CODEN:KDCHEW
ISSN 0916-0892

九州大学
中央分析センター報告

第35号（2017）

REPORT OF
THE CENTER OF ADVANCED INSTRUMENTAL ANALYSIS
KYUSHU UNIVERSITY
2017

NUMBER 35

目　　次

ー研　究　報　告ー

１．励起状態分子内プロトン移動材料の構造解析と熱活性化遅延蛍光特性
儘田正史[1,2]、稲田工[1,2]、小簑剛[1,2]、William J. Potscavage, Jr.[1,2]、中野谷一[1,2]、安達千波矢[1,2,3]
[1]九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター（OPERA）[2]JST ERATO　[3]WPI-I2CNER
…… 1

２．酸化物表面の水素吸着挙動
橋爪　健一
九州大学総合理工学研究院エネルギー科学部門…… 10

３．光電子分光および軟 X 線吸収分光による鋼中炭素の深さ分解状態解析
二宮　翔[1]、神谷　和孝[2]、西堀　麻衣子[1,3]
[1]九州大学大学院総合理工学府　[2]九州大学先導物質化学研究所　[3]九州大学大学院総合理工学研究院
…… 16

４．NMR でみるスズメバチ毒マストパランのヘリックス構造
三浦　好典
九州大学中央分析センター…… 24

平成２９年度機器利用研究題目 …… 32

装置を利用した研究成果 …… 55

関係委員 …… 61

中央分析センター業務記録 …… 63

ー研　究　報　告ー

励起状態分子内プロトン移動材料の構造解析と熱活性化遅延蛍光特性

儘田正史[1,2]、稲田工[1,2]、小簑剛[1,2]、William J. Potscavage, Jr.[1,2]、中野谷一[1,2]、安達千波矢[1,2,3]

[1] 九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター（OPERA）
[2] JST ERATO
[3] WPI-I2CNER

Structural analysis and thermally activated delayed fluorescence properties of a molecule exhibiting excited-state intramolecular proton transfer

Masashi Mamada [1,2], Ko Inada [1,2], Takeshi Komino [1,2], William J. Potscavage, Jr. [1,2], Hajime Nakanotani [1,2], Chihaya Adachi [1,2,3]

[1] *Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University*
[2] *JST, ERATO, Adachi Molecular Exciton Engineering Project*
[3] *International Institute for Carbon Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University*

Abstract

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) is a key to achieving high-performance organic light-emitting diodes (OLEDs). Many new TADF materials are being reported based on the same design strategy of combining electron-donating and electron-accepting units because they provide a relatively simple way to obtain the electron distributions needed for TADF. Although the current method is effective and advantageous in terms of an availability of a huge variety of aromatic units, new strategies are still desired in the quest to find perfect or unique emitters. Here, we present a novel system utilizing excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) for efficient TADF. Quantum chemical calculations indicate that TADF is not possible before proton transfer; however, the molecular structure after ESIPT leads to a redistribution of the HOMO and LUMO making TADF possible. We also demonstrated high external electroluminescence quantum efficiencies using the ESIPT-based TADF material in a device. This work will open the door for achieving TADF with a variety of new chemical structures that have not been considered based on previous strategies.

1．はじめに

有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）は，次世代ディスプレイ技術の本命として注目を浴びてきた。1987年に現在の素子構造の基礎が報告されてから30年が経過し，2017年は各メーカーから有機ELテレビが発売されるなど，その研究開発競争は益々激化している[1]。高性能有機ELデバイスを実現するためには，優れた発光材料の開発が必要不可欠である。近年，レアメタルフリーで高効率が得られる熱活性化遅延蛍光(TADF)が，第三世代の発光材料として大きな注目を集めている[2]。有機ELでは，電荷再結合により一重項励起状態S_1と三重項励起状態T_1に励起子が1:3で生成するが（Figure 1），TADF材料は，S_1とT_1のエネルギー差

ΔE_{ST}が小さいため逆項間交差（RISC）を効率的に生じ，励起子を全て発光として取り出せる（η_r = ~100%）。そのため，有機ELの外部量子効率（η_{ext}）の理論限界値は，式(1)で計算され，通常の蛍光材料が5%であるのに対し，TADF材料を用いれば20%に到達しうる。

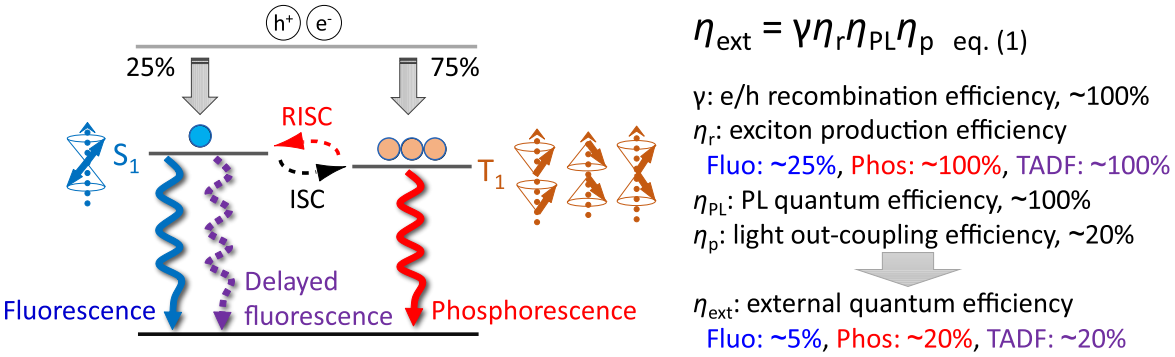


Figure 1. Emission processes in OLEDs and their efficiencies.

TADFを示す材料は，古くからEosin誘導体[3,4]，フラーレン誘導体[5]，ケトン類[6,7]，ポルフィリン類[8]等が知られていたが，これらは量子収率が低く実用的ではない（Figure 2）。効率的なTADFの設計指針は量子化学的に理解できる。Figure 2の(2)および(3)式より，ΔE_{ST}が交換積分K_{LU}に比例し，これは基底状態と励起状態の波動関数の重なりと関係する。つまり，励起状態が分子のHOMOからLUMOへと一電子励起される場合，HOMOとLUMOの重なりを小さくすることで，小さなΔE_{ST}を実現できる。ドナーアクセプタ（D-A）ユニットを連結し，HOMOとLUMOがそれぞれのユニットに局在化する電荷移動（CT）型の励起状態を持たせる設計により，高い量子収率と小さなΔE_{ST}を両立できるという安達らの報告[2]以降，多くのTADF材料が開発されてきた[9,10]。一般的に，この設計ではD-A間が大きくねじれた構造等が用いられるが，励起状態の大きな構造緩和は不安定性と関連する可能性があり[11], D-A系ではない新たな分子設計が望まれる。例外的に，多重共鳴効果[12]という設計も報告されているが，現時点で多様な構造への拡張性等は不明である。

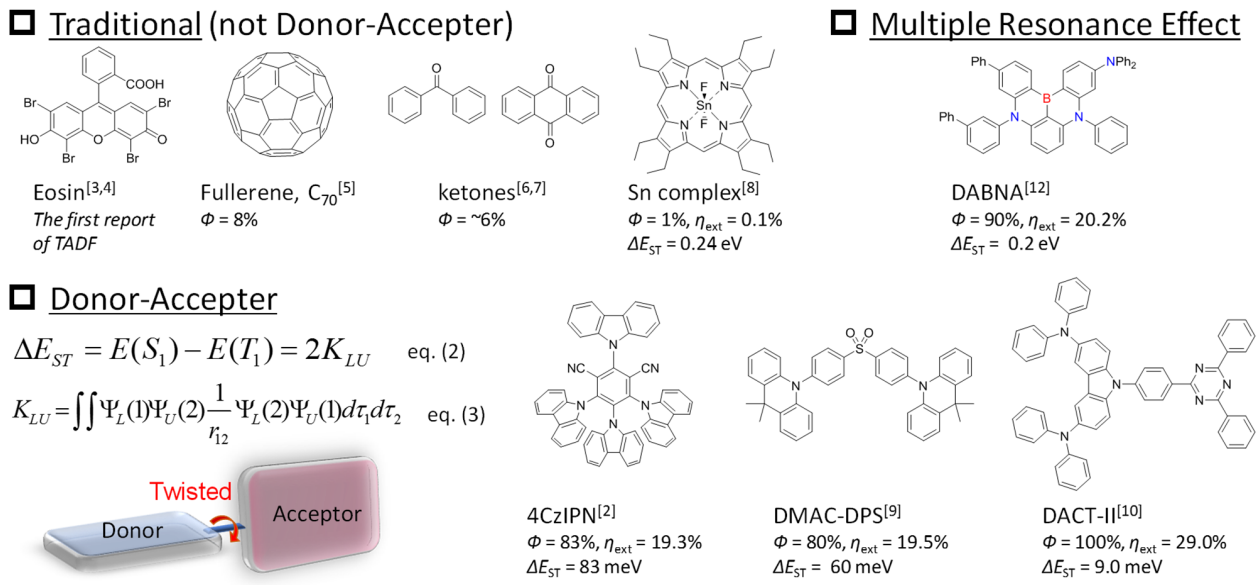


Figure 2. Classification and chemical structures of major classes of TADF emitter.

最近，我々は前述のいずれとも異なる機構「励起状態分子内プロトン移動（ESIPT）反応[13]」によって，TADFに基づく高効率の有機ELデバイスの作製に成功した[14]。この分子設計では，高い量子収率と小さなΔE_{ST}を達成することが可能であり，また，今回我々が用いた化合物は，これまでのTADF材料に全く例がな

い完全に縮環した剛直な構造を有し，高い安定性が期待される分子である。本稿では，詳細な構造解析により，TADFを発現するメカニズムとして，効率的なHOMO-LUMOの分離がESIPT分子で起こることを明らかにしたので，有機ELデバイス特性とともに報告する。ESIPTは，シンプルな設計に基づくため，幅広い展開も期待でき，D-A系，多重共鳴効果に続く新しい分子設計として有望と考えられる。

2．実験方法

2.1 合成

ESIPTを示す材料としてTriquinolonobenzene（TQB）に着目し，文献[15]に従って合成し，昇華により精製した。化合物の同定は，NMR（Bruker AVANCE III 500 MHz spectrometer），IR（JASCO FT/IR-6100），単結晶X線構造解析により行った。

2.2 単結晶X線構造解析

TQBの構造を決定するために， 昇華により作製した単結晶のX線構造解析を行った。 測定は，Rigaku Varimax Saturn724（MoKα）を用い，123 Kで行った。データは，Crystal Clearを用いて処理した[16]。結晶構造はSHELXS-97により直接法で解き，SHELXL-2014を用いて精密化した[17]。水素原子はriding modelを用いて精密化した。Disorderのために，温度因子の精密化にはSIMUおよびRIGUで束縛をかけた。解析ソフトウェアにはYadokari-XGを用いた[18]。

2.3 量子化学計算

基底状態の計算にはDFTを，励起状態の計算には時間依存DFT（TD-DFT）法を用いた。それぞれの構造最適化およびエネルギー計算にはB3LYP/6-31++G（d,p）を用いた。最安定構造であることの確認に，振動数計算を行った。これらの計算には，Gaussian 09および16を用いた[19]。2次元Potential energy surface（PES）の計算において，励起状態の遷移構造を求めるための振動計算を行う必要があるが，Gaussian 09ではnumericalな手法を用いており計算に時間がかかるうえ収束が良くない。しかし，Gaussian 16ではanalyticalな手法が採用されたため励起状態での振動計算が求められるようになった。そのため，励起状態の遷移状態計算にはGaussian 16を用いた。溶媒効果は分極連続体モデル（PCM）で扱い，トルエンを溶媒とした。ホールおよび電子分布の重なり積分の計算には，Multiwfnプログラムを用いた[20]。

2.4 薄膜作製および光物理的特性および電気化学測定

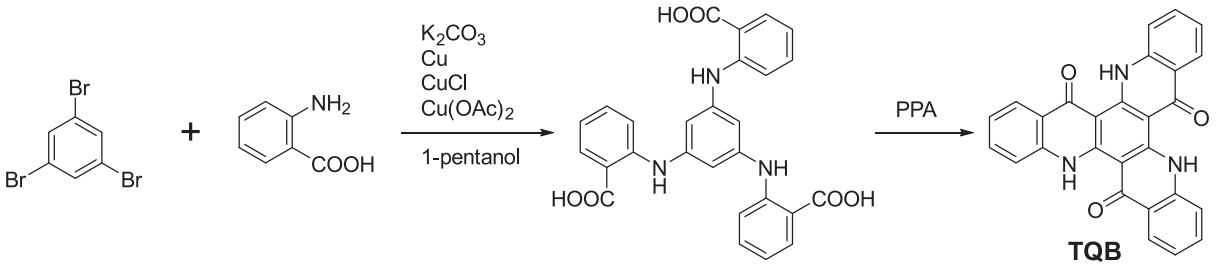
有機薄膜は，洗浄した石英基板，シリコン基板もしくはITO基板上に5 × 10^{-4} Pa以下の真空度で蒸着により作製した。共蒸着膜では，2,8-bis(diphenylphosphoryl)dibenzo[b,d]thiophene (PPT)，9-(4-tert-butylphenyl)-3,6-bis-(triphenylsilyl)-9H-carbazole (CzSi)，bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide (DPEPO)，3,3'-bis(carbazol-9-yl) biphenyl (mCBP)，4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP)をホストとして用いた。発光量子収率は浜松ホトニクス製Quantaurus-QYにより決定した。TQB/DPEPO共蒸着膜の6 Kから300 Kにおける発光寿命測定は浜松ホトニクス製ストリークカメラC4334により行った。サイクリックボルタメトリー測定は，BAS製ALS 608Dを用いた。アセトニトリル/0.1 M TBAPを電解質溶液とし，Ag/$AgNO_3$参照電極，白金カウンター電極，ITO作用電極を用いた。サンプルはITO上に真空蒸着し，スキャン速度100 mV/sで測定を行った。また，HOMOレベルはRiken-keiki AC-3を用いて光電子収量分光法により測定した。化合物の安定性をキセノンランプ（300－400 nm, 10 mW/cm^2）を用いたUV連続照射における蛍光強度変化により評価した。

2.5　デバイス作製

有機EL素子は，ITO/TAPC（30 nm）/TCTA（20 nm）/CzSi（10 nm）/TQB（10 wt%）:host（30 nm）/PPT（40 nm）/LiF（0.8 nm）/Al（100 nm）の構成で作製した。電流密度-輝度-電圧特性はKeysight B2911Aおよびコニカミノルタ輝度計CS-2000を用いて測定した。

3．実験結果

TQBの構造と合成をScheme 1に示した。市販試薬から2ステップ，収率良くグラムスケールで簡便に合成可能であった。TQBの構造は，顔料として知られるキナクリドンの部分構造であるアクリドンからなる。キナクリドンは，対候性，耐熱性が非常に優れており[21]，TQBも同様に高い安定性を示すと考えられた。実際に，TQBの熱分析では，昇華に至るまで分解せず，光劣化試験によって，励起状態でも非常に優れた安定性を有することが明らかとなった。



Scheme 1. Synthesis of triquinolonobenzene.

キナクリドンが分子間で強固な水素結合を形成するのに対し，TQBは3か所の分子内水素結合部位を有する。基底状態および励起状態においてアクリドン様式のN－H···Oもしくはキノリノール様式のN···H－Oのどちらの構造が安定なのかを知ることは，TQBの光物理的特性を理解する上で非常に重要である。そこで，TQBの構造について，NMR，単結晶X線構造解析，量子化学計算を用いて調べた。NMRにおいて，水素結合部位のプロトンは，キナクリドンに比べ低磁場領域へ大きくシフトしていた。これは，強い分子内水素結合を示唆するものである。また，水素結合プロトンに対しては1本のピークのみが観測されたことから，基底状態では3か所全て同じ様式の対称性の高い構造を有することが分かった。

単結晶X線構造解析の結果をFigure 3に示した。TQBは，ほぼ平面（RMS = 0.036 Å）の構造であり，強固なπスタック(3.39 Å)を形成している。そのため，50%のdisorderが生じており，水素結合部位に関して細かい情報を得ることが難しかった。

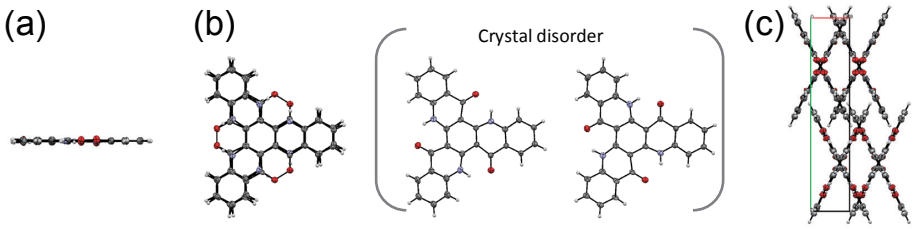


Figure 3. Crystal structure of TQB. (a) Side view. (b) Front view with disorder. (c) Packing arrangement of TQB along with the *c*-axis.

より詳細な構造およびESIPT過程を含む励起状態の構造を調べるためにDFT計算を行った(Figure 4)。水素結合部位における4つの異性体構造（TQB-TA, TB, TC and TD）それぞれについて，基底状態および励起状態の構造最適化を行った。その結果，基底状態においてはアクリドン様式のTQB-TAが最も安定であり，励起状態では1つプロトンが移動したTQB-TB構造が最も安定であることが分かった。そのため，発光過程としては，TQB-TAの構造で励起された後，分子内水素結合を通してESIPTが生じTQB-TBの構造になり，そこから発光し，その後TQB-TAの構造に戻ると考えられる。ここで，TQB-TCの励起状態もTQB-TAよりエネルギーが低い。TQB-TBとTQB-TC間では大きなエネルギー差があるが，2つのプロトンが協奏的に移動しTQB-TAからTQB-TCが直接生成する可能性が考えられる。そこでより詳細な計算として2次元ポテンシャルマップの解析を行った（Figure 5）。

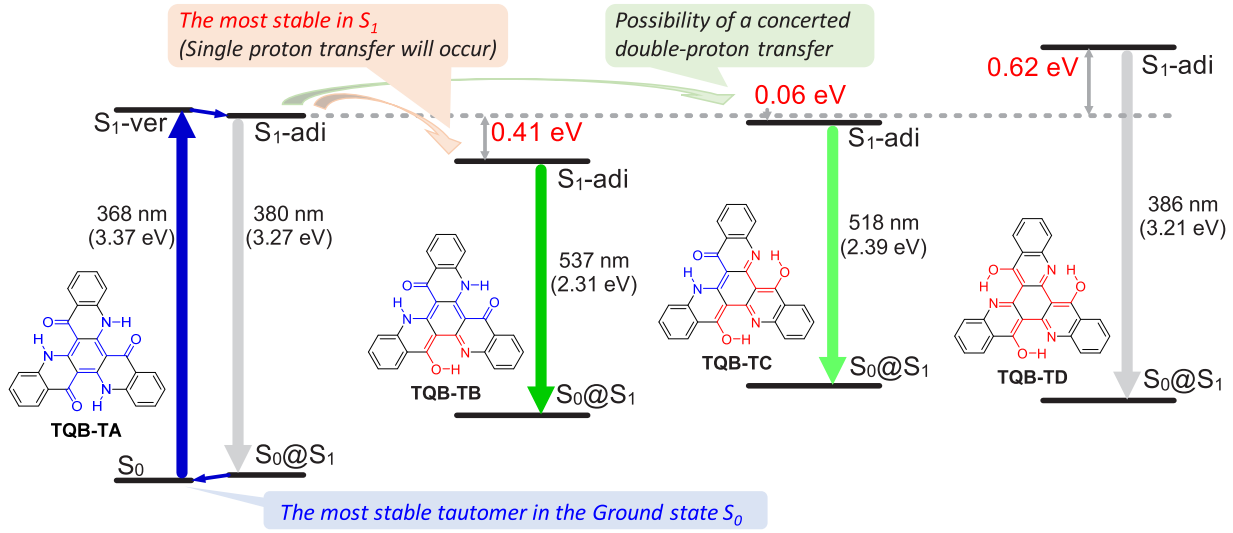


Figure 4. The proton transfer model for TQB. The energy diagram shows the computationally calculated energies in the ground state for TQB-TA and in the excited state for TQB-TA, TQB-TB, TQB-TC, and TQB-TD. S_1-ver: vertical excitation. S_1-adi: adiabatic excitation.

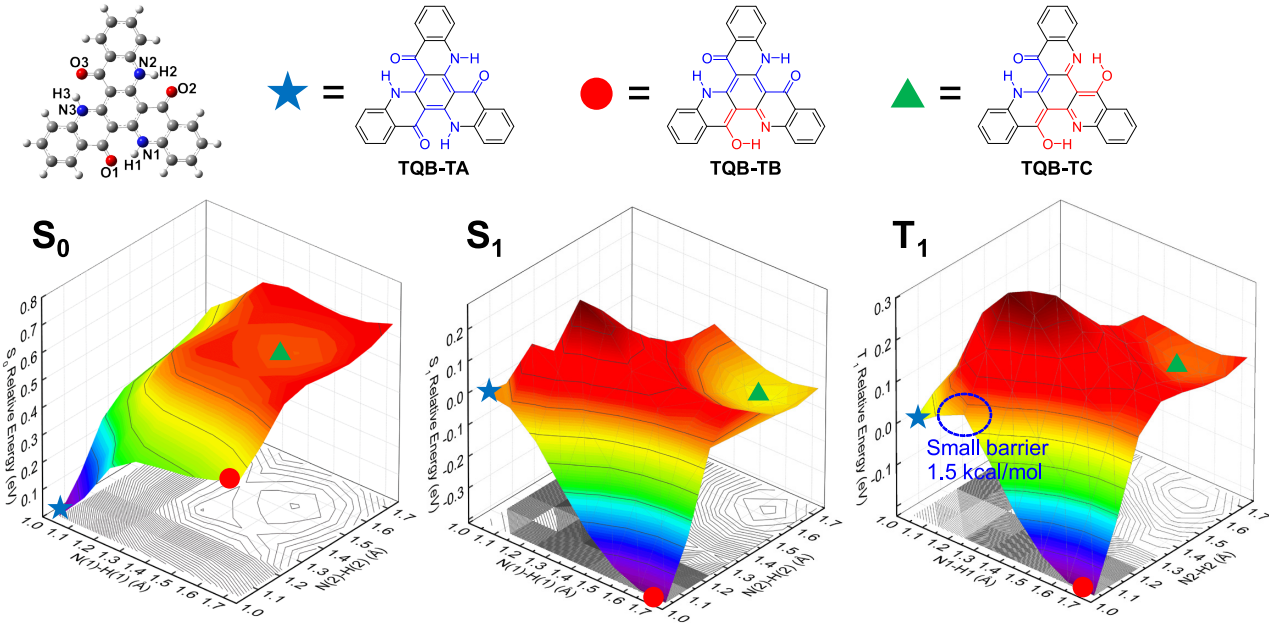


Figure 5. Calculated potential energy surface plots. Symbols: star = TQB-TA, circle = TQB-TB, triangle = TQB-TC. TQB-TD was not investigated because of its much higher energy at its stationary point.

励起状態のS_1およびT_1マップにおいて，TQB-TAからTQB-TCへの異性化には大きな活性化エネルギーがある。一方，TQB-TBへの異性化についてはほとんどエネルギー障壁がないことから，非常にスムーズかつ効率的にプロトンが移動できる。また，基底状態のS_0マップにおいてもTQB-TBからTQB-TAは活性化エネルギーがなく，発光後速やかにTQB-TAに戻ると考えられる。これらの結果から，基底状態ではTQB-TA，励起状態ではTQB-TBが存在すると結論づけた。

Figure 6aに示すように，基底状態構造のTQB-TAでは，HOMOおよびLUMOは分子全体に分布しており，それらの重なりは大きい。一方，励起状態の構造であるプロトン移動後のTQB-TBでは，分子軌道が大きく異なり，HOMOとLUMOの分離が達成されている。また，Figure 6bからは重なり積分がTQB-TBで大きく

減少していることが明らかである。さらに，ΔE_{ST}の計算値もESIPTとともに大きく減少しており，TQBはESIPTを起こすことでTADFの発現が期待できることが分かった。この結果は，ESIPT過程がTADFのためのHOMO-LUMO分離を与える新たな設計指針になりうることを示している。

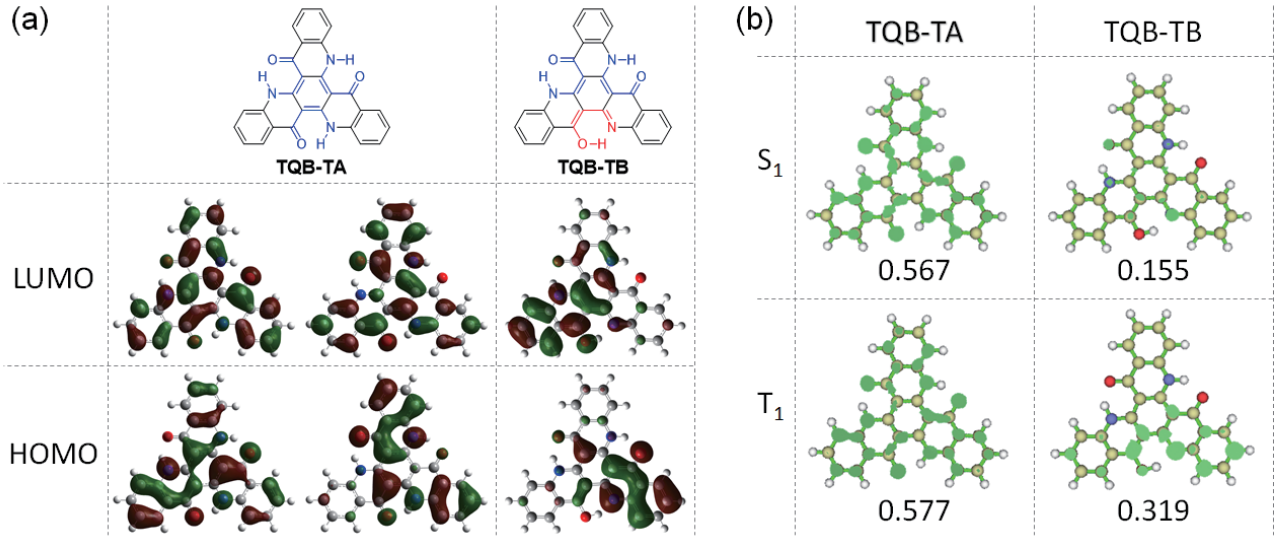


Figure 6. (a) Distributions of electron density in HOMO and LUMO. (b) Overlap integrals of hole and electron distributions for the S_1 and T_1 of TQB-TA and TQB-TB.

