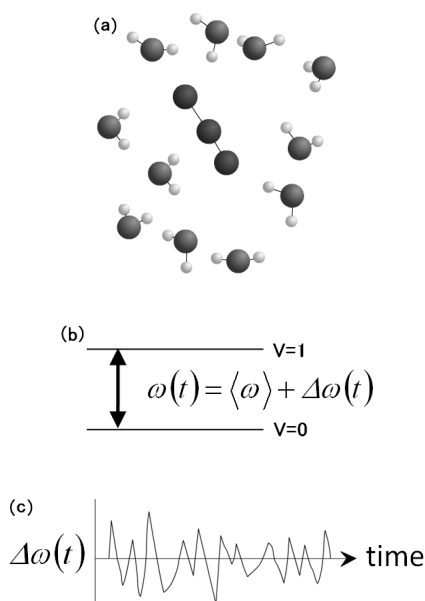


図 1 GaAs:N における磁気 PL スペクトル

赤外非線形分光法による水溶液中での溶質の振動ダイナミクス

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

石原茜衣、田山純平、太田薫、伴野元洋、富永圭介



気相中の孤立系とは異なり、溶液中では溶質-溶媒相互作用が分子の運動や状態に影響を及ぼしている(図 1(a))。たとえば溶質の分子内振動の振動数 $\omega(t)$ は周辺の溶媒環境によって異なり、平均値 $\langle\omega\rangle$ の周りで時間変化している(図 1(b))。そのため、振動数の平均値からの差 $\Delta\omega(t)$ を時間軸に対してプロットすると図 1(c)のように揺らいている。

この溶質の振動数揺らぎを議論することは、溶媒のダイナミクスや溶質-溶媒間の相互作用が溶液中で起こる化学反応にどのように影響しているかを理解する上でも重要な意味を持つ。特に水溶液中では常に水素結合の生成と解離が繰り返されていることから、非水素結合性溶媒中とは異なるダイナミクスが存在すると考えられ、大変興味深い。

我々のグループは超短パルスレーザーを用いた赤外分光法によって溶質の振動ダイナミクスについて研究してきた。

本研究ではアジ化物イオンの水溶液を用いて、揺らぎの温度依存性という観点からこの揺らぎの要因について議論した。

液相析出法によるアルカリ含有チタン酸化物薄膜の合成

工学研究科応用化学専攻

池田彩香・水畑 穰

アルカリ含有チタン酸化物は層状構造やトンネル構造等の特異な構造を有するものが存在する。また異なる金属種、F及びNなどを含有させることで、結晶構造及び電気化学特性などを制御することが可能であるという報告がなされており、材料特性の向上を目指した異種元素との複合酸化物合成が広く検討されている。本研究においては、水溶液中での金属フルオロ錯体と金属酸化物間の加水分解平衡反応を用いた酸化物薄膜合成法であり、反応溶液中に異種金属イオンを共存させることにより、簡便な複合酸化物合成が期待される液相析出法を用いて、アルカリ含有チタン酸化物薄膜の合成を試みた。 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水溶液、 H_3BO_3 水溶液及び KNO_3 水溶液を所定濃度で混合して反応溶液とした。この反応溶液にガラス基板を垂直懸下させ、 30°C の恒温槽中に静置し反応を行った。所定の反応時間経過後、基板を取り出し洗浄、乾燥を行い試料とした。また焼成による試料の相変化を検討するため、試料の一部は空気雰囲気下にて焼成を行った。作製した試料はXRD, SEM, SEM-EDX, TEM, ICP及びTG-DTAを用いて評価を行った。

SEM観察及びXRD測定結果より、高結晶性の $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{F}_{10}\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 薄膜が得られたことが確認された。また熱処理を行った試料からは、水和水の脱離及び脱フッ素化した種々の化合物に帰属されるXRD回折パターンが確認され、熱処理によって試料中にて不均化反応を経て $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{F}_{10}\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ への相変化が生じたことが示唆された。また、 500°C にて焼成を行うことで、トンネル構造を有する $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が調製されることが確認された。

セリア系酸化物と共存する溶融炭酸塩の電気伝導

工学研究科応用化学専攻

大橋俊文・水畑 穰

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高発電効率の燃料電池として知られている。しかしながら動作温度が 1073K 以上であり、電池構成材料に関する高い高温耐久性が必要とされる。そのため、より低温での動作が求められている。近年、SOFCの電解質に炭酸塩を添加したセリア系酸化物/炭酸塩複合体において、 $673\text{-}873\text{K}$ へ動作温度の低温化が報告されている。セリア系酸化物/炭酸塩複合体は固相と液相の共存系であり、固相・液相間の相互作用により固相近傍での液相の物性がバルクと比較して変化することが考えられる。そこで本研究では、固相にセリア系酸化物として CeO_2 及び $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_x$ 、液相に $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ を用い、 CeO_2 及び $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_x$ が $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ の溶融挙動及び電気伝導に与える影響について検討した。

CeO_2 と $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ との共存系の電気伝導度の温度依存性より、 $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ の融解に伴う屈曲点(T_t)の存在が確認された。液相体積分率の減少に伴い T_t が低温側にシフトしており、 CeO_2 が $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ の溶融挙動に影響を及ぼすことが示唆された。また T_t 以上の温度領域にArrhenius式を適用することにより、見かけの活性化エネルギー(ΔE_a)を算出したところ、見かけの平均厚みの値に関わらず、 $\text{CeO}_2/(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ 複合体の ΔE_a は一定の値を示した。一方、以前の報告において $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ 複合体の ΔE_a は見かけの平均厚みの減少に伴い増大した。このように、 CeO_2 と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では ΔE_a の挙動に違いが見られることから、 $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ との間に異なる相互作用が存在するものと考えられる。

液相析出(LPD)法を用いた SnO₂ ナノ粒子の合成

工学研究科応用化学専攻

梅景祐希・水畑 穰

SnO₂ ナノ粒子は粒子サイズをコントロールすることで物性の制御が期待でき、n 型半導体材料やリチウムイオン電池の負極材料として応用されている。液相中でのソフトプロセスによるナノ粒子の合成法として Polyethylene glycol (PEG) 水溶液中における LPD 法を用いた TiO₂ ナノ粒子合成¹⁾が報告されている。本報告では PEG 水溶液中における LPD 法を用い SnO₂ ナノ粒子の合成及び粒子サイズの制御を試みた。実験では、[SnF₆]²⁻ を溶存させた水溶液及び H₃BO₃ 水溶液を混合調製したものを反応溶液とした。この反応溶液に PEG (M_w=200) を加え攪拌させた後所定の温度にて反応させた。所定時間反応後、生成物を遠心分離し、蒸留水で洗浄・乾燥し試料を得た。試料の評価には、XRD、TEM 及び ICP を用いた。XRD にて試料を評価した結果、SnO₂ (Cassiterite) に帰属される回折パターンが確認された。試料を TEM にて観察した結果、数 nm のナノ粒子の析出が確認され、PEG 濃度の増加に伴い平均粒径及び標準偏差が減少することが確認された。以上の結果から反応系内に PEG が存在することにより、粒子の成長及び粒子同士の凝集が抑制されることが示唆された。また SnO₂ ナノ粒子の収率に関しては、PEG 濃度の増加に伴い増加することが確認された。この結果から、系中に PEG が存在することで生じる不均一反応場の増加に伴い、析出量が増加することが示唆された。以上の結果より、系中の PEG 濃度により SnO₂ ナノ粒子の析出を制御可能であることが示唆された。

1) S. Deki et al, *ECS Transactions*, **3(9)**, 29 (2006).

マーチソン CM 隕石衝撃実験回収試料中に見られる割れ目

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

関川知里、留岡和重、瀬戸雄介

マーチソン隕石などの始原的な隕石には、太陽系形成過程で起きた天体の衝突の痕跡が、組織の変形・破碎・熔融などとして残されている。本研究ではそれらの痕跡のうち「破碎」と関連する「割れ目」に着目した。「割れ目」は隕石中に多く見られるが、その形成と衝撃程度の間定の量的な関係は、未だ明らかになっていない。

本研究では、実験によって 4、10、21、26、28 GPa の衝撃圧を与えたマーチソン隕石の反射電子像を走査型電子顕微鏡で撮影し、マトリックス中の割れ目の分布を詳細に観察した。また、単位面積当たりの割れ目の本数、および割れ目の長さの合計を測定して、衝撃圧との関係を調べた。

4 GPa、10 GPa の試料では、割れ目はコンドリュール（隕石中に見られる球状の組織）の周縁部に放射状に形成されていたが、21 GPa 以上ではマトリックス全体にネットワーク状に広がり、本数も急激に増加していた。これより、マトリックス中の割れ目が衝撃圧力を見積もる上で有効な指標となりうることが示唆される。

対してコンドリュール周縁部にある割れ目のうち、リム（コンドリュール外周を取り巻く組織）とマトリックスとの境界で途切れている割れ目にも着目して測定した結果、途切れている割れ目の本数と衝撃圧に相関は見られなかった。これは、途切れている割れ目の多くが衝撃実験前から存在したものであること、そして割れ目の向き方は隕石中でも場所によって異なることを意味していると考えられる。