TQBの発光特性についてFigure 7にまとめた。ESIPT分子は4準位のサイクルにより，大きなストークスシフトを示すことが特徴である。実際に，Figure 7aの溶液中のTQBの吸収および発光スペクトルでは，100 nm以上の大きなストークスシフトが観測されている。またこれらはDFT計算と非常によく一致している。ここで，吸収スペクトルはTQB-TA構造，発光スペクトルはTQB-TB構造の計算結果を示しており，ESIPT過程によるTQB-TBからの発光を支持している。Figure 7bは，ドープ薄膜，ニート薄膜，単結晶のスペクトルであるが，いずれもほぼ同じ発光極大を示した。トルエン溶液，ドープ薄膜，単結晶いずれもPL量子収率は50～60%程度であった。単結晶においても高い量子収率が得られたのは，ESIPT材料が疑似的なホストゲストシステムを形成するためと考えられる。

Figure 7cのように，TQBドープ薄膜では明瞭なマイクロ秒オーダーの遅延蛍光が観測され，TADFに典型的な温度依存性も見られた。Arrheniusプロットから求めたTADFの活性化エネルギーΔE_a^{TADF}は，200 meV程度とRISCを生じるのに十分小さな値であった(Figure 7d)。これらの結果から，TQBはESIPTを示し，かつTADF性を有することが確認できた。

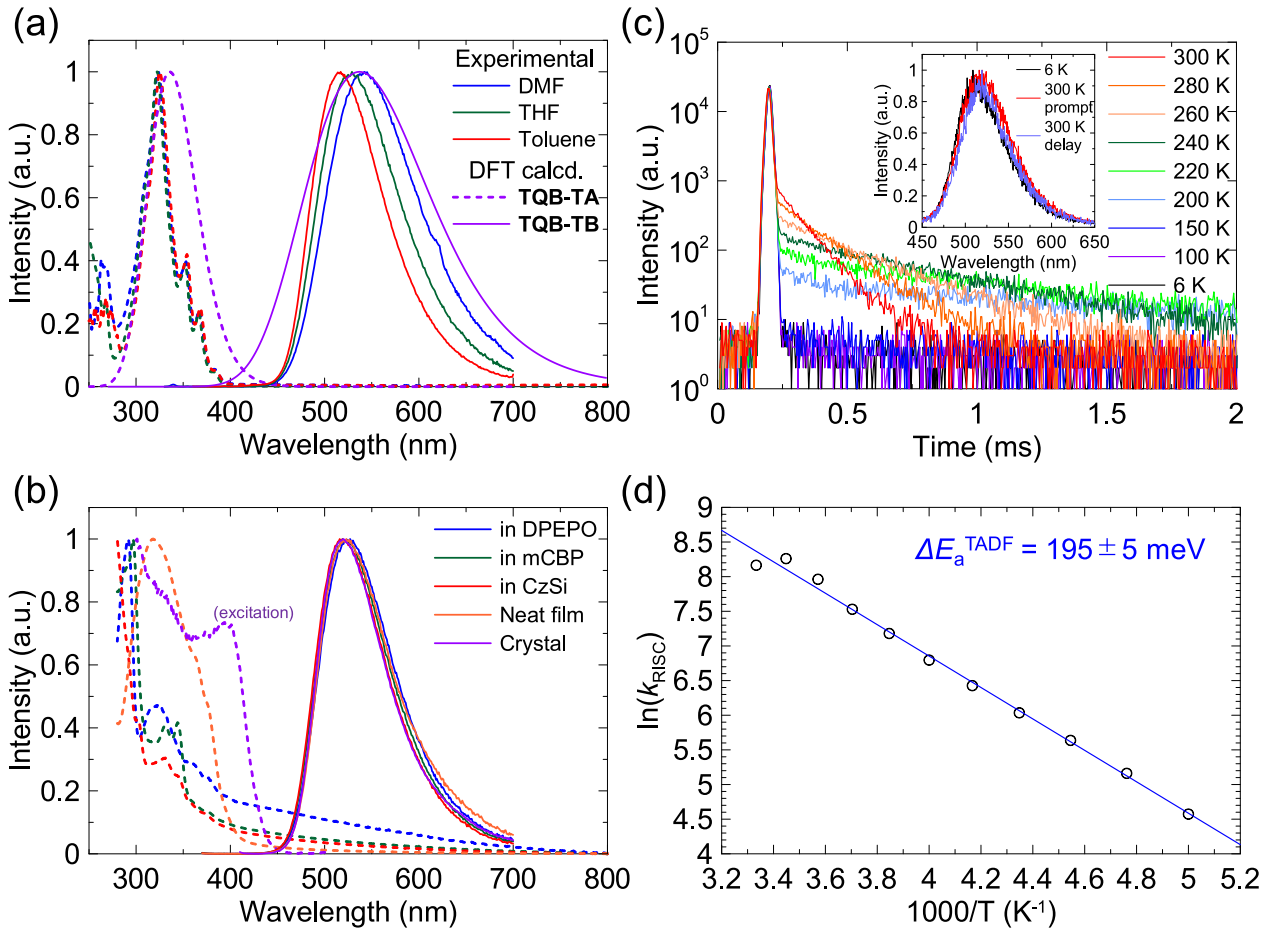


Figure 7. (a) UV-vis absorption (dashed lines) and PL spectra (solid lines) for TQB measured in solution and calculated by DFT. (b) UV-vis absorption and PL spectra for TQB-doped films (ca. 10 wt%), a neat TQB film, and a TQB crystal. (c) Temperature dependence of transient PL decay for a TQB-doped film of DPEPO. Inset: PL spectra at 6 K and at 300 K. (d) Arrhenius plot of the reverse ISC rate from the triplet to the singlet state. k_{ISC} set to 6 × 10^7 s^{-1}.

有機EL素子の作製にあたり，TQBのHOMOレベルを測定した。サイクリックボルタメトリーでは約－6.1 eV，光電子収量分光法では約－6.0 eVと見積もられた。吸収スペクトルから見積もったエネルギーギャップより，LUMOレベルは約－2.9 eVであった。

有機EL素子は，Figure 8aの構成で作製した。発光層は，ホスト材料にTQBを10 wt%ドープした。まず，いずれのデバイスにおいても，PLと同様のELスペクトルが得られ（Figure 8b），電流励起下でもTQB-TBからのみ発光することが分かった。CzSiやPPTなどの高いT_1エネルギーのホストを用いた場合，14%の外部量子効率を達成した(Figure 8c)。DPEPOホストはT_1エネルギーが高いが，大きな注入障壁および低い電荷輸送性のために，*J*-*V*特性が劣っており（Figure 8d），外部量子効率も低かった。また，mCBPやCBPホストのように，T_1エネルギーが減少するにつれ外部量子効率が減少する傾向が見られた。しかし，PL量子収率および配向性評価による光取り出し効率[22]を考慮すると，いくつかのデバイスにおいては，ほぼ100%の励起子生成効率が実現されていることが確かめられた。このことから，電流励起で生成する三重項励起子が，ESIPT過程を伴っても効果的に発光に寄与できることが分かった。過去にも，ESIPTを示す分子からのTADFの報告が1件あるが[23]，有機EL素子における三重項励起子の寄与を実証したのは今回が初めてである。本研究の結果より，ESIPTによるTADFは，優れた有機EL材料をもたらす材料選択肢となることが期待される。

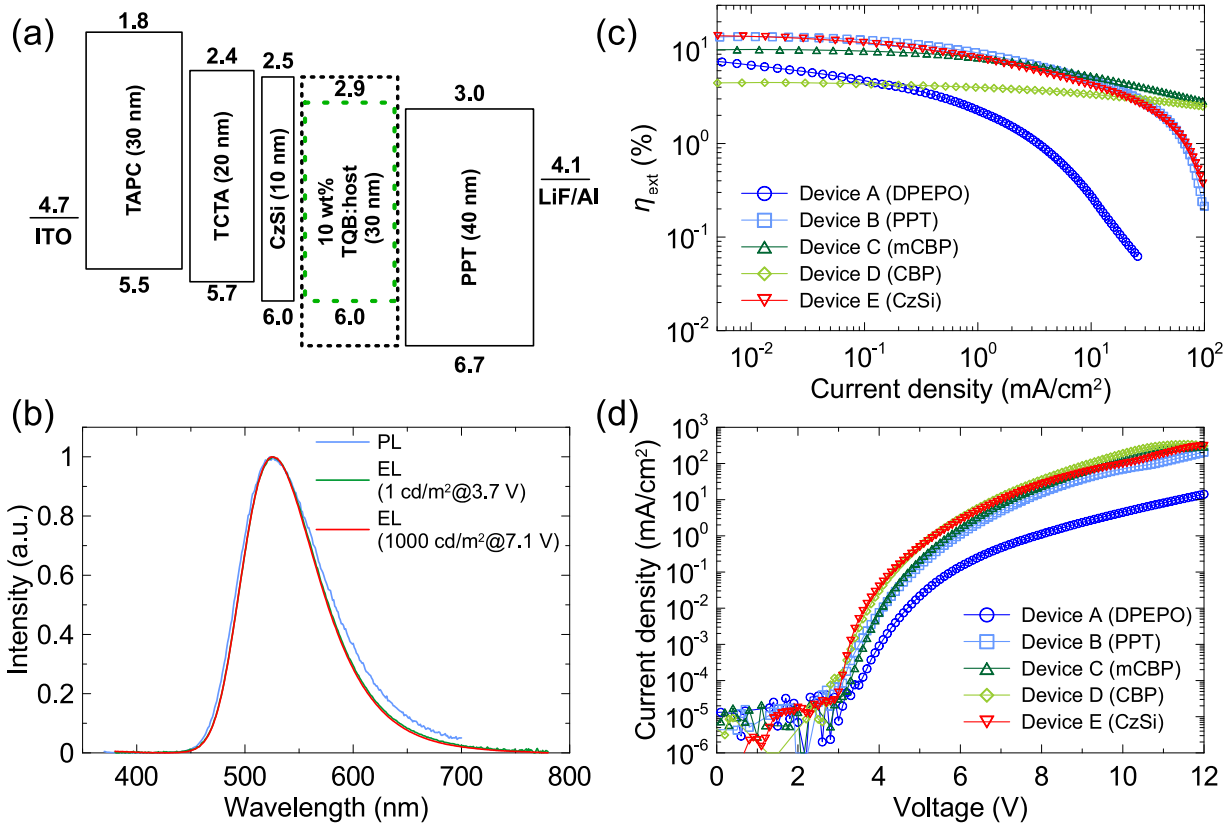


Figure 8. OLEDs characteristics using TQB as the emitter. (a) Energy level diagram of the devices. Energy levels are in units of eV, and values in parentheses indicate layer thicknesses in nm. (b) PL and EL spectra for TQB-doped film of PPT. (c) External EL quantum efficiency as a function of current density for OLEDs with different host materials. (d) Current-density-voltage characteristics of the OLED devices.

4．まとめ

本研究では，ESIPTを示す分子TQBについて，まず，単結晶X線構造解析や量子化学計算を用いて，その構造について明らかにした。TQBは，完全に縮環した平面構造であり，これまでのTADF材料とは全く異なる特徴を有している。また，単結晶において強固なπスタック構造を形成しているが，ほとんど濃度消光が見られないことが分かった。

続いて，ESIPTによりHOMOとLUMOの分離が可能であり，その結果，TADFが発現しうることを示した。また，そのような材料を用いた初めての有機ELを報告した。電流励起においても効率的なTADFの寄与が認められ，高効率有機ELのためのTADF材料の新たな分子設計としてESIPTが有効であることを実証した。

TQBがこれまでのTADF材料にはない構造でありながらTADFを実証したように，この分子設計指針は，TADFの構造の自由度を拡張し，ドナーアクセプタ系に留まらない幅広い材料の導出を可能にすると考えられる。

謝辞

単結晶X線構造解析装置(Varimax-Saturn Mo)は九州大学中央分析センターの装置を使用した。また，本研究はERATO「安達分子エキシトン工学プロジェクト」（グラント番号：JPMJER1305）の一環として行われた。加えて，九州大学エネルギー研究教育機構「若手研究者・博士課程学生支援プログラム」の助成を受けたものです。

参考文献

[1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl*. Phys. Lett. **51**, 913–915 (1987).

[2] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature* **492**, 234–238 (2012).

[3] M. S. Boudin, *J*. *Chim*. *Phys*. **27**, 285–290 (1930).

[4] C. A. Parker and C. G. Hatchard, *Trans*. *Faraday Soc*. **57**, 1894–1904 (1961).

[5] M. N. Berberan-Santos and J. M. M. Garcia, *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **118**, 9391–9394 (1996).

[6] P. F. Jones, A. R. Calloway, *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **92**, 4997 − 4998 (1970).

[7] S. A. Carlson and D. M. Hercules, *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **93**, 5611–5616 (1971).

[8] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato and C. Adachi, *Adv. Mater.* **21**, 4802–4806 (2009).

[9] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka and C. Adachi, *Nat*. *Photon*. **8**, 326–332 (2014).

[10] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata and C. Adachi, *Nat*. *Commun*. **6**, 8476 (2015).

[11] A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima and C. Adachi, *J*. *Phys*. *Chem*. *C* **119**, 23845–23851 (2015).

[12] T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono and T. Ikuta, *Adv. Mater.* **28**, 2777–2781 (2016).

[13] J. E. Kwon and S. Y. Park, *Adv. Mater.* **23**, 3615–3642 (2011).

[14] M. Mamada, K. Inada, T. Komino, W. J. Potscavage, H. Nakanotani, and C. Adachi, *ACS Cent*. *Sci*. **3**, 769–777 (2017).

[15] M. D. Gordon, E. E. Jaffe and A. Foris, *Dyes Pigments* **12**, 301–305 (1990).

[16] CrystalClear: Rigaku Corporation, Tokyo, Japan, 2005.

[17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A **64**, 112–122 (2008)

[18] C. Kabuto, S. Akine, T. Nemoto, E. Kwon, *J*. *Cryst*. *Soc*. *Jpn*. **51**, 218–224 (2009).

[19] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[20] T. Lu, F. Chen, *J*. *Comput*. *Chem*. **33**, 580–592 (2012).

[21] W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments,* 3rd ed.; Wiley-VCH: Weinheim 2004.

[22] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz and C. Mayr, *Phys*. *Status Solidi A 210,* 44–65 (2013).

[23] S. Park, O.-H. Kwon, Y.-S. Lee, D.-J. Jang and S. Y. Park, *J*. *Phys*. *Chem*. *A* **111**, 9649–9653 (2007).

酸化物表面の水素吸着挙動

橋爪健一

九州大学総合理工学研究院エネルギー科学部門

Hydrogen adsorption behavior on oxide surfaces

Kenichi Hashizume

Department of Advanced Energy Engineering Science, Kyushu University

Abstract

Adsorption behavior of hydrogen on typical oxides was examined with a tritium imaging plate technique. Single crystals plates of alumina, spinel and zirconia, and quarts glass plates were used as specimens. There were no apparent differences among these oxides for the adsorption behavior of T except for the case of the water vapor exposure to the quarts glass. For tritium gas (DT) exposure, the activation energy for T adsorption, $\Delta_{act}H$, and its adsorption energy, $\Delta_{ad}H$, on the oxide surfaces were estimated to be + 40 ± 5 kJ/mol and − 130 ± 50 kJ/mol, respectively.

1．はじめに

酸化物の表面への水素吸着脱着挙動、内部への水素溶解放出挙動解明は、水素を燃料とする水素エネルギーや核融合炉で重要である。我々は水素の放射性同位体である三重水素（トリチウム）を利用しながら酸化物と水素の相互作用を探ってきた。

酸化物には比較的水素を吸収しにくい酸化物群と水素あるいは水蒸気を吸収しやすい酸化物群がある。前者は、多くの一般的な酸化物、石英ガラス、アルミナ、ジルコニアなどであり、その水素溶解量は ppm レベルであることが多い。後者は、1980 年代以降研究が進められているプロトン導電体酸化物として知られているもので、その水素溶解量は % 程度に達し、溶解した水素の導電性を利用して電気化学デバイス応用が期待されているものである。酸化物への吸収については酸化物によって大きな違いが有る。また、水素の吸着についても溶解過程あるいは脱着過程の前段階であり、いずれの酸化物でも重要である。水素の吸着現象は、理論的にも進展し、最近では第一原理計算などの結果も報告されている [1-7]。一方で、吸着量などは酸化物粉末などを用いた研究が多く [8]、バルク材を用いた測定では、粉末ほどの表面積が得られず吸着水素量が制限されるため、結果として、面指数と吸着量の関連などについて詳細は不明なことが多い。ここで使用したトリチウムイメージングプレート法は、平滑表面の物質、材料に吸着したトリチウムの２次元分布の分析に非常に適しており、トリチウムの放射能測定により微量の水素分析が可能である。本報では、このイメージングプレート法を使用することによって水素を吸収しにくい酸化物について、特に表面吸着、脱着について注目した研究結果を報告する。

2．イメージングプレート法について

物質・材料あるいは生物試料などの表面に付着・吸着した放射性物質の検出、測定には、放射性物質から放出される放射線の種類にもよるが、多くの分析法が有る。β 線を放出する H-3、C-14、P-32 などの分析にはイメージングプレート（以下、IP）法が簡便で精度良く測定ができる方法として多く用いられている。IP は輝尽性蛍光体（Photo-Stimulated Phosphor : BaFX : Eu^{2+}（X = Br, I））粉末を塗布した下敷形状として製品化

されている。輝尽性蛍光体は Fig. 1[9] のようなバンド構造を持つ蛍光体で、β線などの放射線エネルギーを蛍光体中の不純物準位にトラップされた電子として一時的に蓄え、それを赤色光で励起しその後放出される青色光を検出することで測定がなされる。また、Fig. 2[9] に示すように、同じ２次元測定に用いられる X 線フィルムなどに比べ広いダイナミックレンジを持つことが特徴で、蛍光体から放出される青色光強度は、蓄えられた放射線のエネルギーに広い範囲で比例する。特に微弱な放射線にも適応可能で、Fig. 3 に示すように、野菜に自然に含有される微量の K-40 からの放射線の検出も可能である。トリチウムから放出されるβ線はそのエネルギーが低く（最大値 18.6 keV、平均値 5.8 keV）飛程が短いことから、トリチウム検出専用の IP が準備される。逆に、β線の飛程が短いことから（大気中で数 mm、材料中で数μm）２次元分布の空間分解能は高くなる。空間分解能は蛍光読取り用の IP リーダーの機種にもよるが現状 25μm 程度である。また、β線の飛程が材料中で数μm であるから、測定結果の解釈には注意が必要で、材料表面に吸着したトリチウムと材料中に溶解したトリチウムを分離する必要が有る。さらに、材料中に溶解したトリチウムの分析可能な範囲は表面近傍に限られるので、表面からトリチウムの漏出速度が早い時には、低温での測定など漏出防止の対策が必要となる。

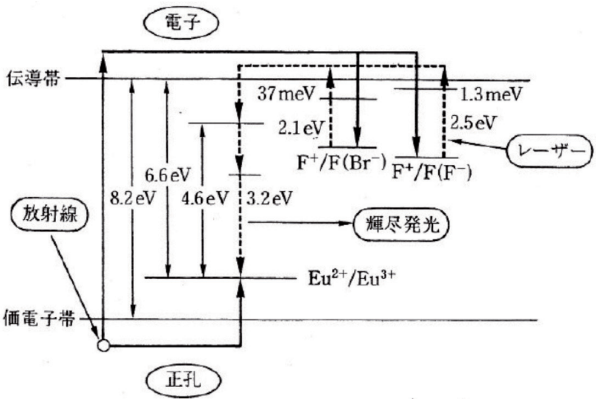


Fig. 1 Band structure of Photo-Stimulated Phosphor (BaFX : Eu^{2+}(X = Br, I))[9].

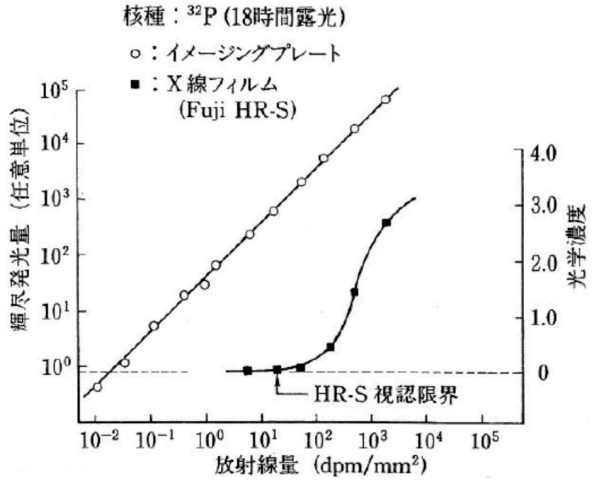


Fig. 2 Camparison between Photo-Stimulated Phosphor and X-ray film[9].

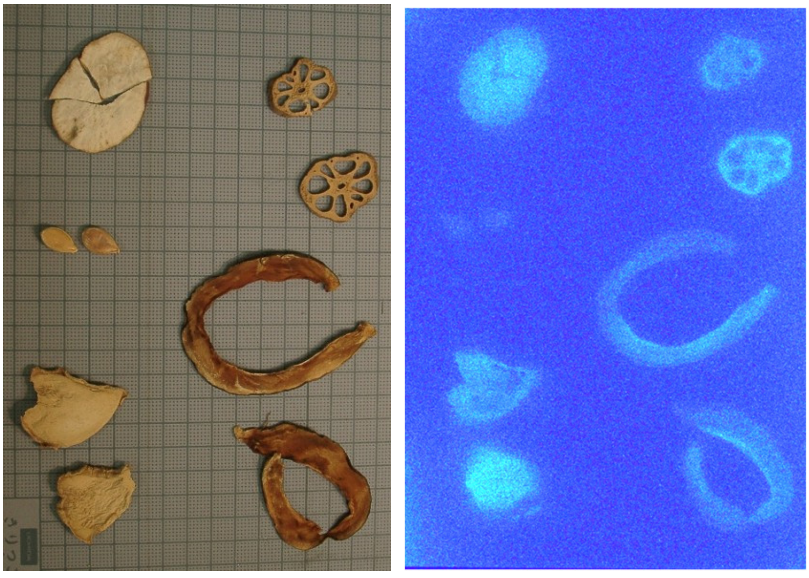


Fig. 3 Dried vegetables (sweet potato, ginger, lotus and pumpkin) and their PLS values.

3．実験

トリチウム吸着実験に使用した酸化物として、鏡面研磨した板状（10×10×0.5 mm^3）の単結晶（Table 1、アルミナ、ジルコニア、マグネシアスピネル）および石英ガラス（東ソー製 water free および 1000 ppm OH）を使用した。これらを石英ガラス製反応管にいれ、重水素希釈したトリチウムガス（DT）またはトリチウム水蒸気（DTO）中で曝露し吸着実験を行った。トリチウムガスの圧力、トリチウム濃度はそれぞれ 133Pa、$5x10^{-2}$ ～ 17%、水蒸気の場合は 3kPa、3 $x10^{-4}$ ～ 0.1%、吸着温度は室温から 1273 K、吸着時間は最大 5 時間とし、吸着実験後石英ガラス管を室温の水で冷却し、トリチウム含有ガスを回収して試料を取出した。トリチウム曝露した試料を IP（TR2025, GE Health Care Co.）上にセットし、室温暗所で露光した。露光時間は、表面トリチウム量に応じて 15 分から 3 日とした。露光した IP を IP リーダー（FLA7000, FUJIFILM）で読み取り、得られる蛍光強度（Photo-Stimulated Luminescence、PSL 値）とトリチウム標準試料（ART 123A, American Radiolabeled Chemicals, Inc.）から、トリチウム表面濃度を算出し、吸着量の同位体依存性は無視できるものとしてトリチウム濃度から表面の全水素量を決定した。

Table 1. O density of the oxide surface and adsorption energies $\Delta_{ad}H$ of hydrogen according to the first principle calculations.

Oxide	Al_2O_3	$MgAl_2O_4$	ZrO_2
Structure & Surface	Hexagonal (0001)	Cubic (100)	Tetragonal (101)
O ion surface density (/cm^2)	1.5 × 10^{15}	1.7 × 10^{15}	1.9 × 10^{15}
$\Delta_{ad}H$ (kJ/mol)	− 227 [6]	− 265 [5]	− 199 [2]

4．結果と考察

Fig. 4 に単結晶試料の写真と IP 測定結果の一例を示す [10]。Fig. 5 は DT あるいは DTO を 1 時間曝露したあとの表面水素量の測定結果である。まず、いずれの酸化物でも吸着温度が同じであればほぼ同じ吸着量を示していることが分かる。それぞれについて詳細に見ていくと、DT 曝露の場合、室温程度では吸着量は非常に低いが、温度の上昇とともに増加し、600℃付近で 10^{15} H/cm^2 を超え、さらに高温になると低下する。最大吸着量の 10^{15} H/cm^2 という値は、Table 1 に掲載したように、平滑な酸化物表面のイオン数に相当し、水素は酸化物表面の酸素イオンあるいは金属イオンと結合し、ほぼ飽和した状態となっていると考えられる。一方、水蒸気の場合は、よく知られているように室温付近から吸着が生じ、飽和吸着量に近い値になっている。ただ、室温付近の吸着の場合は、水蒸気自体の脱着あるいはトリチウムの同位体交換などにより、吸着量は数時間で低下していく。温度を上げて、200℃を超えるような温度では、そのような時間とともに低下する現象は見られなくなり、水蒸気分子の吸着から、水素ガス曝露と同じく酸化物と水素の結合を形成する吸着に変わっているものと考えられる。最大吸着量は 500℃程度で水素ガスの場合より若干低い。また、さらに高温では、酸化物単結晶の場合は、水素ガスの場合と同じく水素量は低下しているのに対し、石英ガラスでは含有 OH 量に関わらずさらに増加が見られる。石英ガラス

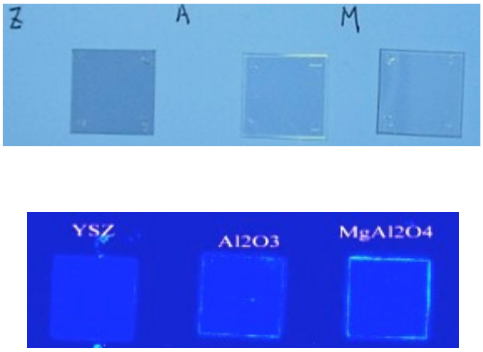


Fig. 4 Photographs and PSL images of single-crystal specimens (10×10×0.5 mm^3)[10].

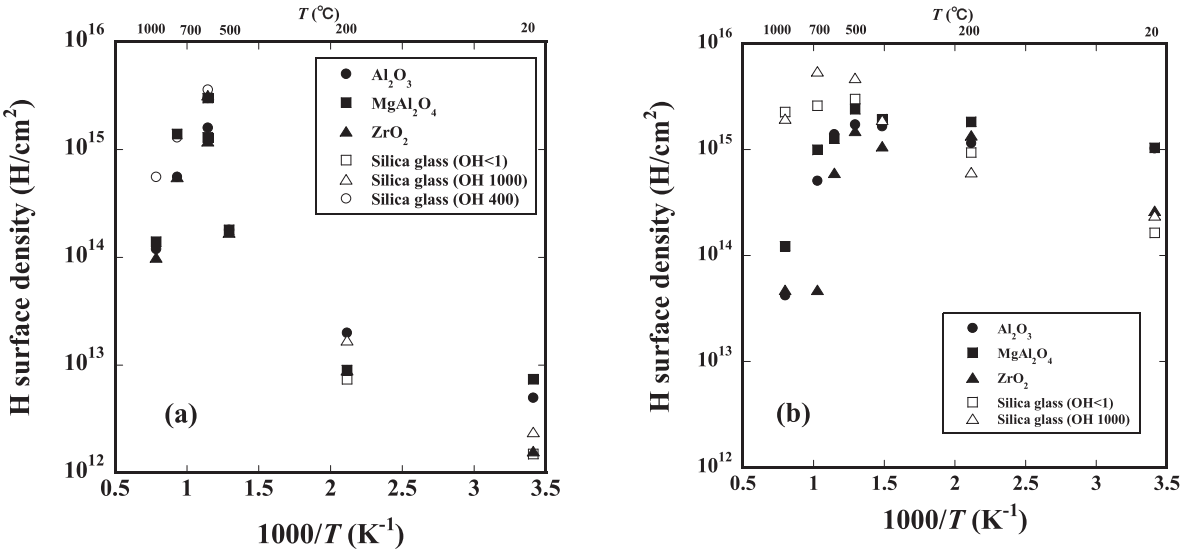


Fig. 5 Hydrogen surface density on oxide samples exposed to (a) DT gas and (b) DTO vapor for 1 h.

の場合には、表面のみの吸着ではなく、一部の水素が表面から溶解浸透している可能性があり、前述のようにIPによる測定では溶解したトリチウムからの水素も検出するため、水素量が飽和吸着量を超えるような値を示しているものと考えられる。一方、酸化物単結晶については水素のバルクへの溶解量は数ppm程度と小さいので、溶解水素からの影響は小さいと考えられる[10]。

Fig. 6に酸化物表面および近傍での水素の状態のモデル図を示す。ここでは、酸化物単結晶については700℃以上の温度で吸着は平衡に達していると仮定し、次式のような温度依存性を持つものとして、水素吸着量 C_{ad} の温度変化から、吸着の結合エネルギー（$\Delta_{ad}H$）を評価した。

$$C_{ad} = C_s \exp(-\frac{\Delta_{ad}H}{k_B T}) \quad (1)$$

ここで、C_s は飽和吸着量、k_B はボルツマン定数である。得られた吸着の結合エネルギーの結果は、水素ガス、水蒸気で大きな差はなく、−130 ± 50 kJ/molとなった。実験データのばらつきが大きいため、誤差も大きいがその値は−100 kJ/molを下まわり、大きな結合エネルギーを示す値となった。Table 1に示した第一原理計算などで求められた値よりはやや低いものの、強い吸着を示すものであった。今後さらにデータ数を増やし、より正確な結合エネルギーの評価を行っていきたい。

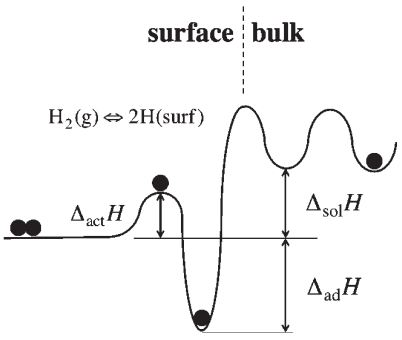


Fig. 6 Hydrogen adsorption model and energy diagram.

次に、水素ガス吸着について、600℃以下の低温域での吸着速度を元にFig. 6中の吸着のための活性化エネルギー（$\Delta_{act}H$）の評価を行った。吸着量の時間変化 $C_{ad}(t)$ が、次式で表されるとして

$$\frac{dC_{ad}(t)}{dt} = k(T)[C_s - C_{ad}(t)] \quad (2)$$

ここで、$k(T)$ は吸着速度係数である。上式を積分して、

$$C_{ad}(t) = C_s[1-\exp(-k(T)t)] \quad (3)$$

となる。Fig. 7 に水素ガス曝露の場合の酸化物単結晶表面への 500℃と 600℃での吸着量の時間変化を示す。この曲線から $k(T)$ を決定し、また、$k(T)$ が次式で表されるとして、$k(T)$ の温度依存性をプロットすると、

$$k(T) = k_0 \exp(-\frac{\Delta_{act}H}{k_B T}) \quad (4)$$

Fig. 8 となる。この図から水素ガスの場合の吸着活性化エネルギー $\Delta_{act}H$ を決定すると、+40 ± 5 kJ/mol となった。

ここで用いた単結晶中の水素ガスの場合の溶解熱 $\Delta_{sol}H$ は +80 kJ/mol 程度であり [10]、吸着の活性化エネルギー、吸着の結合エネルギーを合わせて、Fig. 6 中の各エネルギーを決定することができ、酸化物表面への水素の吸着、吸収現象の外観を知ることができるようになった。今後は、単結晶については他の面指数の場合の吸着量測定、石英ガラスの高温での吸着、吸収挙動の解明を進めたい。

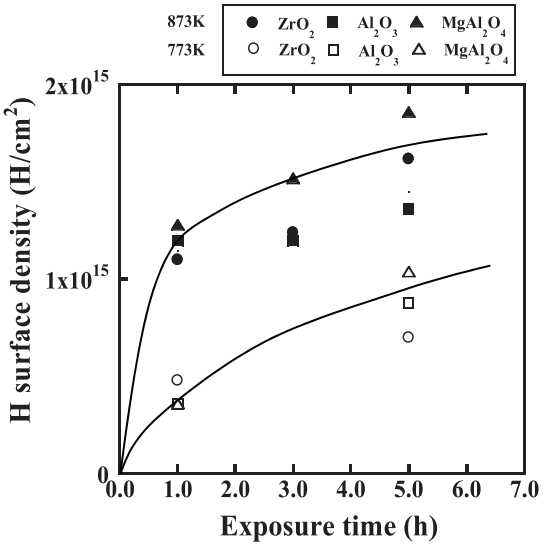


Fig. 7 Time evolution of hydrogen adsorption at 773 and 873 K for the hydrogen (DT) gas exposure. Lines are drawn for eye-guide.

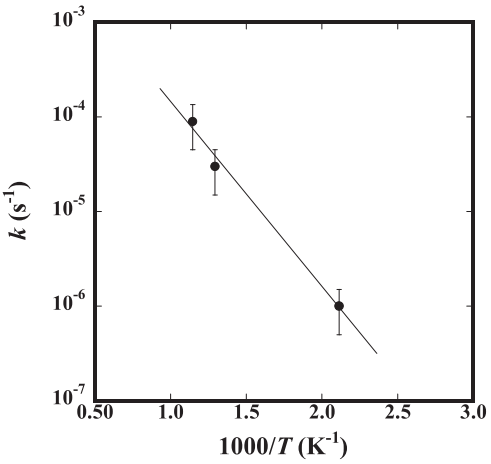


Fig. 8 Adsorption rate constant $k(T)$ in DT exposure.

5．終わりに

トリチウムガス（DT）およびトリチウム水蒸気（DTO）を用いて酸化物（アルミナ、ジルコニア、マグネシアスピネルおよび石英ガラス）表面上の室温付近から高温での吸着実験を実施し、イメージングプレートを用いて吸着量の測定を行った。200℃程度までの温度では、水素ガスと水蒸気の吸着挙動は異なり、水蒸気は吸着するものの水素ガスではほとんど吸着は起こらない。高温になればほぼ同じような吸着挙動を示し、吸着量は吸着時間とともに上昇し、水素は表面物質と強い吸着を示し、酸化物材料による差も小さい。600℃以上の高温では、石英ガラスを除いて吸着量は低下していく。以上のような吸着挙動から、吸着活性化エネルギー $\Delta_{act}H$ は +40 ± 5 kJ/mol、吸着の結合エネルギー（$\Delta_{ad}H$）は −130 ± 50 kJ/mol となった。

謝辞

今研究には、富山大学水素同位体科学研究センターおよび核融合科学研究所との双方向共同研究プログラム（NIFS11KUHR014）の協力を得た。ここに謝意を表す。

参考文献

[1] H. Nakatsuji et al., "Theoretical study on the molecular and dissociative adsorptions of H_2 on a ZrO_2 surface", J. Phys. Chem., 98 (1994) 11840-11845.

[2] Hofmann et al., "Hydrogen adsorption on tetragonal ZrO_2(101) surface: a theoretical study of an important catalytic reactant", Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 3500-3508.

[3] J. Greeley and M. Mavrikakis, "Surface and Subsurface Hydrogen: Adsorption properties on transition metals and near-surface alloys", J. Phys. Chem. B 109 (2005) 3460-3471.

[4] J. Yang et al., "Water adsorption on hydroxylated silica surfaces studied using the density functional theory", Phys. Rev. B, 71 (2005) 035413.

[5] M. K. Rasmussen et al., "Stable cation inversion at the $MgAl_2O_4$(100) surface", Phys. Rev. Lett., 107 (2011) 036102.

[6] G. Zhang et al., "Mechanism for adsorption, dissociation and diffusion of hydrogen in hydrogen permeation barrier of α-Al_2O_3: A density functional theory study", Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013) 1157-1165.

[7] W. Mao et al., "First-Principle study of hydrogen adsorption and permeation in reconstructed cubic erbium oxide surfaces", Fusion Eng. Des., 89 (2014) 1294-1298.

[8] V. E. Henrich and P. A. Cox, "The surface science of metal oxides", Cambridge University Press 1994, and references therein.

[9] 宮原諄二、固体物理 30 (1995) 674.

[10] K. Hashizume et al., "Study on kinetics of hydrogen dissolution and hydrogen solubility in oxides using imaging plate technique", J. Nucl. Mater., 442 (2013) S880-S884.

光電子分光および軟 X 線吸収分光による鋼中炭素の深さ分解状態解析

二宮　翔[1]、神谷　和孝[2]、西堀　麻衣子[1,3]

[1] 九州大学大学院総合理工学府
[2] 九州大学先導物質化学研究所
[3] 九州大学大学院総合理工学研究院

Chemical state analysis in depth direction for carbon in steel by photoelectron spectroscopy and soft X-ray absorption spectroscopy

Kakeru Ninomiya[1], Kazutaka Kamitani[2], Maiko Nishibori[1,3]

[1,3] Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University
[2] Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

Abstract

In order to understand the local structure and chemical state change of interstitial solid solution of carbon in low-carbon steel, C-K near edge X-ray absorption spectroscopy measurement has been tried. Furthermore, the effect of oxidation and corrosion layer on the surface of the low-carbon steel was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. As a result, it was found that ferric hydroxide and carbon exist in uppermost surface and iron oxide exists in lower layer. The C-K NEXAFS spectra of the polished low-carbon steel using total electron yield were reflecting chemical state of the uppermost surface of bulk sample, which consist of oxide and carbon pollution. On the other hand, the C-K NEXAFS spectra of the polished low-carbon steel using partial fluorescence yield were reflecting chemical state of the mixture of uppermost surface and bulk, which consists of oxide and carbon pollution. These results suggest that the C-K NEXAFS spectra can observe the local structure and chemical state changes of interstitial solid solution of carbon in low-carbon steels.

1. はじめに

材料やエネルギーの高効率利用は、自動車産業における重要な課題である。特に、自動車の燃費向上に直結する鋼板の軽量化は、強度特性の向上による薄肉化により実現できるため、高強度鋼板の開発が求められている [1]。これまで、機械的な強度を向上させるために、鋼中に鉄炭化物を析出させる手法や、最も硬度が高いマルテンサイト組織の利用がなされてきた。しかしながら、これらにより得られた鋼は高い強度を示すものの、延性に乏しく加工性が悪い欠点がある。この欠点を改善する材料として、近年、炭素凝集体（クラスタ）を利用した強化鋼が注目されている。炭素を過飽和に固溶したフェライト鋼（低炭素鋼）は、80 ℃以下での時効熱処理により著しい硬度上昇が見られることが報告されている [2]。これは、フェライト鋼中で均一に分散している炭素が拡散し、炭素濃化領域を形成することに起因すると考えられている [3]。

近年、3 次元アトムプローブによる炭素クラスタの直接観察が試みられ、炭素濃化領域を捉えることに成功している [4,5]。しかしながら、得られる情報は炭素が存在するか否かに限られており、その形成・成長機構を議論するには至っていない。我々は、炭素クラスタによる強化機構を従来の冶金からではなく科学的視点で理解するためにも、従来の顕微鏡法では捉えられない時効にともなう炭素の化学状態の動的変化を追跡する必要があると考えている。

X 線吸収分光法（X-ray absorption spectroscopy）は、X 線のエネルギーをある一定の範囲掃引しながら物質に照射し、吸光度を測定することで X 線吸収スペクトルを得る手法である。元素に固有な内殻軌道を利用した分析法であることから、対象とする元素のみの情報を反映したスペクトルが得られる。そのため、多成分で構成されたフェライト母相に固溶した炭素の化学状態や構造を明らかにするための手法として有用であると考えられる。その一方で、炭素の K 吸収端（C-K edge）エネルギーは 284.3 eV と非常に低く、超高真空下での測定が必須となるとともに、透過率の観点から鉄鋼材料では最も基本的で原理に忠実な透過法を適用することができない課題がある。

固体材料では、表面とバルクを区別して考察することが求められる。例えば、低炭素鋼の場合、その作製に際し表面はソルト剤やオイルなどに触れるため、バルクの状態とは異なることが懸念される。また、鋼に熱間圧延や焼鈍を施すことで表面から脱炭が生じること、空気に触れることで低炭素鋼表面に自然酸化膜が形成することも報告されている [6,7]。

本研究では、時効硬化機構の本質的な解明を目指し、時効によるフェライト鋼中固溶炭素の化学状態を明らかにすることを目的として、低炭素鋼に対して全電子収量法および部分蛍光収量法による C-K 吸収端軟 X 線吸収スペクトル（NEXAFS）測定を行い、鋼材の表面およびバルク中の情報に区別した状態分析を試みた。特に、得られた結果を正しく評価するために、バルク鋼材表面の光電子スペクトルの波長依存性を測定し、鋼材表面に存在する酸化層等の厚さおよび吸収スペクトルへの影響を検討した。

2．実験方法

測定に用いた鋼材試料は以下の手順で作製した。マンガンや炭素を含む Fe を真空溶解、熱間圧延、冷間圧延し、所定の温度で溶体化処理を行った後、水冷によって炭素が固溶したフェライトを得た。得られた合金インゴットは、測定箇所に応じて切り出した後、オイルバス中で所定時間熱処理を施した。熱処理後の試料は測定実施日まで液体窒素中で保持し、測定直前に試料表面を鏡面研磨した。なお、本研究で作製した鋼材中に含まれる炭素量は 0.045 .%wt とした（以下、0.045C 材と表記する）。

試料表面の評価は、Al 線源（Al Kα）および放射光 X 線（SAGA-LS、BL10）を用いた光電子分光測定により実施した。Al 線源を用いた光電子分光は表面腐食層の除去を確認することを目的としており、最大粒径 15μm の Al_2O_3 ラッピングフィルムにより研磨深さを変えながら汚染物質の有無を観察した。一方、放射光 X 線を用いた光電子分光測定は自然酸化層の定量評価を目的としており、入射 X 線のエネルギーを変えながら測定することで、同一視野での深さ分解測定を行った。本研究では、350 eV、600 eV、900 eV（ここまで放射光 X 線）、1486.7 eV（Al Kα）の入射エネルギーを選択した。

C-K 吸収端（284.2 eV）NEXAFS スペクトルは、SPring-8 BL27SU において全電子収量法および部分蛍光収量法（エネルギー範囲：280 ～ 320 eV、測定間隔：0.1 eV、ため込み時間：7 秒）により収集した。測定は真空雰囲気下で実施し、一つのスペクトルを得るのに 90 分を要した。なお、測定中の時効の進行を抑制するために、試料温度はペルチェ素子を用いることで－20℃に保持した。

3．光電子分光による試料表面の定量評価

3.1 表面腐食層の評価

Fig.1 に表面研磨厚の異なる 0.045C 材に対して行った X 線光電子分光測定（Al Kα）での広域スキャンスペクトルを示す。未研磨（図中では 0μm と表記）試料では、C や O の他に、S、Ca、N などの元素が検出された。これらのピークは、熱処理工程で用いるオイルによる汚染や腐食に由来するピークであると推測される。一方で、母相である Fe のピーク強度は相対的に弱く、ほとんど検出されなかった。これは、バルク Fe

が分析深さ以上に表面腐食層で覆われているためであると考えられる。

光電子分光法では、生成した光電子が多重非弾性散乱することでバックグラウンドが生じる。このバックグラウンドの上昇量から、検出している元素の深さ方向分布の情報を得ることができる。Fig.1 の 0μm においてバックグラウンドが有意に上昇しているピークは、S_{2s}、C_{1s}、N_{1s}、O_{1s} である。これらのピークのバックグラウンド上昇量の序列は、$O_{1s} > C_{1s} \fallingdotseq S_{2s} > N_{1s}$ であった。したがって、表面腐食層は主として O、C、S、N によって構成されているが、N は極表面にしか存在していないことが示唆される。

僅かに検出された Fe_{2p} のピークは、腐食層中に僅かに含まれているか、あるいは表面腐食層を貫いて観測されたバルク中に存在する Fe である可能性が考えられる。本測定では、Al Kα線源を用いているため入射 X 線のエネルギーは 1486.7 eV である。この場合、Fe_{2p} 結合エネルギー（707 eV）から、光電子の運動エネルギーは 779.7 eV と見積もることができる。この運動エネルギーから見積もられる物質中の光電子の平均自由行程（MFP）は、MFP $\fallingdotseq$ 1.37 nm となる [8]。さらに、本測定での試料法線に対する光電子検出角を 45° として考慮した分析深さ（Λ）は、$\Lambda \fallingdotseq 3 \times \mathrm{MFP} \times \cos\theta = 2.91$ nm と見積もることができる。このことから、表面腐食層を貫いてバルク Fe を検知したとすると、腐食層の厚さは 2.91 nm 以下であると考えられる。一方、腐食層を構成する元素である S_{2s} について同様の考察を行った場合、腐食層の厚さは 4.13 nm 以上と見積もられる。これは Fe_{2p} 結合から見積もられた腐食層の厚さ（2.91 nm）よりも十分厚いことから、僅かに検出

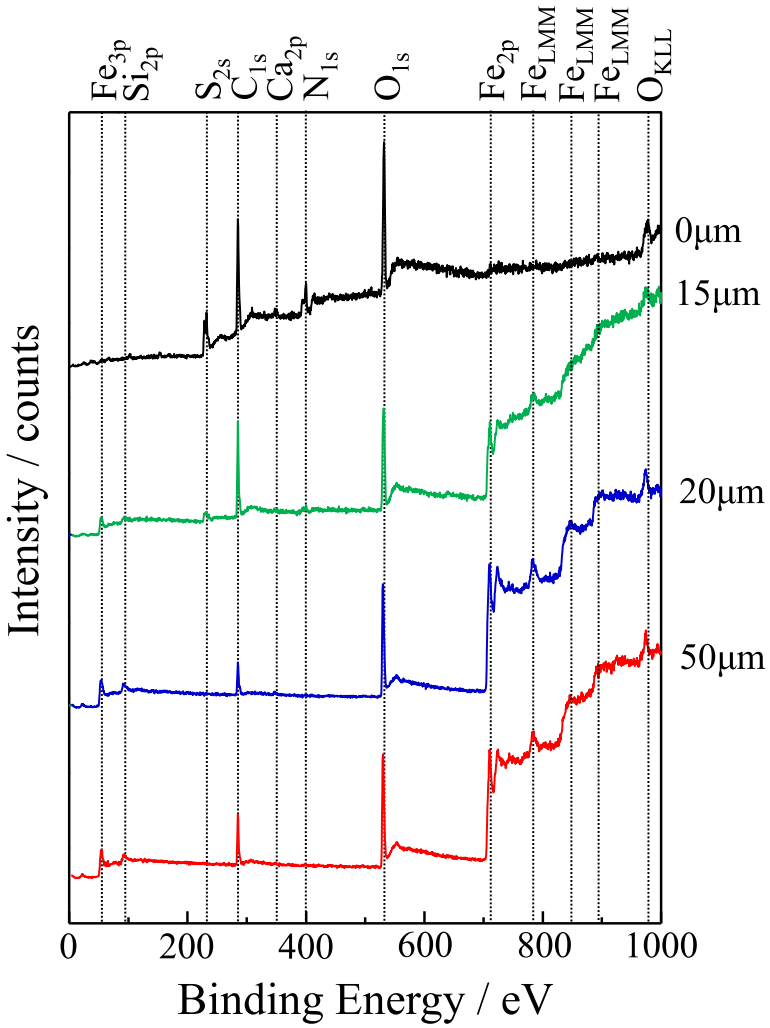


Fig.1 Wide range scan spectra of X-ray photoelectron spectroscopy for 0.045C steel. 0, 15, 20 and 50μm indicate the polished depth. Al Kα radiation source.