レタスの *DREB2* 相同性遺伝子の機能および発現解析

農学研究科 博士前期課程 資源生命科学専攻

工藤啓太、大井建、稲垣昇、金地通生、宇野雄一

近年の地球規模での環境破壊や異常気象は、農業生産に大打撃を与えている。そのため、過酷な環境下においても栽培可能な環境ストレス耐性を持つ植物の育種に期待がかかっている。シロイヌナズナから単離された *DREB* 遺伝子は環境ストレスに関わる転写因子をコードしている。この遺伝子を過剰発現させたシロイヌナズナは、塩・乾燥・低温耐性を示した (Liu et al., 1998)。レタスは世界中で食されている主要葉菜類であるが、耐塩性は弱い方に分類されており、環境ストレス耐性の向上が望まれる。本研究室では *DREB1A* 遺伝子を過剰発現させた形質転換レタスが作出され、付与されたストレス耐性について解析が行われたが、著しい耐性の向上は確認できず、シロイヌナズナの *DREB1A* はレタスの中で転写因子としての機能を十分に果たせない可能性が示唆された。そこでレタスが持つ *DREB* 遺伝子を単離し、それを過剰発現させることで著しい耐性の向上が期待できると考えられた。本研究では単離した *DREB2* 相同性遺伝子の機能および発現解析を行った。酵母の one-hybrid 法の結果から、レタスの *DREB2* (以下 *LsDREB2* と記載) が DRE 配列に特異的に結合し、転写活性を持つことが示された。レタスのプロトプラストにおいて *LsDREB2*-GFP 融合タンパク質は核局在性を示した。また、リアルタイム PCR 法によって環境ストレス下における *LsDREB2* 遺伝子の発現量を調査した結果、シロイヌナズナと同様に塩や浸透ストレスにおける発現が確認された。今後は *LsDREB2* 遺伝子をシロイヌナズナに形質転換し、環境ストレス耐性に与える影響について調査する。

シグナル伝達タンパク質 Ras と異種由来エフェクターとの相互作用解析

理学研究科 博士前期課程 化学専攻¹、医学研究科 分子生物学分野²

関伸章¹、村岡真²、荒木望嗣¹、吉本梓希子²、島扶美²、田村厚夫¹、片岡徹²

低分子量 GTP 結合蛋白質 Ras は様々な生物種で広く保存されており、GDP/ GTP 結合型をサイクルしながら細胞増殖・分化のシグナル伝達を行う分子スイッチとして機能している。これまでの Ras 分子群の ³¹P-NMR により、一般的に活性型と考えられてきた GTP 結合型 Ras には state 1, state 2 という相互変換 (遷移) 可能な 2 つの高次構造が存在し、多くのエフェクター存在下でこの遷移が state 2 側に偏ることから、state 2 がエフェクター認識上重要な真のシグナル “ON” 構造であることが明らかになってきた。一方、構造遷移のメカニズムならびにシグナル伝達における遷移の意義については未だ不明である。本研究では、生物種によって異なる Ras 及びエフェクターのうち、哺乳動物細胞の H-Ras と出芽酵母のアデニル酸シクラーゼ (CYR1) という異種間でもシグナル伝達可能な組み合わせに注目して相互認識機構を分子論的に詳細に解析した。実験方法として、① 2 分子の結合強度を熱測定により評価し、② その結合部位を ¹H-¹⁵N 二次元 NMR 測定により解析した。また、③ ³¹P-NMR によって Ras の state 遷移を評価した。①、②より H-Ras と CYR1 は多くのエフェクターで確認された場合と同様、switch 領域付近で結合することが分かった。その一方で、③より CYR1 結合に伴う H-Ras の state 遷移が起こりにくいことが分かり、state 1 としてのみ存在する変異体である Ras(T35S) を用いた実験では state の遷移が観測されなかった。