された Fe はバルク中ではなく腐食層に存在することが示唆される。

15μm 研磨した 0.045C 材の場合、C、O、Fe が多く検出されたが、未研磨時に検出された S や N などの検出量は大きく減少した。したがって、15μm 研磨することで、多くの腐食層が除去されたことが示唆される。さらに、C_{1s} ピークのバックグラウンドはほとんど上昇していないため、ここで検出された C は極表面にしか存在していないことが考えられる。一方、O_{1s} ピークは有意にバックグラウンドが上昇しており、ここで検出された O はある程度厚みを持って分布していると考えられる。

20μm 研磨した 0.045C 材の場合、15μm 研磨した 0.045C 材のスキャンスペクトルと傾向が類似しており、S や N などの腐食に関係する元素が検出されなかった。さらに、O_{1s} ピーク強度は 15μm 研磨した 0.045C 材の強度とほぼ変化しておらず、20μm 研磨することで試料表面の腐食層が完全に除去されていることがわかった。よって、ここで見られた O_{1s} スペクトルは、表面研磨後に純粋な鉄表面が析出した後に生じる自然酸化膜に起因するものであると考えられる。さらに 50μm 研磨した 0.045C 材の場合、20μm 研磨した 0.045C 材のスペクトルからほとんど変化していなかった。すなわち、20μm 研磨した段階で、それ以上研磨しても変化しない状態が得られていると考えられる。

以上より、熱処理直後の 0.045C 材表面にはオイルによる汚染・腐食層が存在するが、研磨を行うことでこれらは除去されることがわかった。また、研磨した瞬間はバルクの表面が露出していると考えられるものの、研磨直後からバルクの最表面に自然酸化層と雰囲気中に存在する避けられない汚染物質（炭素）が存在することが明らかになった（Fig.2）。

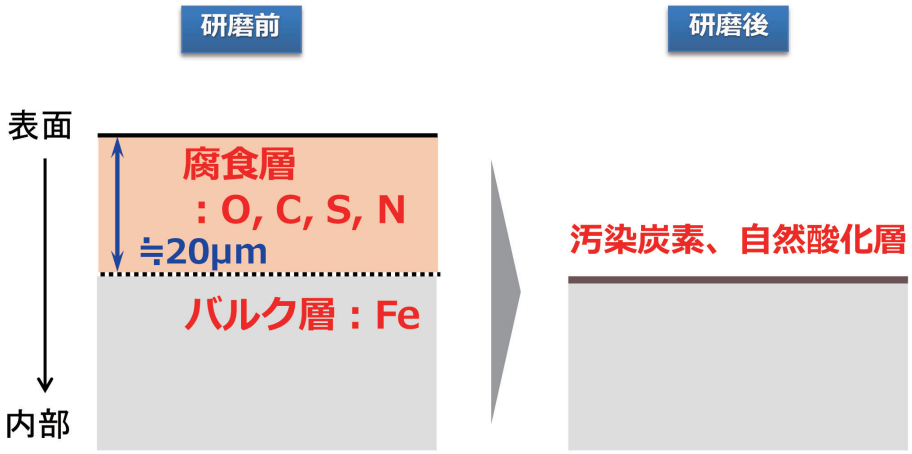


Fig.2 Change of surface layer by polishing 0.045C steel.

3.2 自然酸化層の評価

試料表面の腐食層は研磨により取り除くことができるため、NEXAFS スペクトルに大きな影響を与えることはないと考えられる。しかしながら、研磨直後にバルクの最表面に生じる自然酸化層および汚染炭素は必ず存在するため、測定した NEXAFS スペクトルはバルク中に存在する炭素とこれらが混合した情報になることが予想される。測定で得られた NEXAFS スペクトルの情報を正しく議論するためにも、自然酸化層を構成する元素の具体的な化学状態とともに、自然酸化層の厚みを定量的に見積もる必要がある。そこで、物質中の光電子の平均自由行程を利用し、入射 X 線のエネルギーを変えながら同一箇所からのスペクトルを測定することで、研磨後の表面状態の深さ分解分析を試みた。

Fig.3 に、十分に表面研磨を施した 0.045C 材に対して測定した $Fe_{2p3/2}$ 狭域スキャンスペクトルを示す。Fig.3(a) は入射 X 線のエネルギー 900 eV、光電子検出角 0° でのスペクトルであり、この場合の分析深さは 1.78 nm と見積もることができる。一方、Fig.3(b) は入射 X 線のエネルギー 1486.7 eV、光電子検出角 45° でのス

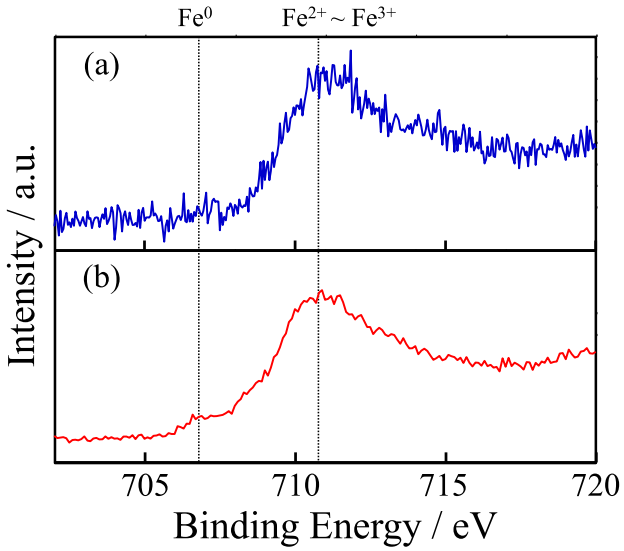


Fig.3 $Fe_{2p3/2}$ narrow scan spectra of 0.045C steel after polishing. (a) incident X-ray energy of 900 eV and take-off angle of 90°. (b) incident X-ray energy of 1486.7 eV and take-off angle of 45°.

ペクトルであり、この場合の分析深さは 2.90 nm に相当する。

金属鉄（Fe^0）のピーク位置は 707.0 eV、酸化鉄イオン（Fe^{3+}）は 710.9 eV、水酸化鉄イオン（Fe^{3+}）は 711.3 ～ 711.8 eV であることが報告されている [9]。Fig.3(a) では 707 eV 付近のピークが観測されておらず、711 eV 付近のブロードなピークのみが観察された。このブロードなピークは Fe^{2+} および Fe^{3+} の混合状態を示しており、表面から 1.78 nm 程度の Fe は酸化した状態で存在することがわかった。一方、Fig.3(b) では 711 eV 付近のブロードなピークとともに 707 eV 付近のピークがわずかに観測された。この 707 eV 付近のピークは Fe^0 を示しており、表面から 3.0 nm 程度の Fe は酸化した状態に金属が含まれることがわかった。酸化した状態で存在する Fe は表面酸化層であり、金属として存在する Fe はバルク中の鉄であることを示す。したがって、これらの結果からは、表面酸化層の厚さは 2.0 ～ 3.0 nm 程度であることが示唆される。なお、本測定で見積もられた表面酸化層の厚さは、純鉄表面で形成された表面酸化層の厚さを評価した Suzuki らの結果とよく一致する [7]。

Fig.4 に十分に表面研磨した 0.045C 材に対して測定した O_{1s} 狭域スキャンスペクトルを示す。Fig.4(a) は入射 X 線エネルギー 600 eV、光電子検出角 0° でのスペクトルであり、この場合の分析深さは 1.2 nm と見積もることができる。一方、Fig.4(b) は入射 X 線エネルギー 900 eV、光電子検出角 0° でのスペクトルであり、この場合の分析深さは 2.48 nm に相当する。酸化鉄（$O\text{-}Fe^{2+}$）に起因するピーク位置は 528 ～ 531 eV、水酸化物（O-H）に起因するピーク位置は 531.5 eV であると報告されている [10]。Fig.4(a) では 531.6eV 付近と 529.1 eV 付近に、Fig.4(b) では 531.6 eV 付近と 529.9 eV 付近にピークが観察された。531.6 eV 付近のピークは O-H を示しており、両者ともに水酸化物が存在することがわかった。一方、エネルギーは異なるものの、両者ともに $O\text{-}Fe^{n+}$ に該当するピークが観察された。

鉄鋼材料について大気腐食で生成するさびの成分は、オキシ水酸化鉄（FeOOH）や酸化鉄（Fe_3O_4）などの結晶性さび成分とその他の非晶性さび成分であることが知られている [11]。本結果からは、分析深さが深くなるにつれて 528 ～ 531 eV 付近の酸化鉄（$O\text{-}Fe^{n+}$）に起因するピーク強度の増加を示していることから、試料最表面はオキシ水酸化鉄で構成され、その下層に酸化鉄が存在していることが示唆される。

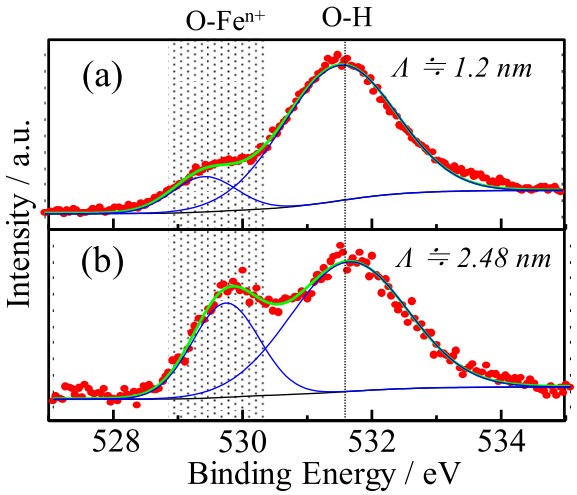


Fig.4 O_{1s} narrow scan spectra of 0.045C steel after polishing. (a) incident X-ray energy of 600 eV and take-off angle of 90°. (b) incident X-ray energy of 900 eV and take-off angle of 90°.

Fig.5 に十分に表面研磨した 0.045C 材に対して測定した C_{1s} 狭域スキャンスペクトルを示す。Fig.5(a) は入射 X 線エネルギー 350 eV、光電子検出角 0° でのスペクトルであり、この場合の分析深さは 1.2 nm と見積もることができる。一方、Fig.5(b) は入射 X 線エネルギー 900 eV、光電子検出角 0° でのスペクトルであり、分析深さは 3.36 nm に相当する。Fig.5(a) はほぼ 285 eV 付近のピークのみで帰属できたが、Fig.5(b) では 3 つのピーク（285 eV、286.7 eV、288.9 eV）が観測された。ここで、285 eV 付近のピークは C－H や C－C、C＝C 結合に帰属され、有機物などの付着により生じた汚染炭素に起因すると考えられる。したがって、両者ともに表面には相当量の汚染炭素が存在することがわかった。また、286.7 eV と 288.9 eV 付近のピークは、それぞれ C－O、O＝C－O 結合に帰属できる。$Fe_{2p3/2}$ および O_{1s} の結果と合わせて考察すると、これらのピークは酸化鉄中に存在する炭素原子に起因すると考えられる。

以上の結果から、十分に研磨を施し腐食層を取り除いた 0.045C 材表面は、炭素による汚染層、オキシ水酸化鉄層、酸化鉄層、バルク鉄の 4 層で構成されることがわかった（Fig.6）。炭素原子はオキシ水酸化鉄層と酸化鉄相層にも存在するため、表面から数 nm 程度の領域での C－K NEXAFS 測定ではバルク中に存在する炭素の状態を正しく理解することが困難であることが予想される。また、表面から数 10 nm より深い領域での測定では、表面のオキシ水酸化鉄層や酸化鉄相層中に存在する炭素とバルク中に存在する炭素の状態が混合した情報が得られることに注意が必要となる。

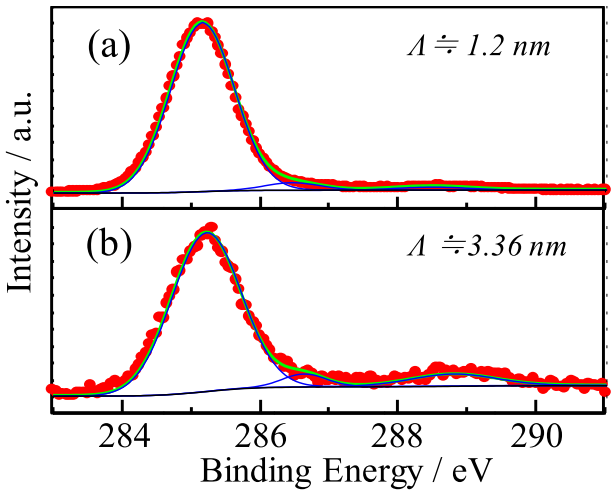


Fig.5 C_{1s} narrow scan spectra of 0.045C steel after polishing. (a) incident X-ray energy of 350 eV and take-off angle of 90°. (b) incident X-ray energy of 900 eV and take-off angle of 90°.

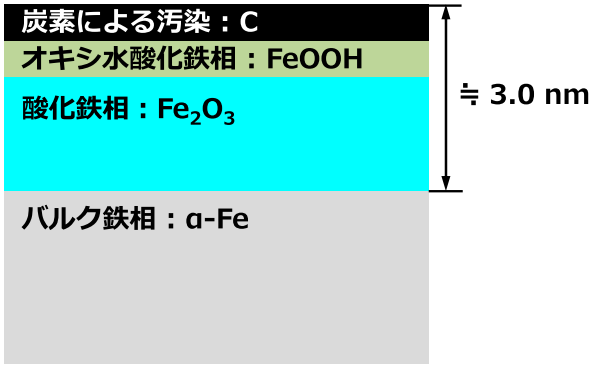


Fig.6 Composition of surface layer for 0.045C steel after polishing.

4．C－K 吸収端 NEXAFS 測定による鋼中炭素の深さ分解状態解析

試料表面の光電子分光測定から、十分に研磨を施した 0.045C 材表面は、バルク鉄中の状態とは異なる炭素が存在する層が 2.9 nm 程度未満の厚みで存在することが明らかとなった。そこで、光電子放出を利用して試料表面から数 nm の領域を対象とする全電子収量法、および、蛍光 X 線を利用して試料表面から 100 nm 程度の領域を対象とする部分蛍光収量法により C-K 吸収端 NEXAFS 測定を、バルク鋼材の表面およびバルクの情報に区別して測定することを試みた。

0.045C 材に対する全電子収量および部分蛍光収量により測定した C-K 吸収端 NEXAFS スペクトルを Fig.7 に示す。全電子収量法により得られた吸収スペクトル（Fig.7(a)）では、285 ～ 290 eV 付近に C－C や C－O 結合に起因する吸収ピークが見られた。全電子収量法は表面敏感な測定手法であり、Fig.6 に示した光電子分光測定の結果から、スペクトルで見られた C－C や C－O 結合に起因する吸収ピークは試料表面に存在する酸化や汚染に起因するものであると考えられる。一方、同じ試料に対して行った部分蛍光収量により得られたスペクトル（Fig.7(b)）は、全電子収量法で得られたスペクトルと形状が類似しており、多くの共通したピークが見られたが、部分蛍光収量法では吸収端前の 284 eV 付近に小さなピークが存在すること、さらに 287 eV 付近のピーク形状が異なることがわかった。これらの部分蛍光収量法でのみ観察されたピークやスペクトル形状の変化は、少なくとも酸化物や汚染炭素に起因する吸収ピークの変化とは明らかに異なっており、バルク中に存在する炭素に由来するものであることが示唆される。この結果は、C-K NEXAFS 測定により、0.045C 材バルク中に固溶した炭素の状態を観察することが可能であることを示す。

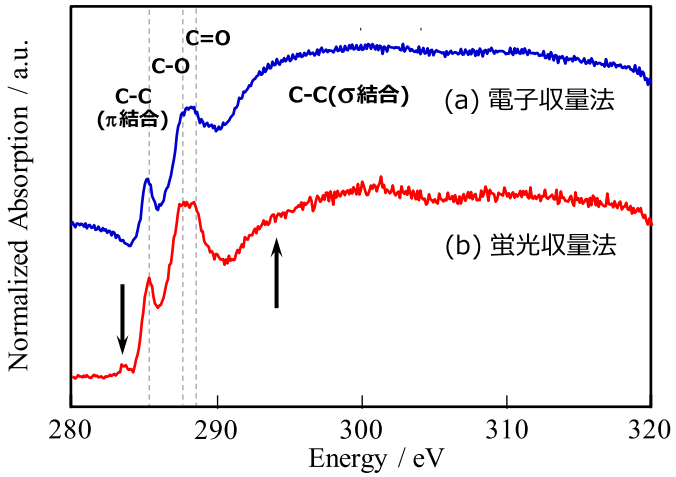


Fig.7 C-K NEXAFS spectra of 0.045C steel by total electron yield and partial fluorescence yield.

5．まとめ

本研究から、全電子収量法と部分蛍光収量法の分析深さの違いを利用した吸収スペクトルの測定から、炭素という軽元素でさえ、酸化・汚染を含む表面とその内部にあるバルクの電子状態を区別して観測できることが明らかとなった。この結果は、部分蛍光収量法による C-K NEXAFS 測定が低炭素鋼中に固溶した炭素の存在状態変化の追跡に有用であることを示している。しかしながら、現状では、部分蛍光収量法により得られたスペクトルは表面とバルクの情報を混合したものとなっており、部分蛍光収量法により得られたスペクトルと全電子収量法で得られたスペクトルの差分が、0.045C 材バルク中に固溶した炭素の電子状態を反映したスペクトルを示すと考えられる。そのため、時効硬化機構に関与する炭素の化学状態や構造の変化を明らかにするためには、0.045C 材バルク中に固溶した炭素の真のスペクトル変化を抽出する手法を今後検討する必要がある。

6．謝辞

本研究に際し、九州大学先導物質化学研究所　高原淳教授、九州シンクロトロン光研究センター　岡島敏浩研究員、高輝度光科学研究センター　為則雄祐研究員にご指導、ご助言をいただきました。放射光 X 線光電子分光測定は、九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）の県有ビームラインである BL10 にて実施しました（課題番号：1705026Pi、1707068F）。軟 X 線吸収分光測定は、SPring-8 の共用ビームラインである BL27SU にて実施しました（課題番号：2015B1434、2016A1428）。

7．参考文献

[1] M. Takahashi, *Tetsu-to-Hagané*, **100**, 1 (2014).

[2] T. Takeyama, *J. Japan Inst. Metals.*, **9**, 369 (1968).

[3] H. Abe, Scand. *J. Metall.*, **13**, 226 (1984).

[4] C. Zhu, A. Cerezo and G.D.W. Smith, *Ultramicroscopy*, **109**, 545 (2009).

[5] Y. Kobayashi, J. Takahashi and K. Kawakami, *CAMP-ISIJ*, **28**, 307 (2015).

[6] A. Ichihara and Y. Nuri, *Sanyo Technical Report*, **8**, 43 (2001).

[7] M. Isshiki, K. Mimura and S. Suzuki, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **45**, 5 (2002).

[8] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface. Anal.*, **17**, 911 (1991).

[9] S. Suzuki, K. Yanagihara and K. Hirokawa, *Surf and Interface. Anal.*, **30**, 372 (2000).

[10] XPS（X線光電子分光）データベース , http://techdb.podzone.net/.

[11] T. Misawa, 防食技術 , **32**, 657 (1983).

NMR でみるスズメバチ毒マストパランのヘリックス構造

三浦　好典

九州大学中央分析センター

NMR study on helical conformation of wasp venom peptide mastoparan

Yoshinori Miura

Center for Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University

Abstract

Mastoparan is a small peptide composed of 14 amino acid residues found in wasp venom. Conformation and its thermal stability of mastoparan in a 50%methanol/50%ethanol mixed solvent have been investigated by using proton (^{1}H) NMR spectroscopy. On the basis of data on NOESY spectra, spin-spin coupling constants of amide proton (NH) resonance doublets and temperature coefficients of NH chemical shifts, we show that mastoparan forms the helix between the 3rd and the 12th residues at room temperature. With increasing temperature conformational fluctuation around the N-terminal becomes large gradually due to destabilization of the intra-molecular hydrogen bond in which the NH of the 3rd residue is involved. At high temperatures the helix between the 4th and the12th residues are maintained.

1. はじめに

蛋白質は複雑な構造と特有な機能を備えた数ナノメートルの長さスケールをもつ粒子であり、生命活動の一端を担っている。生理的環境下での構造は天然構造と呼ばれ、その構造の構築と安定化は蛋白質内部に混在し競合する様々なタイプの相互作用（静電相互作用、ファン・デル・ワールス力、水素結合、疎水性相互作用）と周囲の水との相互作用に因る。一方、生理的環境条件から外れると構造の崩壊が起こる。例えば、日常よく目にする熱変性は、加熱による天然状態から変性状態（ランダムコイル状態）への構造転移である。熱変性は蛋白質全体が協同的にいっきにランダムコイル状態へ崩壊する（2 状態転移）という興味深い現象である。熱変性に限らず、低温変性（面白いことに 0 ℃付近でも変性が起こる）、極端な酸性あるいはアルカリ性条件下での変性、変性剤の添加による変性もやはり 2 状態転移である。

なぜ 2 状態転移なのか？蛋白質内の競合する相互作用により、構造の安定性は局所的に異なると考えられる。そうであるならば構造崩壊は安定性の低い部分から徐々に進んでもよいのではないか。我々の問題意識は、2 状態転移にみられる協同性の仕組みと協同性を内在する天然構造の安定化の仕組みにあり、核磁気共鳴 (NMR) を用いた実験的手法によりこの問題に取り組んでいる。NMR は蛋白質の構造や運動に関する局所情報が得られるという利点がある。実験で用いる蛋白質は、NMR シグナルの重複がなるべく軽減されるように、アミノ酸残基数が少なく、さらに、ヘリックスやシートがその構造に含まれるものを選んでいる。

マストパランはスズメバチの毒液に混ざっているアミノ酸残基数 14 のペプチドである；マスト細胞からのヒスタミン放出の促進、細胞シグナル伝達系の阻害、といった作用がある [1]。蛋白質複合体や生体膜に結合した状態でのマストパランはヘリックス構造を取ることが知られているが [2-6]、アルコールにマストパランを混ぜただけでもヘリックスが形成される [7-9]。一方、水中ではランダムコイルとなる。

本報告ではエタノール・メタノール混合溶媒中におけるマストパランのヘリックス構造の熱安定性につい

て述べる。はじめに、プロトン (^{1}H) NMR シグナルの帰属を行う。そして、ヘリックス構造がマストパランのどの領域に形成されているのか、ヘリックス構造の熱安定性はどうか、を分子内水素結合との関連で調べる。ヘリックス構造は主鎖のアミドプロトン（NH）とカルボニル基（CO）の酸素とが水素結合することによって形成されることから、NH の NMR シグナルに特に着目する。

2．実験

マストパランはシグマ社より購入したクロスズメバチ由来のものをそのまま用いた：アミノ酸配列は、Ile-Asn-Leu-Lys-Ala-Leu-Ala-Ala-Leu-Ala-Lys-Lys-Ile-Leu である。また、部分的に重水素置換したメタノール（CD_3OH、純度 99.97 %）とエタノール (C_2D_5OH、純度 99.6 %) をそれぞれナカライテスク社と C/D/N Isotope 社より購入した。ほぼ同重量の CD_3OH と C_2D_5OH とを混合した溶媒（50%MeOH/50%EtOH）を準備し、マストパランを混ぜて NMR 測定用溶液を作成した。溶液濃度は 0.79 wt.%、pH は約 6 である。溶液には化学シフトの内部基準物質 3-trimrthylsilyl-propionate (TSP) も少量混ぜている。

1 次元 (1D) ^{1}H NMR と 2 次元 (2D) ^{1}H-^{1}H NMR スペクトルの収集は中央分析センター（筑紫地区）に設置されている 500MHz ^{1}H NMR 装置 (Unity Inova, Varian 社) を用いた。1D NMR ではスペクトル幅約 6,000Hz、データ点約 12,000、データ取り込み時間 1.998 sec、緩和遅延時間 1.5 sec、45° パルス、free induction decay (FID) の積算回数 100、として測定を行った。2D NMR では total correlation spectroscopy (TOCSY) と nuclear Overhauser effect spectroscopy (NOESY) の測定を行った。TOCSY では MLEV17 パルス系列にて、混合時間 60 msec、スペクトル幅約 6,000 Hz、データ点 2,048 × 512、緩和遅延時間 2.0 sec、積算回数 8 としてデータを収集した。NOESY 測定では混合時間を 700 msec とし、スペクトル幅、データ点、緩和遅延時間、積算回数を TOCSY と同条件にした。1D、2D NMR 測定ともにシグナル対ノイズ比（S/N）を向上させるため、溶媒由来の水酸基プロトン（OH）に対して事前飽和法によるパルス照射を行い、OH シグナルを消去した。

また、データ処理の段階でウィンド関数とゼロフィリングにより 1D と 2D スペクトルのデジタル分解能を向上させた；1D が約 0.4 Hz/point、2D が約 1.5 Hz/point である。

3．結果と考察

3.1. ^{1}H NMR シグナルの帰属

^{1}H NMR シグナルの帰属には TOCSY と NOESY スペクトルを用いる。TOCSY では化学結合を介してスピンスピンカップリングしているプロトン間の相関ピークが出現する [10]。一方、NOESY では空間的に近いプロトン－プロトン間の双極子双極子相互作用による相関ピーク（NOE 相関ピーク）が出現する [10]。

図 1 は 50%MeOH/50%EtOH 中マストパランの 20 ℃における NH 領域の NOESY スペクトルである。ピークの帰属は NH が属すアミノ酸の残基番号で示した。スペクトルには残基間の相関ピークが出現しており、隣り合った残基間のピークは強度が強く、1 つあるいは 2 つ隔てた残基間のピーク強度は相対的に弱い、という傾向がある。I1 と N2 の NH が観測されていないのは、溶媒 OH との化学交換が速いことに起因する。一方、L3 − L14 の NH は分子内水素結合しているため交換が遅く、それ故ピークが観測される。

さらに別のスペクトル領域、NH と非易動性プロトン（αH、βH、CH_2、CH_3）との相関ピーク領域、の 2D スペクトルを図 2 に示す。TOCSY では残基内の相関ピークが観測されているが、NOESY では残基内と残基間の相関ピークが現れている。NOE 相関ピークのうち TOCSY に対応しないピークが残基間に相当する。

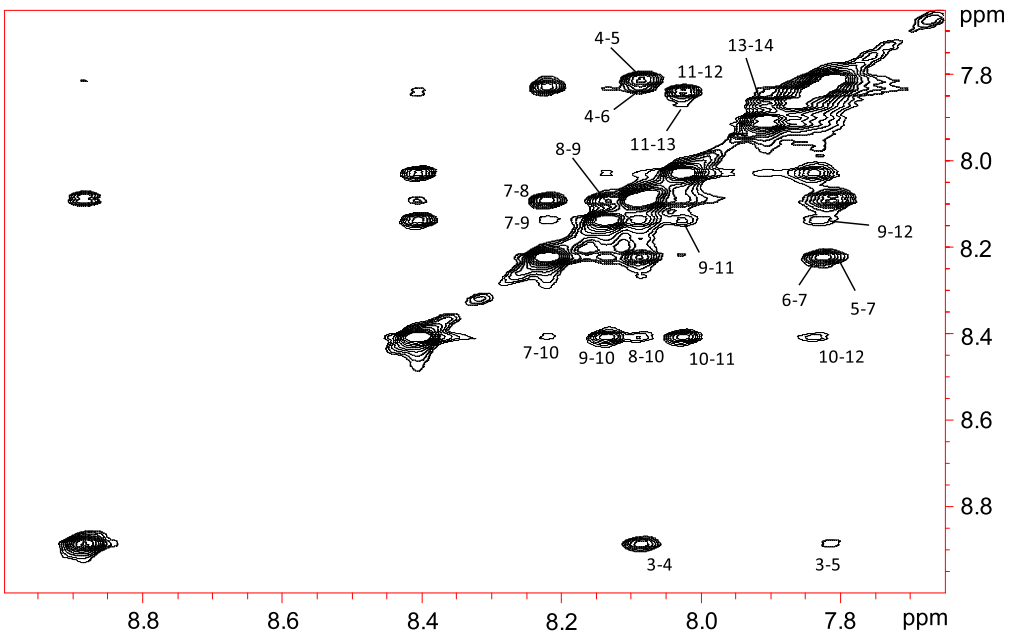


Figure 1. ^{1}H-^{1}H NOESY spectrum of mastoparan in a 50%MeOH/50%EtOH solvent at 20 ˚C. The inter-residue cross peaks between NHs are labeled with residue numbers.

Table 1

^{1}H NMR chemical shifts (ppm) for mastoparan in a 50%MeOH/50%EtOH solvent at pH ca. 6 and 20 ˚C

residue	NH	αH	βH	Others
Ile [1]		3.57	1.83	γCH$_2$ 1.56, 1.19; γCH3 0.96; δCH3 0.92
Asn [2]		4.82	3.01, 2.78	γNH$_2$ 7.34, 8.07
Leu [3]	8.88	4.06	1.83, 1.75	γCH 1.59; δCH$_3$ 0.99, 0.90
Lys [4]	8.09	4.03	2.01, 1.93	γCH$_2$ 1.58, 1.46; δCH$_2$ 1.72; εCH$_2$ 2.95
Ala [5]	7.81	4.02	1.46	
Leu [6]	7.82	4.04	1.75	γCH 1.75; δCH$_3$ 0.94, 0.89
Ala [7]	8.22	4.03	1.52	
Ala [8]	8.09	3.98	1.51	
Leu [9]	8.14	4.03	1.80	γCH 1.80; δCH$_3$ 0.94, 0.91
Ala [10]	8.41	3.97	1.50	
Lys [11]	8.03	3.94	1.95	γCH$_2$ 1.48; δCH$_2$ 1.68; εCH$_2$ 2.89
Lys [12]	7.83	4.05	2.01	γCH$_2$ 1.49; δCH$_2$ 1.66; εCH$_2$ 2.90
Ile [13]	7.86	3.97	1.94	γCH$_2$ 1.71, 1.24; γCH$_3$ 0.93; δCH$_3$ 0.85
Leu [14]	7.91	4.28	1.81	γCH 1.56; δCH$_3$ 0.89
NH$_2$	7.21, 6.89			

The chemical shifts are referenced to TSP at 0 ppm. The uncertainty of chemical shifts is ± 0.01 ppm.

表 1 には NOESY と TOCSY による相関ピークの帰属に基づいて、それぞれのプロトンの化学シフトをまとめた。

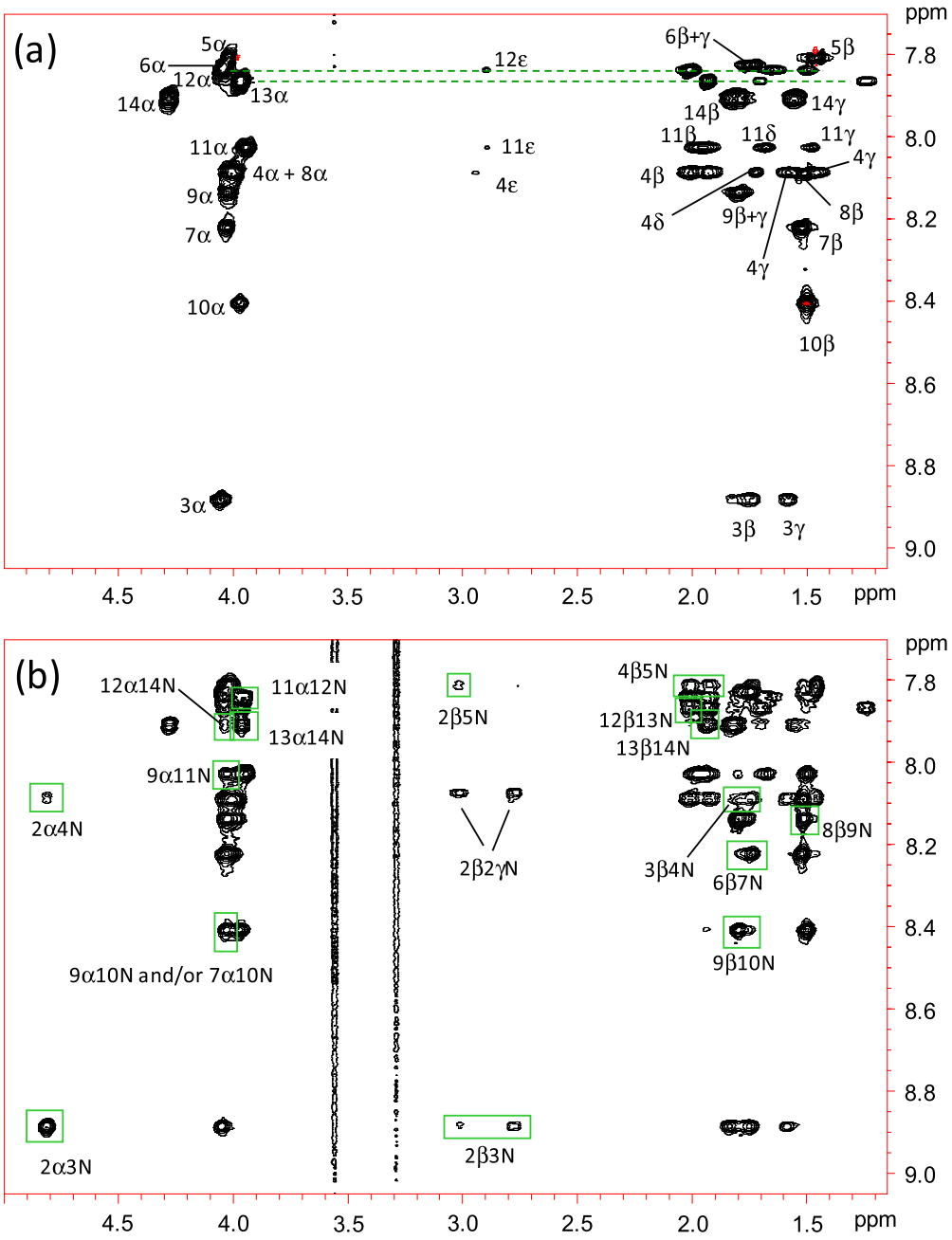


Figure 2. ^{1}H-^{1}H TOCSY and ^{1}H-^{1}H NOESY spectra of mastoparan in a 50%MeOH/50%EtOH solvent at 20 ℃. (a) The TOCSY spectrum. The peaks labeled with residue numbers are assigned to the intra-residue cross peaks between NH and αH protons and between NH and side chain ones. (b) The NOESY spectrum. The peaks enclosed with squares and labeled with residue numbers are assigned to the inter-residue cross peaks between NH and αH protons and between NH and βH protons.

3.2. マストパランのヘリックス構造

前節で述べたように、NOESY スペクトルは空間的に近いプロトンペアの情報を与える。図 3 は 20 ℃での NOE 相関ピークのプロトンペアを整理したものである。$d_{NN}(i,j)$ は i、j 残基の NH 間 NOE 相関ピーク、$d_{\alpha N}(i,j)$ は i 残基αH と j 残基 NH、$d_{\beta N}(i,j)$ は i 残基βH と j 残基 NH との NOE 相関ピークを表し、相関のある i 残基と j 残基を線分で結んでいる。$d_{NN}(i,i+1)$ は強度が強く、L3 から A5、L6 から L12 までの NOE 相関が連続している。また、$d_{NN}(i,i+2)$ は L3 から K13、$d_{NN}(i,i+3)$ は A7 から K12 までのつながりがある。これらのこと

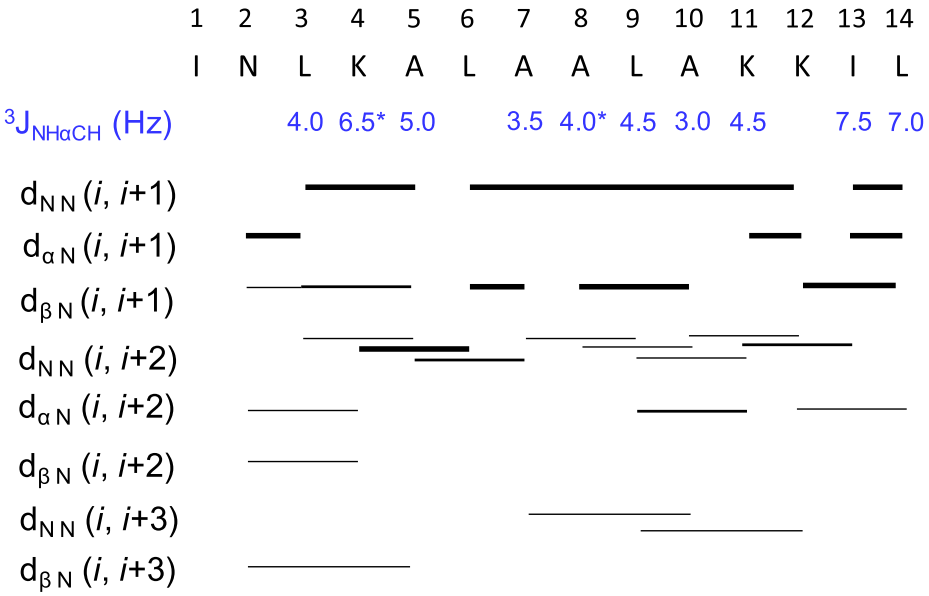


Figure 3. Summary of NOE connectivities and spin-spin coupling constants of NH resonance doublets observed for mastoparan in a 50%MeOH/50%EtOH solvent at 20 ℃. The series of the capital letters in the upper row denotes the amino acid sequence of mastoparan. The coupling constants marked with asterisks are the values measured at 30 ℃. The uncertainty of the coupling constants is ± 0.3 Hz. The bars connect the *i*-th and *j*-th residues for the $d_{NN}(i, j)$, $d_{\alpha N}(i, j)$ and $d_{\beta N}(i, j)$ NOE peaks. The thickness of the bars are classified according to the relative intensity of NOE peaks (thick bar: strong NOE, medium bar: medium NOE, thin bar: weak NOE).

から L3 から L12 の領域にヘリックスが形成されていることが考えられる。

図 3 には 1D スペクトルの NH シグナルから見積もった NH とαH とのスピンスピンカップリング定数（$^3J_{NH\alpha CH}$）も記している。この値も構造に関する情報を持っており、$^3J_{NH\alpha CH}$ が 6.0 Hz 未満ではその残基がヘリックス構造に含まれる可能性が高いことが知られている [10]。20 ℃での L3、A5、A7 − K11（A8 は 30 ℃）の $^3J_{NH\alpha CH}$ は 6.0 Hz 未満であり、NOESY から推測されるヘリックス領域とも整合している。

一方、NH の化学シフトからは水素結合に関する情報が得られる。図 4 に NH 領域の NMR スペクトルの温度依存性を示す。温度上昇に伴い全てのシグナルは低周波数側に徐々にシフトしていることが分かる。この温度変化は図 5(a) のように直線的である。直線の傾き（$\Delta\delta/\Delta T$）を線形最小 2 乗法により求め、各残基ごとの $\Delta\delta/\Delta T$ を図 5(b) に示した。フィッティングは L3、A7、L9、A10、K11、L14 については 12 − 54 ℃、K4、A8 は 30 − 54 ℃、A5 は 12 − 21 ℃、L6、K12 は 12 − 40 ℃、のデータに対して行っている。先行研究において様々な蛋白質の $\Delta\delta/\Delta T$ が調べられており、$\Delta\delta/\Delta T$ ＞ − 4.6 ppb/℃ では NH がヘリックスを形成

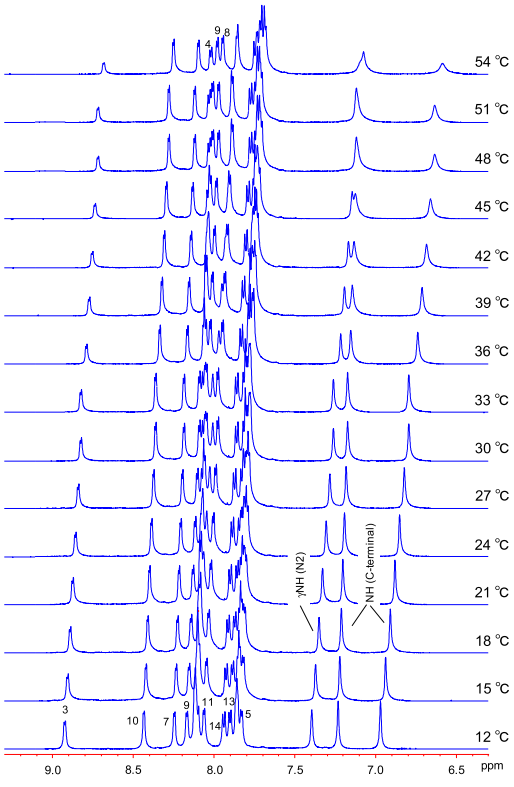


Figure 4. ^{1}H NMR spectra of mastoparan in a 50%MeOH/50%EtOH solvent as a function of temperature. The NH signals are labeled with the residue numbers.

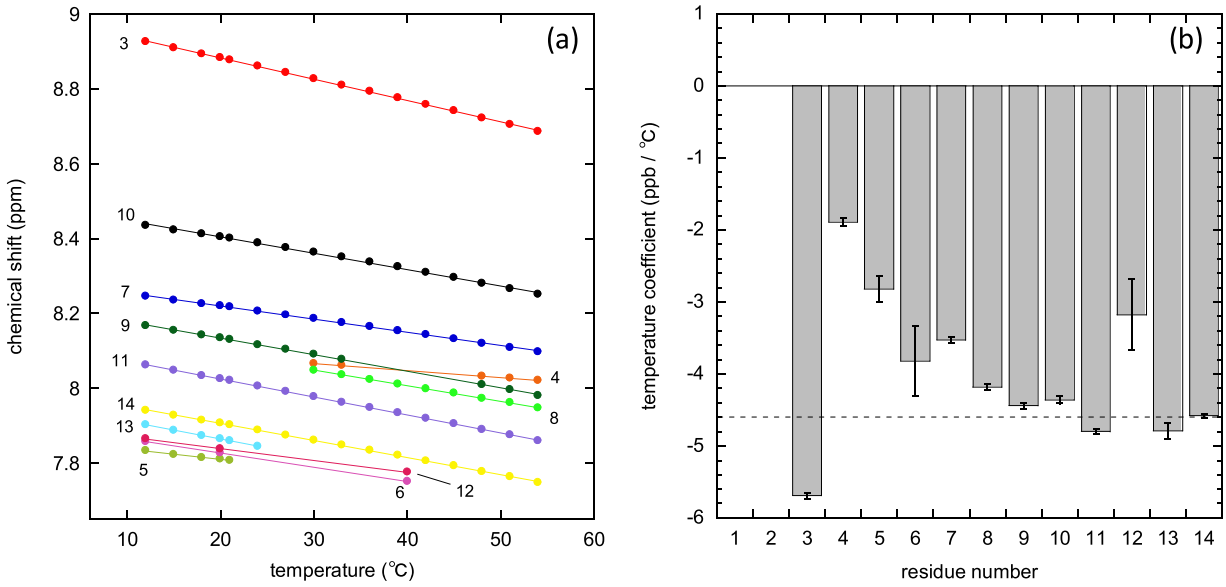


Figure 5. NMR chemical shift analysis of NH signals for mastoparan in a 50%MeOH/50%EtOH solvent. (a) Chemical shifts of NH signals as a function of temperature. The numbers indicate the residue numbers. Uncertainty of chemical shifts of L6 NH and K12 NH signals are ± 0.01ppm and that of the other signals are ± 0.001ppm. Thus, the error bars are smaller than the diameter of the data point circles. The solid lines show least squares fits to the data. (b) Temperature coefficients of NH chemical shifts as a function of amino acid residue. The error bars are evaluated on the basis of the standard error and the propagation error. The broken line indicates the temperature coefficient of – 4.6 ppb/℃.

する水素結合に関与している確率が高いことが報告されている [11]。K4 − K12 の $\Delta\delta/\Delta T$ はほとんどが − 4.6 ppb/℃ よりも大きく、それら残基の NH がヘリックス内で水素結合している可能性が高いことを示している。この結果は NOE 相関や $^{3}J_{NH\alpha CH}$ とも矛盾しない。

3.3. ヘリックス構造の熱安定性

分子内水素結合やヘリックスが高温でどの程度維持されているのかを NMR シグナルの積分強度から評価する。積分強度は同じ化学的・構造的環境にあるプロトンの数に比例しており、温度変化による強度の増減は着目しているプロトン周囲の局所構造の変化あるいはプロトンの運動状態の変化と密接に関係している。

図 6 に K11 を除く L3 から L14 までの NH、N2γNH、C末端 NH、そしていくつかの非易動性プロトンの積分強度温度依存性を示す。強度は各温度での TSP シグナルの積分強度で規格化している。また、シグナルの重複のため複数のシグナルをまとめて測った積分強度は 1 プロトン当たりに換算している。L3 NH の強度は温度上昇とともに徐々に低下し、K4 から L14 までの NH の強度はほぼ一定であることが分かる。前者の振る舞いは L3 NH と溶媒との交換が頻繁に起こっていることを反映しており、L3 NH の関わる水素結合が温度上昇に伴い不安定化することを示唆している。一方、後者の振る舞いは溶媒との交換が遅いこと、つまり、NH の形成する水素結合が高温まで安定に維持されていることを示唆する；K4 − K12 のヘリックスは高温でも維持されていると考えられる。

NH 以外の易動性プロトン、N2γNH と C末端 NH、の積分強度は頻繁な溶媒交換のため温度上昇に伴い徐々に減少している。また、非易動性プロトンの強度はほぼ一定、あるいは motional narrowing のため増加傾向にある。

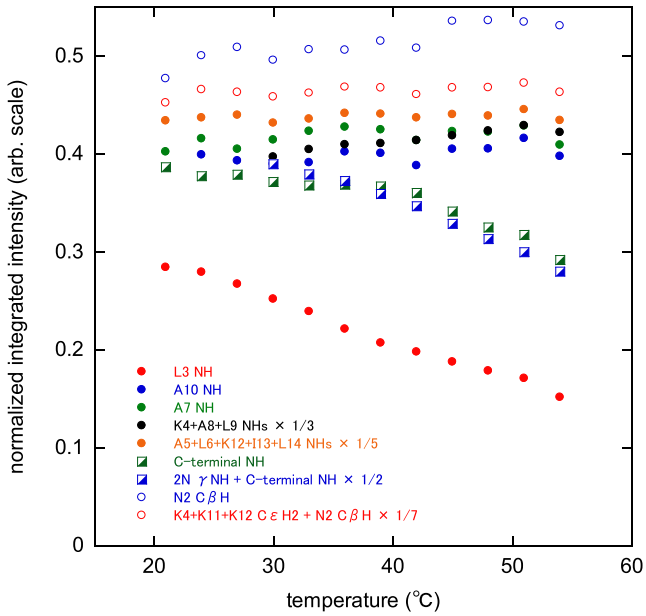


Figure 6. Temperature dependence of integrated intensity of the NH and side chain proton signals for mastoparan in a 50%MeOH/50%EtOH solvent. The integrated intensity are normalized against that of an internal TSP standard and then per one proton.

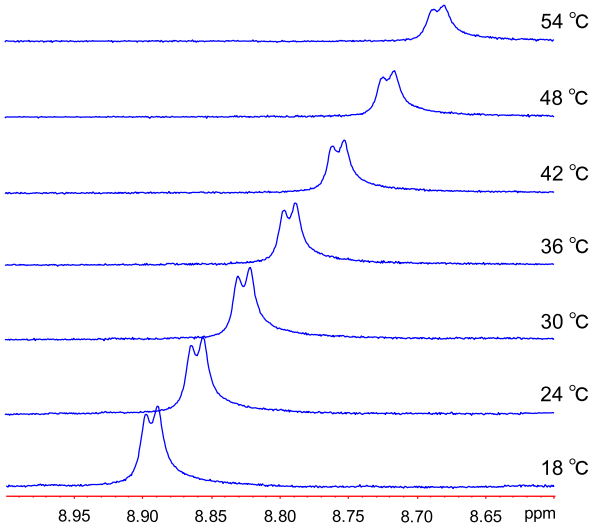


Figure 7. The L3 NH signal region of ^{1}H NMR spectra of mastoparan in a 50%MeOH/50%EtOH solvent as a function of temperature.

ここで L3 NH シグナルの振る舞いについてもう少し考えてみる。図 7 には L3 NH シグナルの温度依存性を示した。ダブレットは高温まで観測されており、ブロードニングもほとんど起こっていない；C末端 NH のブロードニング（図 4）とは対照的である。これは溶媒との交換が遅い、すなわち、NH の関わる水素結合が安定に維持されていることを意味する。この解釈は積分強度での解釈とは矛盾しているが、安定に水素結合している L3 NH だけがピークとしてスペクトルに現れ、不安定化した水素結合に関わる L3NH は頻繁な溶媒交換のため出現していない、と考えれば説明がつく。一部のペプチド分子において L3 NH の水素結合が不安定化するため、その分子数に比例した強度が減少するのである；L3－L12 がヘリックス構造の分子と K4－L12 がヘリックス構造の分子とが共存し、温度上昇とともに後者が増加する。

4．まとめ

50%MeOH/50%EtOH 中マストパランのヘリックス構造領域の特定とヘリックスの熱安定性を明らかにするため、^{1}H NMR を用いて NOE 相関ピークのつながり、$^{3}J_{NH\alpha CH}$、$\Delta\delta/\Delta T$、積分強度、シグナル形状、を調べた。その結果、室温付近では L3 － K12 にヘリックスが形成されており、そのほとんど、K4 － K12 のヘリックスは高温でも安定に維持されていることを見出した。

この様なアルコール中でのヘリックス構造の高い熱安定性はマストパランだけではなく、ミツバチの毒液に含まれる 26 残基のペプチド、メリチンにも見られる [12, 13]。

参考文献

[1] M. Moreno, E. Giralt, *Toxins* **2015** 7, 1126-1150.

[2] Y. Hori, M. Demura, M. Iwadate, A. S. Ulrich, T. Niidome, H. Aoyagi, T. Asakura, *Eur. J. Biochem.* **2001** 268, 302-309.

[3] K. Wakamatsu, A. Okada, T. Miyazawa, M. Ohya, T. Higashijima, *Biochemistry* **1992** 31, 5654-5660.

[4] H. Kusunoki, K. Wakamatsu, K. Sato, T. Miyazawa, T. Kohno, *Biochemistry* **1998** 37, 4782-4790.

[5] M. Sukumar, E. M. Ross, T. Higashijima, *Biochemistry* **1997** 36, 3632-3639.

[6] R. R. Vold, R. S. Prosser, A. J. Deese, *J. Biomol. NMR* **1997** 9, 329-335.

[7] T. Higashijima, K. Wakamatsu, M. Takemitsu, M. Fujino, T. Nakajima, T. Miyazawa, *FEBS LETTERS* **1983** 152, 227-230.

[8] Y. M. Crandall, M. D. Bruch, *Biopolymers* **2008** 89, 197-209.

[9] C.C. Chuang, W. C. Huang, H. M. Yu, K. T. Wang, S. H. Wu, *Biochim. Biophys. Acta* **1996** 1296, 1-8.

[10] K. Wüthrich, *NMR of proteins and nucleic acids*, John Wiley & Sons, New York, **1986**.

[11] T. Cierpicki, J. Otlewski, *J. Biomol. NMR* **2001** 21, 249-261.

[12] Y. Miura, *Protein & Peptide Letters* **2011** 18, 318-326.

[13] Y. Miura, *J. Pept. Sci.* **2011** 17, 798-804.