原子移動ラジカル重合によるビスフェノール A インプリントポリマーの作製

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
佐々木翔悟, 高野恵里, 大谷亨, 竹内俊文

モレキュラーインプリントポリマー(MIP)は、特定の標的分子に対して特異的認識能を示す安価かつ安定な人工抗体材料として期待されている。これまで MIP は、標的分子存在下、それと相互作用可能な官能基を有する機能性モノマーと架橋剤を用いて主にラジカル重合により調製されてきた。しかし、従来のラジカル重合法では副反応が生じやすいため、結果的に機能性モノマーと架橋剤が均一に架橋されず、特異的認識部位がポリマー内に均一に分布しにくいという欠点を有している。そこで本研究では、均一な架橋構造を有する MIP の作製を目的とし、ポリマー鎖の長さを一様に揃えることが可能な原子移動ラジカル重合(ATRP)を MIP 作製に適用し、作製した MIP の標的分子に対する認識能の評価を行った。Bisphenol A (BPA) を鋳型分子として ATRP により作製した MIP は、従来法で作製した MIP と比較して、BPA に対する選択性に優れていた (Fig.1)。BPA の構造類似化合物である Bisphenol B (BPB), resorcinol, hexestrol の吸着量が少ないことから、MIP 内に BPA のみを認識可能な均一な結合サイトが構築されていることが考えられた。以上より、MIP 作製における ATRP の適用が有効であることが示唆された。

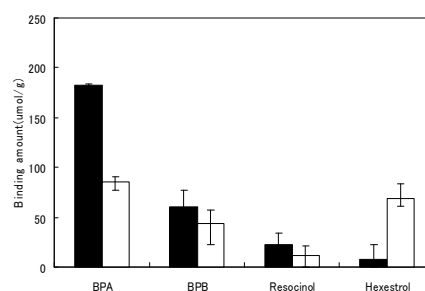


Fig. 1 Amounts of re-bound molecules (BPB, resorcinol, hexestrol) to MIP prepared by both ATRP (■) and CRP (□)

Cytochrome b_5 へムポケット部位特異的変異体の Redox potentiometry による解析

理学研究科 博士前期課程 化学専攻
青野友美, 坂本洋一, 武内総子, 鏑木基成

Cytochrome b_5 は真核生物の細胞内にある小胞体膜上に存在する分子量約 15kDa の膜結合型タンパク質である。通常、130 個程度のアミノ酸残基よりなっており、1 分子あたり 1 個のへム b_5 が結合している。ヒト cytochrome b_5 の場合、134 個のアミノ酸残基から成っており、カルボキシル末端側の 35 残基は膜結合ドメインであり、アミノ末端側の 99 残基が水溶性のへム結合ドメインである。

へム周辺のアミノ酸配列は保存性が非常に高く、これらの残基が構成するへムポケットの性質が His 残基で配位結合したへムの安定化において重要な働きをしていると考えられる。

本研究では、ヒトの cytochrome b_5 の水溶性のへム結合ドメインを用いた。へムポケット部位の保存性の疎水性アミノ酸残基を置換した特異的変異体 6 種 (L51I, L51T, A59V, A59S, G67A, G67S) を作製し、大腸菌で発現、精製した。精製標品を redox potentiometry による酸化還元電位の解析により、アミノ酸残基の重要性を調べた結果を報告する。

分裂酵母 Ypt5 の機能解析

理学研究科 生物学専攻¹ 研究基盤センター²

片山千紗子¹、宮本昌明^{1, 2}

細胞は小胞輸送を介して、細胞膜、初期エンドソーム、後期エンドソームを経てリソソームへと至るエンドサイトシス経路により生育に不可欠な物質を取り込んでいる。初期エンドソーム形成には低分子量 G タンパク質である Rab5 が重要な働きを担っていると考えられている。しかしながら、Rab5 の細胞内の実際の働きについては、未解明の部分が多い。

そこで Rab5 の細胞内での働きを調べるために、モデル生物として分裂酵母を用いて解析することにした。分裂酵母を用いる利点として、哺乳動物細胞では Rab5 には 3 つの分子種が存在し、それぞれの機能および関係を調べるのは難しいこと、分裂酵母においてはゲノム上 1 つのホモログ Ypt5 しか存在しないこと、真核モデル生物のなかでもっとも遺伝子数が少なく、他の因子との関係を比較的容易に解析できることなどが挙げられる。

Ypt5 が分裂酵母細胞内で実際にどのような働きをしているのかを調べるために、*ypt5* 変異株の表現型解析と Ypt5 の局在解析を行った。*ypt5* 変異株の表現型解析の結果、野生型とは異なる点が多数見出され、Ypt5 は分裂酵母の成長や膜輸送経路に重要な働きを担っていることがうかがえた。次に Ypt5 の細胞内局在を調べるために、GFP を付加した Ypt5 を Ypt5 の遺伝子座に挿入した株を作製した。局在解析の結果、GFP-Ypt5 はドット状シグナルを示したことから小胞構造に局在していることが推測できた。

若手フロンティア研究会 2009 概要集

平成 21 年 12 月 24 日発行

神戸大学研究基盤センター

神戸大学研究推進部研究推進課

〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1

<http://www.csrea.kobe-u.ac.jp/>

TEL 078-803-5394