平成２９年度機器利用研究題目（2016.10.1 ～ 2017.12.31）

【中央分析センター所管装置・筑紫地区】

１．Ｘ線光電子分光分析装置（AXIS ULTRA）

- 絶縁性原子膜材料の創成とヘテロ積層デバイスへの発展　先導研　内田　勇気　吾郷　浩樹
- BN膜の合成と評価　量子プロセス理工学　村田　一磨　堤井　君元
- インドネシア露天掘り石炭鉱山における酸性鉱山廃水の抑制を目的とした新規覆土工法の提案
  工学研究院　松本　親樹　島田　英樹
- グラフェンの成長メカニズムに関する研究
  グローバルイノベーションセンター　Ding Dong　吾郷　浩樹
- 新規陰イオン吸着材の評価　農学研究院　森　裕樹
- 鉱物のXPS解析　工学研究院　Liu Xiongchun　平島　剛
- 六方晶窒化ホウ素の原子膜のエピタキシャルCVD成長
  グローバルイノベーションセンター　内田　勇気　吾郷　浩樹
- Sapphire with SiO_2 & Fullerenol, Copper with BTA の測定
  九州工業大学　Tsai Tueh Hsun　鈴木　恵友
- タンタル蒸着基板のXPS測定　先導研　王　胖胖　玉田　薫
- 石炭熱分解中の酸素形態の変化　先導研　武田　憲洋　則永　行庸
- 石炭熱分解での化学構造変化　先導研　武田　憲洋　則永　行庸
- 熱反応中の触媒構造変化　物質理工学　永長　久寛
- MgNbAIN圧電薄膜の構造解析　物質理工学　重本　北斗　上原　雅人
- AIBNのXPS　福岡県工業技術センター　吉田　智博
- 金属酸化物のXPS測定　物質理工学　土居　茜　西堀麻衣子
- 難処理鉱の湿式処理による銅とモリブデンの最適分離プロセス開発
  工学研究院　平山　祐　平島　剛
- Investigating the chemical state of MgTi-doped-AIN　産業技術総合研究所　ｱﾝｶﾞﾗｲﾆｽﾘｱﾕ　山田　浩志
- 液中レーザープロセスを用いた自己組織化可能なサブミクロン粒子の作製
  先導研　菊池　裕嗣
- シリカ微粒子上における水酸化フラーレン微粒子の吸着状況の観察
  九州工業大学　鈴木　恵友
- GaNのデプスプロファイル
  並木精密宝石㈱　山崎　直樹
- XPS of coal and chars　先導研　Lu ZHANG　林　潤一郎
- 二次元材料の電子構造と応用　グローバルイノベーションセンター　吾郷　浩樹
- 複合アニオン化合物の表面構造解析　中央分析センター　稲田　幹
- 機能性酸化物セラミックスに関する研究　物質理工学　大瀧　倫卓
- 酸化皮膜の表面解析　三菱日立パワーシステムズインダストリー㈱　富岡　信彦　渡辺　裕樹
- 積層金属膜のキャラクタリゼーション　福岡大学工学部　吉原　直記
- 高分子多孔質膜を用いた交流駆動電気浸透流ポンプの塩濃度依存性
  先導研　於保　拓海　奥村　泰志

• プラズマイオン注入処理を施した真空浸炭窒化歯車の負荷能力
佐世保工業高等専門学校　松本　和朗　森川　浩次
• 石炭灰の高度利用に関する研究　工学研究院　村上　海人　濱中　晃弘
• バイオチャーを用いた水電解に関する研究　先導研　中本　零　工藤　真二
• SiC窒素ドーピング　システム情報ギガトン　菊池　俊文　池上　浩
• メチルセルロースのXPS　中央分析センター　三浦　好典

2．赤外分光分析装置（FT/IR-4200）

• 機能性ゴムの開発　グローバルイノベーションセンター　井上　祥恵　吾郷　浩樹
• 官能基導入グラフェンの分析　先導研　伊賀　大伸　藤田　克彦
• 異物分析　新日本無線㈱　井出　邦男
• サンプルに付着した汚れの分析　新日本無線㈱　小金丸純一
• 複合アニオン化合物の表面構造解析　中央分析センター　稲田　幹

3．高周波２極スパッタ装置（SPF-210HRF）

• BN膜の合成と評価　量子プロセス理工学　鳥越　雅敬　堤井　君元
• 機能性窒化物膜の合成　量子プロセス理工学　高橋　里奈　堤井　君元

4．超伝導核磁気共鳴装置（Unity INOVA）

• リン酸エステルの解析　グローバルイノベーションセンター　溝口　誠
• 防食材の解析　グローバルイノベーションセンター　溝口　誠
• メチルセルロースのGHSQC　中央分析センター　三浦　好典
• Trp Cageの熱転移　中央分析センター　三浦　好典
• マストパランのヘリックス構造解析　中央分析センター　三浦　好典

5．走査型プローブ顕微鏡（5500SPM）

• 金ナノ粒子/ポリスチレン複合膜を用いた有機メモリ素子における電流輸送経路
先導研　福嶋　敦志　藤田　克彦
• 官能基導入グラフェンの分析　先導研　伊賀　大伸　藤田　克彦
• 新規半導体材料「(2nO)x(InN)1-x」(2ION)を用いた新型エキシトントランジスタの室温動作実証
システム情報科学　宮原奈乃華　板垣　奈穂
• 官能基導入ブラフェンの分散性評価　先導研　伊賀　大伸　藤田　克彦
• サファイアCMP後の表面粗さの測定　九州工業大学　鈴木　恵友

6．粒径測定システム（ELSZ-0S）

• 機能性ゴムの開発	グローバルイノベーションセンター	井上　祥恵	吾郷　浩樹
• エクソソームの粒径分布解析	農学研究院	杉原　由佳	片倉　喜範
• 液体表面におけるナノ粒子の濡れ性に及ぼす粒子半径の影響			
	理学研究院	大塚　　丈	松原　弘樹
• ナノバブルを用いた源水浄化試験	大気海洋環境スシステム学		山口　創一
• マイクロLDV測定装置の透析への応用	工学研究院		野上　大史
• 白金ナノ粒子の粒径解析	農学研究院	石井ふらの	片倉　喜範
• ゼイライトの粒径分布測定	熊本大学大学院	宮原　　葵	松田　元秀
• LDVを用いた血液血流速度測定	工学大学院		野上　大史
• 酸化物粉末の粒度分布測定	熊本大学大学院		松田　元秀
• Nd-Ni-O系酸化物の粒径分布	熊本大学大学院		松田　元秀

7．エネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDX800）

• プロトン導電性酸化物の研究	先端エネルギー理工学	植田　侑吾	橋爪　健一
• 機能性ゴムの開発	グローバルイノベーションセンター	井上　祥恵	吾郷　浩樹
• 表面修飾によるSnO_2ガスセンサーの高性能化	物質理工学	水上　貴晴	渡邊　　賢
• 炭素資源灰分の組成分析	先導研		工藤　真二
• 固体燃料の燃焼速度解析及びモデリング	量子プロセス	山崎　信弥	林　潤一朗
• nZVIを用いたセシウム除去に関する研究			
	大気海洋環境システム学	ﾀﾒﾙ･ｼｭﾊﾞｲﾙ	ｵｻﾏ･ｴﾙｼﾞｬﾏﾙ
• 酸化スズガスセンサの酸素吸着に関する研究	物質理工学	水上　貴晴	島ノ江憲剛
• 水素プラズマによるスズデブリ除去に関する研究			
	量子プロセス理工学	佐藤　秀祐	内野喜一郎
• 複合アニオン化合物の表面構造解析	中央分析センター		稲田　　幹

8．電界放射走査型電子顕微鏡（JSM-6340F）

• Naイオン電池用正極材料（遷移金属フッ化物）の観察	先導研	伊舎堂雄二	喜多條鮎子
• SnO_2系MEMSガスセンサの感応膜の観察	物質理工学	大山　旬春	渡邊　　賢
• ナトリウムイオン二次電池用マンガン系正極の合成と電池特性			
	先導研	坂本　　遼	岡田　重人
• In_2O_3ナノ粒子の観察	物質理工学	大山　旬春	末松　昂一
• 金属酸化物の表面形態観察	物質理工学	牛尾　祐喜	西堀麻衣子
• 炭素材料の合成と電池材料への応用	近畿大学		湯浅　雅賀
• 量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション			
	物質理工学	高橋　智美	西堀麻衣子
• Si基板上に堆積させたFe薄膜の表面観察	量子プロセス理工学	石本　浩起	吉武　　剛
• 銀平板状粒子の構造解析	㈱伊都研究所		竹田　直弘

【中央分析センター所管装置・伊都地区】

1．誘導結合プラズマ質量分析装置（Agilent7500c）

• ガラス固化体溶解の速度論的評価	工学研究院	嘉藤　良介	稲垣八穂広
• ゼオライトガラス固化体の物性評価	工学研究院	山門　鋼司	稲垣八穂広
• ベントナイト中のSrの拡散への炭酸の影響	工学研究院	山田　良太	出光　一哉
• ベントナイト中のCsの拡散への炭酸の影響	工学研究院	平川　真之	出光　一哉
• 超低強度光・低エネルギー光による高効率フォトン・アップコンバージョンの実現	工学研究院	間瀬　一馬	君塚　信夫
• Arsenic removal from groundwater with co-existing iron	工学研究院	Abyzhar Gibran	広城　吉成
• フライアッシュ浸出液のSe濃度の分析	工学研究院	仲摩　愼剛	笹木　圭子
• 岩石中のREE、貴金属の分布	工学研究院	井上　　準	渡辺公一郎
• 石英脈中のレアアース、金の濃集	工学研究院	井上　　準	渡辺公一郎
• シリカガラス中のREEに関する研究	工学研究院	井上　翔太	渡辺公一郎
• 天然素材の新規・高度利用法提案	農学研究院	中川　敏法	清水　邦義
• オキサリプラチンの取り込み・排出機構の解明	薬学研究院	藤田　隼輔	家入　一郎
• 地下水の分析	理学研究院	川本　圭佑	宇都宮　聡
• ブルシアンブルー内包リポソームによるセシウム吸着	理学研究院		越山　友美
• インジウムナノ粒子の体内吸着と毒性のメカニズム	医学研究院	松村　　渚	田中　昭代
• 職業性吸入インジウムの体内動態と多臓器障害に関する研究	医学研究院	松村　　渚	田中　昭代
• アジア大河デルタの地下水汚染に関する解析	熱帯農学研究センター	Nguyen Van Thinh	黒澤　　靖
• バングラディシュ土壌のヒ素汚染に関する研究	熱帯農学研究センター	謝　　益平	松元　　賢
• 鍾乳石からの古環境情報抽出に関する研究	アイソトープ統合安全管理センター		吉村　和久

2．誘導結合プラズマ質量分析装置（Agilent7700x）

• ガラス固化体溶解の速度論的評価	工学研究院	嘉藤　良介	稲垣八穂広
• 廃棄体の物性評価	工学研究院	藤　　良介、有光　　玄	稲垣八穂広
• ゼオライトガラス固化体の物性評価	工学研究院	山内　宗治	稲垣八穂広
• ヨウ素廃棄物岩石固化体の還元雰囲気における溶解共同	工学研究院	山内　宗治	稲垣八穂広
• 奥出雲地域で産出される砂鉄中の微量元素の地球化学	工学研究院	井上　　準	渡辺公一郎
• 砂鉄中の希土類元素、鉄サンプル中のREEの濃集	工学研究院	井上　　準	渡辺公一郎
• 自然由来セレン含有土からのセレン溶出技術の評価	農学研究院		森　　裕樹
• 植物体内への硫黄とリンの蓄積制御機構	農学研究院		丸山　明子
• 植物体内への硫黄とセレンの蓄積制御機構	農学研究院	森　　裕樹	丸山　明子
• インジウムナノ粒子の体内吸着と毒性のメカニズム	医学研究院	松村　　渚	田中　昭代
• 職業性吸入インジウムの体内動態と多臓器障害に関する研究	医学研究院	松村　　渚	田中　昭代

3．フーリエ変換赤外分光光度計（FT/IR-620）

• 蛍光材料のIRスペクトル測定	システム情報科学研究院	竹田　晴信	興　雄司
• プラズマを用いたCO_2のCH_4化	システム情報科学研究院	谷田　知史	白谷　正治
• Development of Anisotropic Plasma CVD for miniaturized High Speed Processes	システム情報科学研究院	方　トオジュン	白谷　正治
• GaN基板の表面終端状態の分析	工学研究院	梶原　隆司	田中　悟
• SiCおよびGaN基板の表面終端状態の分析	工学研究院	尾家翔太郎	田中　悟
• 電気化学発光に基づく農薬のイムノアッセイ	工学研究院	Surat Hongsibsong	今任　稔彦
• 高分子の界面凝集状態	工学研究院	Hussain Ali Al-Mutwa	田中　敬二
• 曇点近傍における高分子溶液の空間不均一性	工学研究院	古後　拓朗	田中　敬二
• 高分子界面の構造・物性	工学研究院	笹原　一輝	田中　敬二
• 高分子薄膜の研究	工学研究院	山口　修平	田中　敬二
• 高分子の表面構造	工学研究院	山本健太郎	田中　敬二
• 高分子半導体の構造解析	工学研究院	緒方　雄大	田中　敬二
• ブロック共重合体薄膜における膨潤挙動	工学研究院	松本　諒	田中　敬二
• 多分岐高分子を用いた界面改質	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 固体界面におけるゴム状高分子の凝集状態とダイナミクス	工学研究院	杉本　晋	田中　敬二
• P2VP/PEOの分光評価	工学研究院	盛満　裕真	田中　敬二
• 高分子膜のキャラクタリゼーション	工学研究院	青木　美佳	田中　敬二
• 異種相界面におけるオレフィン系ポリマーアロイの分子鎖凝集状態	工学研究院	中山　峰花	田中　敬二
• エポキシの硬化反応	工学研究院	藤野　弘将	田中　敬二
• ポリマーの作製	工学研究院	指山雄太郎	林　克郎
• 非水系反応による非酸化物ナノ粒子の結晶構造および形態制御	工学研究院	松川　祐子	林　克郎
• 正方晶チタン酸バリウム針状粒子の合成と誘電特性評価	工学研究院	倉田　真志	林　克郎
• ポリイオンコンプレックスベシクルを用いた粘膜付着型ナノデバイス	工学研究院	小川　敦嗣	片山　佳樹
• Development of L-ECM/PCL gel sheet reinforced with electrospon nanofibers for liver-tissue engineering applications	工学研究院	Ronald Bual	井嶋　博之
• 新規組織工学的人工血管に向けた抗血栓性不織布基材の開発	工学研究院	森保　紘樹	井嶋　博之
• ヘパリン導入ECMを用いたナノファイバー培養基材の開発と神経系細胞培養	工学研究院	池上　康寛	井嶋　博之
• 医療応用を目指したキトサン由来ハイドロゲルの高機能化に関する研究	先導物質化学研究所	荒津　史裕	田中　賢
• リグニンを原料とした炭化材料の調製	農学研究院	河野　陽平	堤　祐司

• 炭化物の分析	農学研究院	Dang Duc Viet	凌　祥之
• 粉末解析	理学研究院	市吉　健太	宇都宮　聡
• 樹脂上へのセリウムイオンの吸着	理学研究院	中野友里子	宇都宮　聡
• 有機物の酸化セリウムへの吸着	理学研究院	中野友里子	宇都宮　聡
• 隕石中有機化合物の不均一性の解明	理学研究院	小池　総司	奈良岡　浩

4．マルチチャンネル赤外顕微鏡システム

• 電気化学発光に基づく農薬のイムノアッセイ	工学研究院	Surat Hongsibsong	今任　稔彦
• ポリスチレン中の超分子発光体の分子会合形成の確認	工学研究院	畠中　　創	久枝　良雄
• 吸着蛋白質の変性測定	工学研究院		中嶋　和弘
• Effects of Synovia Constituents on Friction between UHMWPE and CoCrMo	工学研究院	新盛　弘法	澤江　義則
• プラスチックフィルム中の脂肪酸エステル分布の可視化	農学研究院	田中　　充	松井　利郎

5．超伝導核磁気共鳴吸収装置（JNM-ECX500）

• フォトンアップコンバージョン材料(TTA)の光触媒への適用検討	工学研究院	枡谷　浩太	君塚　信夫
• NiFeヒドロゲナーゼモデル錯体の研究	工学研究院	木島　崇宏	小江　誠司

6．超伝導核磁気共鳴吸収装置（JNM-ECZ400）

• 人工ペプチド・ペプチド核酸を分子認識部位とする新しい核酸分析試薬の合成	工学研究院	姫野　俊基	今任　稔彦
• ライフサイエンス材料の構造・物性に関する研究	工学研究院	戸谷　匡康	田中　敬二
• 高分子界面の構造・物性	工学研究院	笹原　一輝	田中　敬二
• 新規キラル高分子の合成	工学研究院	笹原　健司	田中　敬二
• ビニルエーテル-アクリレート共重合体グラフト界面の構築	工学研究院	小草　優希	田中　敬二
• ポリビニルエーテルグラフト界面の構築	工学研究院	小草　優希	田中　敬二
• ブロック共重合体薄膜の膨潤挙動の解明	工学研究院	松本　　諒	田中　敬二
• ポリスチレン-ポリビニルエーテルブロック共重合体の薄膜化	工学研究院	松本　　諒	田中　敬二
• カップリング反応によるブロック共重合体の合成	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• ポリオレフィンの構造解析	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 多分岐高分子を用いた界面改質剤の開発	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 表面開始カチオン重合に関する研究	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 表面開始重合によるポリビニルエーテルグラフト膜の調製	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 表面開始重合による高分子ブラシの創製	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 両親媒性ブロック共重合体の合成	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二

• 固体界面におけるゴム状高分子の凝集状態と分子鎖熱運動性
工学研究院　杉本　晋　田中　敬二
• 構造キラリティーを制御した高分子の不斉識別　工学研究院　大場真之介　田中　敬二
• 異種相界面におけるオレフィン系ポリマーアロイの分子鎖凝集状態
工学研究院　中山　峰花　田中　敬二
• 高分子ハイドロゲル界面の構造・物性　工学研究院　板垣　望　田中　敬二
• Electrochemical perfluoroalkylation of aromatic organic compounds catalyzed by Vitamin B12 and their model complexes　工学研究院　Jakir Hossain　久枝　良雄
• ビタミンB_{12}モデル錯体を用いた脱フッ素化反応の開発
工学研究院　田　輝、小出　太郎　久枝　良雄
• 新規ポルフィセンリン錯体の合成と物性　工学研究院　小出　太郎　久枝　良雄
• 発光性有機結晶の創製　工学研究院　多恵馬　愛　久枝　良雄
• 新規ポルフィセンリン錯体の合成と物性　工学研究院　藤岡　太郎　久枝　良雄
• 新しい金属錯体システムに基づく高効率フォトンアップコンバージョンの実現
工学研究院　Pankaj、Rakesh Kr Gupta　君塚　信夫
• 光異性化分子の光溶解・結晶化　工学研究院　永井　邑樹　君塚　信夫
• 自己組織化に基づく機能性高分子ナノシステムの開発　工学研究院　河野　宏徳　君塚　信夫
• 超低強度光・低エネルギー光による高効率フォトン・アップコンバージョンの実現
工学研究院　間瀬　一馬　君塚　信夫
• 新規機能性液体材料の開発　工学研究院　久光　翔太　君塚　信夫
• 光機能性材料の合成　工学研究院　宮野　淳次　君塚　信夫
• 機能性有機色素の開発　工学研究院　佐々木陽一　君塚　信夫
• 三重項励起子のエネルギー・スピン特性を引き出すナノ界面場の精密制御技術の創成
工学研究院　細山田将士　君塚　信夫
• 自己組織化に基づく機能性高分子ナノシステムの開発　工学研究院　細山田将士　君塚　信夫
• 金属錯体の自己組織化と機能　工学研究院　山本　凌輔　君塚　信夫
• 自己組織化に基づく光機能性材料の開発　工学研究院　小川　卓　君塚　信夫
• 機能性金属錯体の合成　工学研究院　小林　傑　君塚　信夫
• 光異性化を利用した新規光科学電池の開発　工学研究院　小林　徹朗　君塚　信夫
• 自己組織化に基づく光機能性材料の開発　工学研究院　晴気　伶菜　君塚　信夫
• フォトクロミック化合物を用いた光応答分子システムの構築
工学研究院　石場　啓太　君塚　信夫
• 自己組織化に基づく機能性高分子ナノシステムの開発
工学研究院　川嶋　優介、藤原　才也　君塚　信夫
• 強誘電性を示す一次元金属錯体の開発　工学研究院　内野　慎也　君塚　信夫
• 非対称構造を有する一次元金属錯体の開発　工学研究院　内野　慎也　君塚　信夫
• 有機色素分子の自己組織化による機能発現　工学研究院　楊　晗玉　君塚　信夫
• 熱電化学電池　工学研究院　梁　益民　君塚　信夫
• フォトンアップコンバージョン材料(TTA)の光触媒への適用検討
工学研究院　枡谷　浩太　君塚　信夫

• Development of Drug Delivery System in Ionic Liquids
工学研究院　Islam MD Rafiqul、Rahman MD Moshikur　後藤　雅宏
• 生体材料由来イオン液体を用いた経皮デリバリー　工学研究院　森田　佳歩　後藤　雅宏
• 新規ペプチドナノ集合体の創製　工学研究院　大林　洋貴　後藤　雅宏
• がん治療を指向した架橋高分子被膜カーボンナノチューブの合成
工学研究院　永井　薫子　藤ヶ谷剛彦
• ナノ積層法による固体高分子形燃料電池の広温低加湿化
工学研究院　HAN HOON、鬼塚　悠、中島　祐樹　藤ヶ谷剛彦
• ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発
工学研究院　HAN HOON、鬼塚悠、永井薫子、吉原峰、志賀為仁、西村加奈子、余博達　藤ヶ谷剛彦
• ミクロ環境変化による局所化学修飾カーボンナノチューブの発光変調の検証
工学研究院　新留　嘉彬　藤ヶ谷剛彦
• 運動抑制を修飾分子設計に組み込んだ高輝度カーボンナノチューブの開発
工学研究院　余　博達　藤ヶ谷剛彦
• 局所化学修飾によるカーボンナノチューブの新規発光特性の開拓
工学研究院　白石　智也　藤ヶ谷剛彦
• リポソーム膜への安定修飾を可能にする膜貫通分子の開発
工学研究院　永尾　優佑　片山　佳樹
• がん幹細胞をターゲットとした遺伝子デリバリーシステムの開発
工学研究院　遠山　聖子　片山　佳樹
• MHC class Ⅰを標的とした腫瘍選択的なDDSの開発　工学研究院　宮原　涼　片山　佳樹
• コアセルベートを用いた新規徐放剤の開発　工学研究院　江頭　巧　片山　佳樹
• アルブミン被覆による安定化D-RECSキャリアの開発　工学研究院　佐藤ひかり　片山　佳樹
• 血中滞留性の向上を目指したリポソームキャリアの開発　工学研究院　佐藤ひかり　片山　佳樹
• 全身投与可能ながん細胞選択的遺伝子キャリアの開発　工学研究院　秀野　智大　片山　佳樹
• PICsomeを用いた粘膜付着型ナノデバイス　工学研究院　小川　敦嗣　片山　佳樹
• 花粉症治療を目指した粘膜バリア突破能を有する酵素キャリアの開発
工学研究院　小川　敦嗣　片山　佳樹
• PIC膜の動的性質を利用した隠しリガンド搭載ナノデバイスの開発
工学研究院　松葉　弘晃　片山　佳樹
• FCMの増感を目指した蛍光基質の開発　工学研究院　神野　健太　片山　佳樹
• 血中滞留性があるMPCを用いた新規D-RECSキャリアの開発
工学研究院　杉野　竜成　片山　佳樹
• 発光酵素封入ナノカプセルを用いた標的組織の細胞外ATPリアルタイムイメージング
工学研究院　難波　将大　片山　佳樹
• マロン酸コレステロール　工学研究院　杠　和樹　片山　佳樹
• コアセルベートを用いた新規徐放剤の開発　工学研究院　濱田祐次朗　片山　佳樹
• ナノシリカ粒子の細胞への取り込みに関する研究　工学研究院　松根　英樹　岸田　昌浩
• 触媒粒子、無機化合物の合成　工学研究院　松根　英樹　岸田　昌浩
• 新規微粒子の調製　工学研究院　松根　英樹　岸田　昌浩
• Agナノワイヤーの調製　工学研究院　上野　佑貴　岸田　昌浩

• シリカ粒子の調製	工学研究院	新居田晴香	岸田　昌浩
• CO_2分離膜の作製	工学研究院	行部　智洋、本田竜太朗	三浦　佳子
• Gb_2モノマーの合成	工学研究院	瀧本　紗織	三浦　佳子
• Poly(NAS-TMSMA)重合確認	工学研究院	城石　桜子	三浦　佳子
• RAFT剤の合成	工学研究院	瀧本　日向、谷口　昇平	三浦　佳子
• TPPモノマーの合成	工学研究院	松本　　光	三浦　佳子
• ナノゲルの精製の確認	工学研究院	内村　明香	三浦　佳子
• プロリンモノマーの作製	工学研究院	服部　春香	三浦　佳子
• ポリマーの合成	工学研究院	木元　優里	三浦　佳子
• マンノースポリマー合成の確認	工学研究院	内村　明香	三浦　佳子
• 疎水性ナノパーティクルの開発	工学研究院	山下　知恵	三浦　佳子
• 糖鎖高分子の合成	工学研究院	城野　一樹、長尾　匡憲、寺田　侑平	三浦　佳子
• 糖鎖入りナノパーティクルの合成	工学研究院	瀧本　紗織	三浦　佳子
• Synthesis of surfactant to modify montmorillonite	工学研究院	Li Zhang	笹木　圭子
• Design of Ionic Liquid Functionalized Graphene Oxide for formation of Pd nanoparticles	工学研究院	Srinivasarao Kancharla	笹木　圭子
• 低分子有機化合物の構造解析	農学研究院	平山　祐作	北岡　卓也
• 糖鎖の構造および分子間相互作用に関する研究	農学研究院	宮﨑　義之	松井　利郎
• アーキアに特有な膜脂質コアの詳細化学構造について	理学研究院		山内　敬明

7．走査型電子顕微鏡（SS-550）

• 吸着材の開発	工学研究院	Md Murshed Bhuyan、岡部　弘高	原　　一広
• 高分子薄膜の構造解析	工学研究院	Hussain Ali Al-Mutwa	田中　敬二
• ライフサイエンス材料の構造・物性に関する研究	工学研究院	戸谷　匡康	田中　敬二
• ポリスチレン薄膜のアルコール膨潤挙動	工学研究院	種子田英伸	田中　敬二
• 非溶媒収着を利用した高分子修飾	工学研究院	種子田英伸	田中　敬二
• 血液適合性に優れた界面の構築	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 血小板の粘着を制御する高分子界面の構築	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 血小板試験	工学研究院	西尾　和也	田中　敬二
• 高分子膜の表面観察	工学研究院	青木　美佳	田中　敬二
• 微粒子の形態観察	工学研究院	藤井　龍政	田中　敬二
• 高分子の表面観察	工学研究院	藤野　弘将	田中　敬二
• シリカ被覆されたNi板からのCNT生成	工学研究院	山本　隼也	岸田　昌浩
• Investigating the performance of recycled ash residues as a road subbase	工学研究院	Saffarzadeh Amirhomayoun Yang	島岡　隆行
• ModeⅡ疲労き裂に関する研究	工学研究院	末益　太郎	野口　博司
• 実験前試料の構造評価	工学研究院	西廣　一隼	国友　和也
• 阿蘇地域の火山性土の粒子形状および鉱物組成を把握するため	工学研究院	Wa Ode Sumartini	ハザリカ ヘマンタ
• 腐食生成物の観察	工学研究院	増本　　岳、劉　　少博	貝沼　重信

• ミャンマーより採取した岩石サンプルの観察及び分析　工学研究院　向江　信寛　渡辺公一郎
• インドネシア・パプア州・エルツベルグ地区より採取した岩石サンプル中の金の分析
工学研究院　寺島　克仁　渡辺公一郎
• 小笠原海底熱水域ベヨネーズ海丘における金属鉱物の鉱化作用についての研究
工学研究院　川口　真治　渡辺公一郎
• インドネシア・パプア地区グラスベルグ鉱山より採取した岩石サンプル中の金の定量
工学研究院　中尾　彰汰　渡辺公一郎
• フィリピンより採取した岩石サンプルの観察及び分析　工学研究院　釘崎　直人　渡辺公一郎
• フィリピン・パギオ地区における金鉱化作用の解明　工学研究院　釘崎　直人　渡辺公一郎
• インドネシア・スマトラ島ナタラン地区タランサント鉱山より採取した岩石サンプル中の銀鉱物及びエレクトラムの組成決定　工学研究院　平野　雄大　渡辺公一郎
• 石炭灰の高度利用に関する研究　工学研究院　村上　海人　島田　英樹
• 高温ガス炉とリチウム生産におけるトリチウム透過抑制手法の検討
総合理工学研究院　泉野　純逸　片山　一成
• マンガン鉱物の分析　理学研究院　岳田　彩花　宇都宮　聡
• 大気微粒子の分析　理学研究院　末武　瑞樹　宇都宮　聡
• 土壌・岩石構成鉱物の分析
理学研究院　古木元気、小宮樹、川本圭佑、池原遼平、落合朝須美　宇都宮　聡
• 微生物による生成物同定　理学研究院　川本　圭佑　宇都宮　聡
• 金属間化合物の試料作製　理学研究院　後藤　政男、田邉　巧祐、馬場　佳吾　光田　暁弘
• インジウムの健康影響　医学研究院　田中　昭代
• マイクロバブルを用いた鋼・亜鉛触媒の新調製法
鉄鋼リサーチセンター　門田　昂大　斉間　等

8．低真空高感度走査電子顕微鏡（SU3500）

• SiC窒素ドーピング　システム情報科学研究院　菊地　俊文　池上　浩
• エキシマレーザー堆積法による低誘電率絶縁膜の形成
システム情報科学研究院　宮野　亮太　池上　浩
• 先進レーザー加工技術に関する研究　システム情報科学研究院　池上　浩
• GeSnマイクロスフィアの形成　システム情報科学研究院　中島　哲平　池上　浩
• パルスレーザ蒸着法によるGeSn薄膜の形成
システム情報科学研究院　中島　哲平　池上　浩
• 半導体マイクロスフィアの形成　システム情報科学研究院　中島　哲平　池上　浩
• レーザーアニールサンプルの観察　システム情報科学研究院　田中　希　池上　浩
• エキシマレーザーを用いた4H-SiCへのAlドーピング
システム情報科学研究院　土屋　知大　池上　浩
• KrFレーザによるガラス加工後のSEM観察　システム情報科学研究院　妹川　要　池上　浩
• KrF照射後SECCOエッチング後のa-SiのSEM観察
システム情報科学研究院　妹川　要　池上　浩
• SiC、KrF照射後の表面状態のEDX分析　システム情報科学研究院　妹川　要　池上　浩

• Siのマスク層除去後のSEM観察	システム情報科学研究院	妹川　要	池上　浩
• FePd thin film crystal structure	システム情報科学研究院	牙　暁瑞	松山　公秀
• 液相レーザーアブレーションによるビスマステルルのナノ粒子化	システム情報科学研究院	高鶴　凌	中村　大輔
• 電極間のCNT及びSnO_2NPsの観察	システム情報科学研究院	難波　佑至	末廣　純也
• リチウムイオン電池用ウィスカー電極の評価	工学研究院	明石　祐嗣	廣田　正樹
• 金属膜の同定、金属の表面観察	工学研究院	大高　史寛	安達千波矢
• 組織工学的人工胆管としてのチューブ構造体の性能向上に向けた検討	工学研究院	山根颯一郎	井嶋　博之
• ヘパリン固定化不織布とスポンジ基材からなる組織工学的人工血管の開発	工学研究院	森保　紘樹	井嶋　博之
• 新規組織工学的人工血管に向けた抗血栓性不織布基材の開発	工学研究院	森保　紘樹	井嶋　博之
• ヘパリン導入ECMを用いたナノファイバー培養基材の開発と神経系細胞培養	工学研究院	池上　康寛	井嶋　博之
• 肝特異L-ECMからなるスポンジ足場	工学研究院	張　偉光	井嶋　博之
• Micro cell、Micro pillarの観察	工学研究院	山下　知恵	三浦　佳子
• 階層構造を有するナノゲル膜の開発	工学研究院	片渕　航汰	三浦　佳子
• フライアッシュ表面改質に関する研究	工学研究院	CHEN SI	渡邉　隆行
• CCM、焼結体の表面観察	工学研究院	稲田　顕子	伊藤　衡平
• 遺伝子操作情報トレーシングのための細胞スケール非接触磁気タグの研究	工学研究院	増田　廉、福山　雄大	山西　陽子
• LPSO相を有する高強度Mg-Zn-Y合金の超高サイクル疲労破壊機構の解明	工学研究院	HE CHAO	陳　強
• 自動車用内燃機関摺動面潤滑モデルの確立および設計支援ソフトウェアへの開発	工学研究院	久岡佑一郎、上赤　功哉、樋口　直輝	八木　和行
• Relationship between Hydrogen induced delayed fracture behaviors under Electro chemical and Hydrogen gas charging	工学研究院	Abbas Mohammadi	野口　博司
• Fatigue Analysis of High Nitrogen Steel	工学研究院	Kishan Habib	野口　博司
• Low carbon steel fatigue property research	工学研究院	Li　Bochuan	野口　博司
• 破断面の分析	工学研究院	Zhang Jiwang	野口　博司
• Fatigue resistance of nano-laminate of TRIP-maraging steel	工学研究院	Zhang Zhao	野口　博司
• ヒートスプレッド材の発熱分布に関する研究	工学研究院	江藤　淳朗	濱本　芳徳
• CFRP積層板の層間破壊靭性とファイバーブリッジングに及ぼす負荷速度の影響	工学研究院	吉武　大就	宇田　暢秀
• 実験試料の評価	工学研究院	Amini Ahmadreza	国友　和也
• ダストプリケットの金属化率向上方法の検討	工学研究院	河原　海寛	国友　和也
• リン鉱石の脱リン	工学研究院	喜々津和也	国友　和也
• 炭材の表面の観察	工学研究院	金岡　光春、三浦　槙也	国友　和也
• 実験試料の構造評価	工学研究院	西廣　一隼	国友　和也

• 焼結体の延性破壊機構の解析　工学研究院　鴨川　知誉　尾﨑由紀子
• 高密度鉄系焼結体の延性破壊機構解明　工学研究院　中村　公二　尾﨑由紀子
• ミャンマーより採取した岩石サンプルの観察及び分析　工学研究院　向江　信寛　渡辺公一郎
• フィリピンより採取した岩石サンプルの観察及び分析　工学研究院　釘崎　直人　渡辺公一郎
• カーボン薄膜中の不純物濃度の膜深さ方向分布の解析
総合理工学研究院　儀間　弘樹　吉武　剛
• 冷凍加工用ズッキーニへのマイクロ波ブランチングの適用
農学研究院　吉田　有花　内野　敏剛
• ペニシリウムイタリカムの構造観察　農学研究院　高間　翠　内野　敏剛
• 米ゲルの微細構造　農学研究院　高橋　敦子　内野　敏剛
• TEMPO Oxidized Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunch Pulp
農学研究院　Novitri Hastuti　北岡　卓也
• ヒト毛髪に付着する細菌群集構造解析　農学研究院　奥川　友紀　酒井　謙二
• 水素ステーションの高圧水素用ホースとシールシステムに関する研究開発
水素材料先端科学研究センター　榎本　一之、大山　恵子　藤原　広匡
• $La_{0.4}Sr_{0.6}MnO_3$の薄膜を用いた表面酸素交換特性の測定
稲盛フロンティア研究センター　ハジム　カマル、モハメド　ハジム　山崎　仁丈
• $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_3$の薄膜を用いたプロトン伝導度測定
稲盛フロンティア研究センター　内藤慶太郎　山崎　仁丈

9．超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡（SU8000）

• PEDOT:PSS膜を用いた高性能色素増感太陽電池の開発
システム情報科学研究院　張　博辰　白谷　正治
• 光安定水素化アモルファスシリコン太陽電池の作製
システム情報科学研究院　田中　和真　白谷　正治
• Development of Anisotropic Plasma CVD for miniaturized High Speed Processes
システム情報科学研究院　方　トオジュン　白谷　正治
• シリコンカーバイド薄膜の表面モフォロジーの解析
システム情報科学研究院　井本　幸希　板垣　奈穂
• スズ添加酸化インジウム薄膜の表面モフォロジーの解析
システム情報科学研究院　王　寒　板垣　奈穂
• 酸化亜鉛薄膜の表面モフォロジーの解析　システム情報科学研究院　岩崎　和也　板垣　奈穂
• 新規半導体材料「$(ZnO)_x(InN)_{1-x}$」(ZION)を用いた新型エキシトントランジスタの室温動作実証
システム情報科学研究院　宮原奈乃華、竹内　一登　板垣　奈穂
• 超高速・超低消費電力ルーター実現に向けた新型エキソトンデバイスの作製と室温動作実証
システム情報科学研究院　宮原奈乃華　板垣　奈穂
• AuNPs基板　システム情報科学研究院　商　亮　林　健司
• Cu薄膜上へ転写したグラフェンの解析　工学研究院　梶原　隆司　田中　悟
• EBリソを用いた微細構造の観察　工学研究院　Sandanayaka Sangarange Don Atula　安達千波矢
• 銀ナノプレート　工学研究院　越智　亮太　山田　淳

• 銀ナノ粒子	工学研究院	村山　太郎	山田　　淳
• 経口投与型ナノ粒子の研究	工学研究院	杠　　和樹	片山　佳樹
• 粒子間付着力に着目した連続再生式PM除去装置に関する研究	工学研究院	横尾　健人	岸田　昌浩
• DOXを核としたコアシェル粒子の作製	工学研究院	吉田　諒矢	岸田　昌浩
• シリカナノ粒子の細胞への取り込み	工学研究院	吉田　諒矢	岸田　昌浩
• シルセスキオキサンを用いた新規粒子の合成	工学研究院	小野　智也	岸田　昌浩
• ナノ構造体の合成	工学研究院	松根　英樹	岸田　昌浩
• Agナノワイヤーの調製	工学研究院	上野　佑貴	岸田　昌浩
• シリカ粒子の調製	工学研究院	新居田晴香	岸田　昌浩
• 細胞および菌の分離フィルターに関する検討	工学研究院	久保田小絵	三浦　佳子
• CO_2分離膜の作製	工学研究院	行部　智洋、今村　和史、山下　知恵	三浦　佳子
• Allumina膜、Micro cell、多孔膜の観察	工学研究院	山下　知恵	三浦　佳子
• アクリル酸モノリスの観察	工学研究院	小林亜矢子	三浦　佳子
• TPPモノマーの合成、モノリスの調製	工学研究院	松本　　光	三浦　佳子
• スチレンモノリス、ステンレスモノリス、光重合モノリス表面の観察	工学研究院	内村　明香	三浦　佳子
• プロリンモノリスの作製	工学研究院	服部　春香	三浦　佳子
• フライアッシュ表面改質に関する研究	工学研究院	CHEN SI	渡邉　隆行
• レーザ衝撃波によるセラミックの常温衝撃固化	工学研究院	神野　謙吾	津守不二夫
• 自動車用内燃機関摺動面潤滑モデルの確立および設計支援ソフトウェアへの開発	工学研究院	久岡佑一郎	八木　和行
• フェムト秒レーザーを用いたダブルパルスビームによる励起状態面の表面加工に関する研究	工学研究院	松永　啓伍	林　　照剛
• 水素雰囲気下における樹脂材料の摩擦磨耗特性に関する研究	工学研究院	森田　健敬	澤江　義則
• 金属材料の組織解析	工学研究院	Edalati Kaveh	堀田　善治
• 高温ガス炉とリチウム生産におけるジルコニウムを用いたトリチウム透過抑制	総合理工学研究院	泉野　純逸	片山　一成
• タングステン堆積層における水素同位体透過挙動に関する研究	総合理工学研究院	森　　大輔	片山　一成
• 金属ナノ粒子の観察	先導物質化学研究所	王　　胖胖	玉田　　薫
• 金属微粒子	先導物質化学研究所	増田志穂美	玉田　　薫
• 銀微粒子	先導物質化学研究所	田子森恭平	玉田　　薫
• 金サブミクロン粒子のレーザー加熱を利用した擬似的酸化亜鉛SMPの作製	先導物質化学研究所	辻　　剛志	菊池　裕嗣
• ナノセルロースの解析	農学研究院	杉山　亜希	近藤　哲男
• CNFサンプルの形態観察	農学研究院	辻　　翼	近藤　哲男
• バイオナノファイバー及び樹脂の解析	農学研究院	内田詠子メガン	近藤　哲男
• ポリマーコンポジットの表面解析	農学研究院	内田詠子メガン	近藤　哲男
• イオン液体および銅塩を注入した木材の分析	農学研究院		阪上　宏樹

• リグニンを原料とした炭化材料の調製　農学研究院　河野　陽平　堤　祐司
• 非熱的不可逆エレクトロポレーションによるインプラント周回炎の低侵襲治療法
歯学研究院　長尾　令衣　江﨑　大輔
• チタンの表面形状とぬれ性の相違が初期の細胞挙動に与える影響
九州大学病院　西村　朋子　古橋　明文
• チタンの表面形状とぬれ性の相違が初期の細胞挙動に与える影響
九州大学病院　佐々木　駿　池田　哲夫
• 水素ステーションの高圧水素用ホースとシールシステムに関する研究開発
水素材料先端科学研究センター　榎本　一之　藤原　広匡
• 銀ナノ粒子の構造観察　先導物質化学研究所　王　胖胖
• 金ナノ粒子の構造観察　先導物質化学研究所　松田倫太郎　王　胖胖
• 自己組織化材料の開発　グローバルイノベーションセンター　小野　文靖

１０．低真空分析走査電子顕微鏡（SU6600）

• FTO（導電性ポリマー）膜の表面形態測定　システム情報科学研究院　坂本　大輔　白谷　正治
• イットリウムナノ粒子の形状観察　システム情報科学研究院　坂本　大輔　白谷　正治
• Ge/Au薄膜の組成分析　システム情報科学研究院　田浪　荘汰　白谷　正治
• Development of Anisotropic Plasma CVD for miniaturized High Speed Processes
システム情報科学研究院　方　トオジュン　白谷　正治
• レーザーアブレーションによるZnOナノ結晶の作製
システム情報科学研究院　脇山祐一朗　中村　大輔
• CuAuNiSn合金のEBSD　工学研究院　楊　文慧　松村　晶
• CCMの断面観察　工学研究院　稲田　顕子　伊藤　衡平
• 鉄鋼材料のEBSD観察　工学研究院　泉田　恭輔　戸田　裕之
• アルミニウム合金のEBSD観察　工学研究院　藤原　比呂、平山　恭介　戸田　裕之
• 構造材料の力学特性とミクロ組織に関する研究　工学研究院　Ahmed Mansur　津﨑　兼彰
• Hydrogen Embrittlement of Fe-33Mn-1.1C Steel with different strain rates
工学研究院　Ibrahim Burkay Tugluca　津﨑　兼彰
• 機械材料の力学特性とミクロ組織の関係解明　工学研究院　江口　丈、谷内　大樹　津﨑　兼彰
• 自動車用内燃機関摺動面潤滑モデルの確立および設計支援ソフトウェアへの開発
工学研究院　久岡佑一郎、松﨑　康男　八木　和行
• Co基合金のEBSD撮影　工学研究院　工藤健太郎　品川　一成
• 鉄リン焼結体のEDX測定　工学研究院　佐藤　龍一　品川　一成
• チタン酸バリウムのEBSD　工学研究院　小家石　匠　品川　一成
• Ni合金の組織観察　工学研究院　西部　孝祐　品川　一成
• Relationship between Hydrogen induced delayed fracture behaviors under Electrochemical and Hydrogen gas charging　工学研究院　Abbas Mohammadi　野口　博司
• Crack Growth Resistance Characteristics of Short Crack　工学研究院　He Liu　野口　博司
• Fatigue resistance of nano-laminate of TRIP-maraging steel
工学研究院　Zhang Zhao　野口　博司

• EBSDを用いた破面観察　工学研究院　甲斐田健人　野口　博司
• 微小切欠き材における変態助長ひずみ時効が及ぼす疲労き裂停留現象への影響
　工学研究院　西倉　優里　野口　博司
• ARBプロセスIF鋼KAM分析　工学研究院　林　星宇　野口　博司
• 鉄・窒素合金のボイド形成挙動　工学研究院　麦田　康敬　古君　修
• 鉄の転位変化に及ぼす加工温度の影響　工学研究院　田中　友基　土山　聡宏
• 電析物の微細構造観察　工学研究院　大上　悟
• 組織観察　工学研究院
　Anne Bhargavi、加藤遼馬、吉田恭一朗、橋本英也、坂本盛敬、徳永真吾、齊藤宏明　田中　將己
• Al-30Znの超塑性を調べる　工学研究院　Edalati Kaveh　堀田　善治
• 強加工を施したAl-Fe合金の組織観察　工学研究院　増田　高大　堀田　善治
• 金属系生体材料　工学研究院　藤原　圭佑　堀田　善治
• Fe合金の相分離挙動の解析　工学研究院　堀田　善治
• 強加工を施したAu合金の組織観察　工学研究院　堀田　善治
• W焼結材の組成分布　工学研究院　有田　誠
• 酸化亜鉛薄膜の蛍光を介した量子ドットの電子線顕微分光
　総合理工学研究院　斉藤　光
• マンガン鉱物の分析　理学研究院　岳田　彩花　宇都宮　聡
• 土壌・岩石構成鉱物の分析　理学研究院　古木　元気、小宮　樹、池原　遼平　宇都宮　聡
• 土壌粒子中の鉱物の分析　理学研究院　中野友里子　宇都宮　聡
• 大気微粒子の分析　理学研究院　末武　瑞樹　宇都宮　聡
• Ti合金のEBSD　鉄鋼リサーチセンター　工藤健太郎　三浦　秀士
• 流動層PSAによる酸素富化技術に関する研究
　鉄鋼リサーチセンター　佐々木由磨　斉間　等
• マイクロバブルを用いた触媒の新調製法　鉄鋼リサーチセンター　門田　昴大　斉間　等

１１．電界放出型走査電子顕微鏡（JSM-6701F）

• N-混乱ポルフィリンを用いた機能性MOF　工学研究院　楊　雨峰　古田　弘幸
• Cu薄膜上へ転写したグラフェンの解析　工学研究院　梶原　隆司　田中　悟
• 触媒の定性分析、表面観察　工学研究院　稲田　顕子　伊藤　衡平
• Al合金の表面観察　工学研究院　平山　恭介　戸田　裕之
• 金属薄膜の電気・熱的特性に及ぼす水素の影響-新しい水素センサの開発を目指して-
　工学研究院　福永　鷹信　高松　洋
• フェムト秒レーザーを用いたダブルパルスビームによる励起状態面の表面加工に関する研究
　工学研究院　松永　啓伍　林　照剛
• 反応性高分子被膜CNTによるCFRP積層板の層間高靭化に関する研究
　工学研究院　谷口　弘樹　宇田　暢秀
• カーボン薄膜中の不純物濃度の膜深さ方向分布の解析
　総合理工学研究院　儀間　弘樹　吉武　剛
• 機能性窒化物膜の合成　総合理工学研究院　太田　洸輝　堤井　君元

• シリカモノリスキャピラリーカラムの調製および性能検討・応用化
生体防除医学研究所　原　健士　馬場　健史

１２．大気圧走査電子顕微鏡（AeroSurf1500）

• ヒト毛髪に付着する細菌群集構造解析　農学研究院　奥川　友紀　酒井　謙二

１３．電子線3次元粗さ解析装置（ERA8900）

• FTO（導電性ポリマー）膜の表面形態測定　システム情報科学研究院　坂本　大輔　白谷　正治

１４．X線回折計（MultiFlex）

• レーザーアブレーションによるＺｎＯナノワイヤの作製
システム情報科学研究院　東畠　三洋　中村　大輔
• Pd薄膜の結晶構造解析　工学研究院　三宅　翔太　松村　晶
• 粘土鉱物の観察　工学研究院　岩佐　龍磨　出光　一哉
• 安定化ジルコニアの観察　工学研究院　岩佐　龍磨、黒岩　真成　出光　一哉
• ステンレス酸化膜の構造解析　工学研究院　黒岩　真成　出光　一哉
• CeO_2-ZrO_2の構造解析　工学研究院　大和　邦滉　出光　一哉
• 熱プラズマを用いたナノ粒子合成　工学研究院　吉田　周平、山野建太郎　渡邉　隆行
• 電析Zn初期の析出挙動・結晶配向性に及ぼす原板の粒径と面方位の影響
工学研究院　今谷　祐貴　大上　悟
• 電析物の微細構造解析　工学研究院　森　康平　大上　悟
• 銅の電解精製　工学研究院　渡　健太　大上　悟
• 低熱膨張型Fe-Niインバー合金の組成と電着応力に及ぼす電解条件の影響
工学研究院　福田　圭祐　大上　悟
• 阿蘇大橋地区における火山灰質土の圧縮・せん断特性　工学研究院　川口　祐子　安福　規之
• 低品位炭素資源からの有価物の回収　工学研究院　野中　壮泰　平島　剛
• セラミックス中の水素挙動　総合理工学研究院　城　慎之介　橋爪　健一
• マンガン鉱物の分析　理学研究院　岳田　彩花　宇都宮　聡
• 粉末解析　理学研究院　市吉　健太　宇都宮　聡
• 土壌・岩石構成鉱物の分析　理学研究院　川本　圭佑、落合朝須美　宇都宮　聡
• 有機薄膜太陽電池の開発　稲盛フロンティア研究センター　古川　晴一　安田　琢麿

１５．全自動水平型多目的X線回折装置（SmartLab）

• FePd thin film crystal structure　システム情報科学研究院　牙　暁瑞　松山　公秀
• FePd thin film with perpendicular anisotropy
システム情報科学研究院　牙　暁瑞　松山　公秀
• MnGa thin film with perpendicular anisotropy

	システム情報科学研究院	牙　暁瑞	松山　公秀
• TbCoFe thin film crystal structure	システム情報科学研究院	牙　暁瑞	松山　公秀
• Fe thin film with perpendicular anisotropy	システム情報科学研究院	福園　舞桜	松山　公秀
• ヨウ素廃棄物岩石固化体の還元雰囲気における溶解挙動			
	工学研究院	山内　宗治	稲垣八穂広
• リチウムイオン電池用ウィスカー電極の評価	工学研究院	明石　祐嗣	廣田　正樹
• N-混乱ポルフィリンを用いた機能性MOF	工学研究院	楊　雨峰	古田　弘幸
• 薄膜の形態観察	工学研究院	阿部　建樹	田中　敬二
• アルコール接触下におけるポリスチレン薄膜の膨潤挙動	工学研究院	種子田英伸	田中　敬二
• 固体界面におけるゴム状高分子の凝集状態・熱運動性	工学研究院	種子田英伸	田中　敬二
• 高分子薄膜のアルコール膨潤挙動、タンパク質吸着挙動	工学研究院	種子田英伸	田中　敬二
• 非溶媒界面の高分子の凝集状態	工学研究院	種子田英伸	田中　敬二
• 高分子半導体薄膜の構造解析	工学研究院	緒方　雄大	田中　敬二
• ビニルエーテルアクリレート共重合体グラフト界面の構築	工学研究院	小草　優希	田中　敬二
• ポリビニルエーテルグラフト界面の構築	工学研究院	小草　優希	田中　敬二
• 表面開始重合によるポリビニルエーテルグラフト膜の創製			
	工学研究院	織田ゆか里	田中　敬二
• 固体界面におけるゴム状高分子の凝集状態	工学研究院	杉本　晋	田中　敬二
• 高分子薄膜のキャラクタリゼーション	工学研究院	青木　美佳	田中　敬二
• 高分子ハイドロゲル薄膜の界面特性	工学研究院	板垣　望	田中　敬二
• 高分子膜の構造解析	工学研究院	濱島　安澄	田中　敬二
• 熱プラズマを用いたナノ粒子合成	工学研究院	吉田　周平、山野建太郎	渡邉　隆行
• アルミニウムの転位密度の測定	工学研究院	平山　恭介	戸田　裕之
• Fe-Mn合金の相の調査	工学研究院	工藤健太郎	品川　一成
• TiO_2-ZrO_2系薄膜の光触媒活性に及ぼす熱力学諸因子の影響			
	工学研究院	時川　優生	中島　邦彦
• 天然植物由来炭化物の評価とその物性について	工学研究院	小川阿弥子	中島　邦彦
• 炭化物系コンポジットに対する溶融金属の濡れ性	工学研究院	川上雄太郎	中島　邦彦
• ホウ化物とSUS304の相互作用	総合理工学研究院	城戸　佑介	橋爪　健一
• セルロースナノファイバーの結晶構造解析	農学研究院	鹿又　喬平	北岡　卓也
• マンガン鉱物の分析	理学研究院	岳田　彩花	宇都宮　聡
• 粉末解析	理学研究院	市吉　健太	宇都宮　聡
• 土壌・岩石構成鉱物の分析	理学研究院	落合朝須美	宇都宮　聡
• 単結晶基板上に作製した貴金属薄膜の触媒反応機構の研究			
	水素エネルギー国際研究センター		葛西　昌弘
• メカノクロミック発光特性を有する有機半導体材料の開発			
	稲盛フロンティア研究センター	諫山　康平	安田　琢麿
• $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$の薄膜を用いた表面酸素交換特性の測定			
	稲盛フロンティア研究センター	ハジム カマル	山崎　仁丈
• $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_3$の薄膜を用いたプロトン伝導度測定			
	稲盛フロンティア研究センター	内藤慶太郎	山崎　仁丈

１６．走査型プローブ顕微鏡（DimensionIcon）

- Ge薄膜の表面平坦性評価　システム情報科学研究院　杉野　貴之　佐道　泰造
- 導電性ポリマー（PEDOT:PSS）膜の表面形態測定
  システム情報科学研究院　坂本　大輔　白谷　正治
- Development of Anisotropic Plasma CVD for miniaturized High Speed Processes
  システム情報科学研究院　方　トオジュン　白谷　正治
- シリコンカーバイド薄膜の表面モフォロジーの解析
  システム情報科学研究院　井本　幸希　板垣　奈穂
- 酸化亜鉛薄膜の表面モフォロジーの解析　システム情報科学研究院　岩崎　和也　板垣　奈穂
- 新規半導体材料「$(ZnO)_x(InN)_{1-x}$」(ZION)を用いた新型エキシトントランジスタの室温動作実証
  システム情報科学研究院　宮原奈乃華　板垣　奈穂
- 超高速・超低消費電力ルーター実現に向けた新型エキシトンデバイスの作製と室温動作実証
  システム情報科学研究院　宮原奈乃華　板垣　奈穂
- sapphire基板上ZION膜の圧力依存性　システム情報科学研究院　石　榴　板垣　奈穂
- スズ添加酸化インジウム薄膜の表面モフォロジーの解析
  システム情報科学研究院　石　榴　板垣　奈穂
- 酸化亜鉛薄膜の表面モフォロジーの解析　システム情報科学研究院　村岡宗一郎　板垣　奈穂
- AuNPs基板　システム情報科学研究院　商　亮　林　健司
- セリア砥粒を用いたガラス基板研磨　工学研究院　若松　海斗　黒河　周平
- フェムト秒レーザーを用いたダブルパルスビームによる励起状態面の表面加工に関する研究
  工学研究院　松永　啓伍　林　照剛
- ダブルパルスビームを用いた低ダメージレーザクリーニング技術に関する研究
  工学研究院　廣津　佑紀　林　照剛
- ブロック共重合体の表面層分離構造評価　先導物質化学研究所　平井　晴香　田中　賢
- 有機光電変換材料の研究　稲盛フロンティア研究センター　古川　晴一　安田　琢麿
- 有機トランジスタの開発　稲盛フロンティア研究センター　森　達哉　安田　琢麿

１７．エネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDX-7000）

- ゼオライトガラス固化体の物性評価　工学研究院　山門　鋼司　稲垣八穂広
- コンクリート組成変動の放射線遮蔽性能への影響　工学研究院　執行　信寛
- フライアッシュ表面改質に関する研究　工学研究院　CHEN SI　渡邉　隆行
- Investinating the performance of recycled ash residues
  工学研究院　Saffarzadeh Amirhomayoun Yang　島岡　隆行
- セル付着物、実験後の水の分析　工学研究院　稲田　顕子　伊藤　衡平
- 焼結体の元素分析、触媒の定性分析　工学研究院　稲田　顕子　伊藤　衡平
- 水素分配制御によるアルミニウム合金の力学性能と最適化
  工学研究院　高　紅叶　戸田　裕之
- GDL内含有物分析　工学研究院　稲田　顕子　北原　辰巳

• 阿蘇大橋地区における火山灰質土の圧縮・せん断特性　工学研究院　川口　祐子　安福　規之
• 大型脱水固化処理の環境安全性に関する検討　工学研究院　古川全太郎
• 酸化鉱硫化鉱物バイオリーチング後の鉱物表面の定性分析
工学研究院　Melisa P. Dewi　沖部奈緒子
• Slow Magnetic Relaxation in Hexacyanoferrate Salts
先導物質化学研究所　呉　樹旗　佐藤　治
• 低分子有機化合物の構造解析　農学研究院　鹿又　喬平　北岡　卓也
• 植物灰化物の還元化に関する研究　農学研究院　富川　武記
• 蛍光X線測定による反応生成物の組成分析　理学研究院　村山　美乃

１８．X線分析顕微鏡（XGT-5000）

• GDL内含有物分析　工学研究院　稲田　顕子　北原　辰巳
• Corrosion evaluation in carbonated and salt permeation concrete under different exposure conditions
工学研究院　Zeinab Okasha　濵田　秀則
• 中新統師崎層群産魚類化石の保存状態　総合研究博物館　根之木久美子　前田　晴良
• スギ、ヒノキ、マツの材密度分布に関する研究　農学研究院　玉泉幸一郎

１９．高分解能3次元X線CTシステム（SKYSCAN1172）

• 先進超伝導材料の臨界電流制限因子の解明
システム情報科学研究院　井上　昌睦
• 固体酸化物燃料電池の研究開発　工学研究院　南　英佑　石原　達己
• アルミニウム合金のX線CTイメージング　工学研究院　益永　涼平　戸田　裕之
• アルミナ焼結体の内部構造観察　工学研究院　工藤健太郎、中島　祥太　津守不二夫
• Al_2O_3、Ti合金の3次元構造観察　工学研究院　工藤健太郎　品川　一成
• 実験後試料（スラグ）の内部構造評価　工学研究院　喜多村佳輝　国友　和也
• シリカガラス中のREEについて　工学研究院　井上　翔太　渡辺公一郎
• ラット上顎骨における骨再建部位への歯の移動に有用な骨補填材の検討
歯学研究院　田籠　義博　高橋　一郎
• 冷凍ズッキーニのマイクロ波ブランチング適用　農学研究院　吉田　有花　内野　敏剛
• 昆虫類の内部形態の観察　比較社会文化研究院　舘　卓司
• 水素機器用高分子材料の破壊モード解析
水素材料先端科学研究センター　小野　美帆　藤原　広匡

２０．熱分析装置（EXSTAR7000）

• 吸着材の開発　工学研究院　岡部　弘高　原　一広
• 近赤外発光を指向したアザBODIPY類縁体の合成　工学研究院　鹿毛　悠冬　古田　弘幸
• EVAの熱的性質　工学研究院　濱島　安澄　田中　敬二
• 異種相界面におけるオレフィン系ポリマーアロイの分子鎖凝集状態

	工学研究院	中山　峰花	田中　敬二
• 含イオン液体DNA固体膜の力学物性	工学研究院	盛満　裕真	田中　敬二
• 固体界面におけるゴム状高分子の凝集状態と緩和挙動	工学研究院	杉本　　晋	田中　敬二
• 固体界面における高分子の凝集状態に関する研究	工学研究院	Hussain Ali Al-Mutwa	田中　敬二
• 固体界面における分子鎖凝集状態とダイナミクス	工学研究院	杉本　　晋	田中　敬二
• 高分子の界面物性に関する研究	工学研究院	犬束　　学	田中　敬二
• 高分子の界面分子鎖凝集状態	工学研究院	笹原　一輝	田中　敬二
• 高分子界面の構造と物性	工学研究院	笹原　一輝	田中　敬二
• B_{12} Catalyzed heck-type reaction	工学研究院	CHEN LI	久枝　良雄
• イオン液体に関する研究	工学研究院	高増香菜子	久枝　良雄
• 機能性有機色素の創製	工学研究院	矢野　喜男	久枝　良雄
• 固体発光材料の開発	工学研究院	後藤亜衣子、山中　優里	久枝　良雄
• 超分子発光体の分子組成の評価	工学研究院	畠中　　創	久枝　良雄
• 発光性有機結晶の創製	工学研究院	多恵馬　愛	久枝　良雄
• Development of Drug Delivery System in Ionic Liquids	工学研究院	Rahman MD Moshikur	後藤　雅宏
• カーボンナノチューブフレキシブル熱電デバイス	工学研究院	黄　文シン	藤ヶ谷剛彦
• Ni合金のDSC	工学研究院	西部　孝祐	品川　一成
• 成形冷却速度の異なるSFRTP複合材料の層間破壊特性に関する研究	工学研究院	小田　壮士	宇田　暢秀
• 焼結鉱製造プロセスにおける焼結反応および組織形成に及ぼす原料中のマグネタイトの影響	工学研究院	湯谷　友明	国友　和也
• Design of Ionic Liquid Functionalized Graphene Oxide for formation of Pd nanoparticles	工学研究院	Srinivasarao kancharia	笹木　圭子
• 官能基導入グラフェンの分析	先導物質化学研究所	伊賀　久伸	藤田　克彦
• ナフタレンジイミドの光メカニカル効果	先導物質化学研究所		五島　健太
• ナノコンポジットの成分分析	農学研究院	高濱　　良	近藤　哲男
• バイオナノファイバーの熱分析	農学研究院	高濱　　良	近藤　哲男
• ナノコンポジット中のナノファイバー量の解析	農学研究院	内田詠子メガン	近藤　哲男
• 樹脂・バイオナノファイバーの解析	農学研究院	内田詠子メガン	近藤　哲男
• リグニンを原料とした炭化材料の調製	農学研究院	河野　陽平	堤　　祐司
• TEMPO Oxidized Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunch Pulp	農学研究院	Novitri Hastuti	北岡　卓也
• 脂質膜の相転移温度/エンタルピーの測定	理学研究院	川口　翼、田中かおる、稲田　壮洋	木下　祥尚
• 金属ナノ粒子表面の有機被覆分子の分解エネルギー測定	分子システムデバイス国際リーダー教育センター		王　　胖胖
• 有機EL材料の開発	稲盛フロンティア研究センター	李　ジヨン	安田　琢麿
• 有機OLEDの開発	稲盛フロンティア研究センター	Meng Hanging	安田　琢麿
• 有機トランジスタの開発	稲盛フロンティア研究センター	小路口由佳	安田　琢麿
• 高分子のガラス転移点測定	次世代燃料電池産学連携研究センター	馮　世　演	西原　正通

２１．顕微レーザーラマン分光装置（ARAMIS）

- レーザアニール　システム情報科学研究院　諏訪　輝　池上　浩
- パルスレーザ蒸着法によるCeSn薄膜の形成
  システム情報科学研究院　中島　哲平　池上　浩
- エキシマレーザーを用いた溶液中でのpoly-Siへの不純物ドーピング
  システム情報科学研究院　田中　希　池上　浩
- SiC KrF照射後の表面状態のRAMAN分析　システム情報科学研究院　妹川　要　池上　浩
- 光安定水素化アモルファスシリコン太陽電池の作製
  システム情報科学研究院　田中　和真　白谷　正治
- レーザーアブレーションによるZnOナノ結晶の作製
  システム情報科学研究院　大島　広輝、脇山祐一朗　中村　大輔
- 吸着材の開発　工学研究院　岡部　弘高　原　一広
- 高分子の表面キャラクタリゼーション　工学研究院　山本健太郎　田中　敬二
- 二次元シート状化合物Mxeneの表面官能基の制御　工学研究院　西見　和真　林　克郎
- 近赤外光応答型機能性光触媒の開発　工学研究院　曽田　祐輔　山田　淳
- ゼラチンナノ粒子の作製　工学研究院　山本恵美子　井嶋　博之
- 酸素吸収材の観察　工学研究院　山下　知恵　三浦　佳子
- 熱プラズマを用いたナノ粒子合成　工学研究院　山野建太郎、林田梨里子　渡邉　隆行
- Fungal-mediated decomposition of sulfidic and carbonaceous matter in refractory gold ores
  工学研究院　Kojo Twum Konadu　笹木　圭子
- 量子ドットの表面被覆分子観察　先導物質化学研究所　王　胖胖
- 金属ナノ粒子　先導物質化学研究所　王　胖胖、増田志穂美　玉田　薫
- リグニンを原料とした炭化材料の調製　農学研究院　河野　陽平　堤　祐司
- 担持金触媒の構造解析　理学研究院　村山　美乃
- ビスマスドープ希土類鉄ガーネットのラマン散乱測定　理学研究院　金丸　将孝　佐藤　琢哉
- 銀ナノ粒子の構造観察　分子システムデバイス国際リーダー教育センター　王　胖胖
- 低炭素社会に向けた移動体のエネルギー貯蔵に関する研究
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　キム ハクホ
- 高分子ナノ相分離を利用した高密度金ナノネットワーク構造の作製と評価
  カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所　小原　裕貴　藤川　茂紀

２２．3D測定レーザー顕微鏡（OLS4500）

- Development of Anisotropic Plasma CVD for miniaturized High Speed Processes
  システム情報科学研究院　方　トオジュン　白谷　正治
- リチウムイオン電池用ウィスカー電極の評価　工学研究院　明石　祐嗣　廣田　正樹
- 自動車用内燃機関摺動面潤滑モデルの確立および設計支援ソフトウェアへの開発
  工学研究院　久岡佑一郎　八木　和行
- カーボン樹脂複合材の通電発熱に関する研究　工学研究院　江藤　淳朗　濱本　芳徳
- 炭材の表面性状の観察　工学研究院　金岡　光春、三浦　槙也　国友　和也

• 表面観察　工学研究院　山下　和也　貝沼　重信
• 腐食生成物の観察　工学研究院　増本　岳　貝沼　重信
• タングステン堆積層における水素同位体透過挙動に関する研究
総合理工学研究院　森　大輔　片山　一成
• 冷凍ズッキーニへのマイクロ波ブランチング適用　農学研究院　吉田　有花　内野　敏剛
• 隕石有機物の高質量分解能・高制度イメージング質量分析
理学研究院　橋口未奈子　奈良岡　浩

【部局管理装置・総合理工学研究院】

1．レーザーラマン分光光度計（Nanofinder 30）

• かご状構造を持つ酸化物の特異的フォノン散乱と熱電特性
量子プロセス理工学　水田　航平　大瀧　倫卓
• 合成グラフェンのキャラクタリゼーション　福岡大学　吉原　直記
• 酸化物ナノワイヤによる揮発性有機分子の識別
先導研　中村　千枝　柳田　剛
• 官能基導入グラフェンの分析　先導研　伊賀　大伸　藤田　克彦
• 常磁性低融点金属のスパッタリングに用いる新規プラズマ源の研究開発
産業技術総合研究所　深町　悟　本村　大成
• 有機熱電変換素子の高性能化　量子プロセス理工学　崎山　晋　藤田　克彦

【部局管理装置・工学研究院】

1．高性能X線光電子分光解析装置（ESCA5800）

• SiC-m面の表面構造に関する研究　工学研究院　塩路　淳、花木　智史　田中　悟
• 触媒の構造解析　工学研究院　吉川　光寛　小江　誠司
• シルセスキオキサンを用いた新規粒子の合成　工学研究院　小野　智也　岸田　昌浩
• 熱プラズマを用いたナノ粒子合成　工学研究院　吉田　匡希　渡邉　隆行
• Synthesis of fraphitic-C_3N_4/ZnTi mixed metal oxide and their photocatalytic performance for wastewater remediation,　工学研究院　Chitiphon Chuaicham　笹木　圭子
• The study on montmorillonite and their use as adsorbent for water remediation
工学研究院　Guo Binglin　笹木　圭子
• Fungal-mediated decomposition of sulfidic and carbonaceous matter in double refractory gold ores.
工学研究院　Kojo Twum Konadu　笹木　圭子
• Bio-molecule assisted synthesis of Layered double hydroxide and their use as adsorbent for water remediation
工学研究院　Paulmanickam Koilraj　笹木　圭子
• Synthesis of fumaric acid based MOF's for simultaneous adsorption of arsenate and fluoride from binary solution
工学研究院　Subbaiah Muthu Prabhu　笹木　圭子
• Synthesis of La based MOF for environmental remediation
工学研究院　Subbaiah Muthu Prabhu　笹木　圭子

2．レーザーラマン分光光度計（NRS-3100KK）

- 電場応答スピン転移錯体の開発　先導物質化学研究所　中西　匠　佐藤　治

3．原子吸光分光光度計（AA-7000）

- コアセルベートを用いた新規徐放剤の開発　工学研究院　濱田祐次朗　片山　佳樹
- 竹炭のよるセシウムの効率的回収について　工学研究院　豊原　悠作、藤川　勇太　久場　隆広
- Liイオン濃度測定　鉄鋼リサーチセンター　小栗　雅也　斉間　等

4．紫外・可視・近赤外分光光度計（SolidSpec-3700DUV）

- ビスマスフェライトの透過スペクトル分析　理学研究院　金丸　将孝　佐藤　琢哉
- ヘキサフェライトの透過スペクトル分析　理学研究院　金丸　将孝　佐藤　琢哉

5．全自動水平型多目的X線回折装置（SmartLab）

- 高効率な色素増感太陽電池に向けた色素集積制御　工学研究院　永冨　久乗　君塚　信夫

6．電界放出型走査電子顕微鏡（S-4300SE）

- セラミックス微粉末の微構造観察　工学研究院　佐藤　幸生
- 組織観察　工学研究院　吉田恭一朗、今山　輝、林　幸宏　田中　將己

7．磁化率測定装置（MPMS-XL7TZ）

- 巨大磁気熱量材料の磁化測定　理学研究院　光田　暁弘
- バイオ応用に用いる磁気ナノ粒子の特性評価
  超伝導システム科学研究センター　圓福　敬二

装置を利用した研究成果

超伝導核磁気共鳴吸収装置

1. M. Giedyk, H. Shimakoshi, K. Goliszewska, D. Gryko, Y. Hisaeda, Electrochemistry and Catalytic Properties of Amphiphilic Vitamin B_{12} Derivatives in Nonaqueous Media, Dalton Trans., 45, No.20, 8340-8346 (2016).
2. H. Shimakoshi, Z. Luo, T. Inaba, Y. Hisaeda, Electrolysis of Trichloromethylated Organic Compounds under Aerobic Conditions Catalyzed by B12 Model Complex for Ester and Amide Formations, Dalton Trans., 45, No.25, 10173-10180 (2016).
3. S. Hatanaka, T. Ono, Y. Hisaeda, Turn-on Fluorogenic and Chromogenic Detection of Small Aromatic Hydrocarbon Vapors by a Porous Supramolecular Host, Chem. Eur. J., 22, No.30, 10346 –10350 (2016).
4. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Hybrid Catalyst for Light-Driven Green Molecular Transformations, ChemPlusChem, 82, No.1, 18-29 (2017).
5. T. Ono, D. Koga, Y. Hisaeda, Facile Synthesis of 9,10,19,20-Tetraalkylporphycenes, Chem. Lett., 46, No.2, 260-262 (2017).
6. H. Shimakoshi, Z. Luo, K. Tomita, Y. Hisaeda, Cathodic Reductive Couplings and Hydrogenations of Alkenes and Alkynes Catalyzed by the B_{12} Model Complex, J. Organometal. Chem., 839, 71-77 (2017).
7. T. Ono, Y. Tsukiyama, A. Taema, Y. Hisaeda, Inclusion Crystal Growth and Optical Properties of Organic Charge-transfer Complexes Built from Small Aromatic Guest Molecules and Naphthalenediimide Derivatives, Chem. Lett., 46, No.6, 801-804 (2017).
8. H. Tian, H. Shimakoshi, K. Imamura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, Y. Hisaeda, Photocatalytic alkene reduction by B_{12}-TiO_2 hybrid catalyst coupled with C-F bond cleavage for gem-difluoroolefin synthesis, Chem. Commun., 53, No.68, 9478-9481 (2017).
9. K. Tahara, L. Pan, R. Yamaguchi, H. Shimakoshi, M. Abe, Y. Hisaeda, Impact of the corrin framework of vitamin B_{12} on the electrochemical carbon-skeleton rearrangement in comparison to an imine/oxime planar ligand; tuning selectivity in 1,2-migration of a functional group by controlling electrolysis potential, J. Inorg. Biochem., 175, 239-243 (2017).
10. M. J. Hossain, T. Ono, K. Wakiya, Y. Hisaeda, A Vitamin B_{12} Derivative Catalyzed Electrochemical Trifluoromethylation and Perfluoroalkylation of Arenes and Heteroarenes in Organic Media, Chem. Commun., 53, No.79, 10878-10881 (2017).
11. A. Kishikawa, Y. Amen, K. Shimizu, Anti-allergic triterpenes isolated from olive milled waste, Cytotechnology, Volume69, Issue2, Page307-315.
12. Mai H. El-Naggar, A. Mira, Fatma M. Abdel Bar, K. Shimizu, Mohamed M. Amer, Farid A. Badria, Synthesis, Docking, Cytotoxicity, and LTA4H Inhibitory Activity of New Gingerol Derivatives as Potential Colorectal Cancer Therapy, Bioorganic & Medicinal Chemistry, in press
13. Y. Yang, R. Sakashita, K. Yamasumi, M. Ishida, T. Yamada, H. Furuta, Zirconium-based Metal-Organic Frameworks with N-Confused Porphyrins: Synthesis, Structures, and Optical Properties, Chem. Lett. 2017, 46, 1230-1232.
14. F. Iizuka, Y. Kage, N. Kobayashi, H. Furuta, S. Shimizu, Phenylene-Bridged Expanded Porphyrazines, ChemPlusChem 2017, 82, 1021-1024.
15. M. Ishida, H. Fujimoto, T. Morimoto, S. Mori, M. Toganoh, S. Shimizu, H. Furuta, Supramolecular Dimeric Structures of Pyrazole-containing Meso-Oxo Carbaphlorin Analogues, Supramol. Chem. 2017, 29, 8-16
16. M. Tamada, T. Iino, Y. Wang, M. Ide, A. Saeki, H. Furuta, N. Kobayashi, S. Shimizu, Facile Synthesis of Dimeric Aza-BODIPY Analogues from Electron-Deficient Bislactams and Their Intriguing Optical and Electrochemical Properties, Tetrahedron Lett. 2017, 58, 3151-3154.
17. R. Sakashita, Y. Oka, H. Akimaru, P. Kesavan, M. Ishida, M. Toganoh, T. Ishizuka, S. Mori, H. Furuta, Tautomerism-induced Cis-Trans Isomerization of Pyridylethenyl N-Confused Porphyrin, J. Org. Chem. 2017, 82, 8686-8696.
18. J. Yan, Y. Yang, M. Ishida, S. Mori, B. Zhang, Y. Feng, H. Furuta, Organometallic Group 11 (Cu^{III}, Ag^{III}, Au^{III}) Complexes of a Trans-Doubly N-Confused Porphyrin-A Structural Motif of Expanded Imidazole, Chem. Eur. J. 2017, 23, 11375-11384.

19. H. Matsuo, M. Toganoh, M. Ishida, S. Mori, H. Furuta, Stereoretentive Ligand Exchange Reactions of N-Fused Porphyrin Ruthenium(II) Complexes, Inorg. Chem. 2017, 56, 13842-13851.
20. H. Yamasumi, K. Nishimura, Y. Hisamune, Y. Nagae, T. Uchiyama, K. Kamitani, T. Hirai, M. Nishibori, S. Mori, S. Karasawa, T. Kato, K. Furukawa, M. Ishida, H. Furuta, Bis-Copper(II)/ π -Radical Multi-Heterospin System with Non-innocent Doubly N-Confused Dioxohexaphyrin(1.1.1.1.1.0) Ligand, Chem. Eur. J. 2017, 23, 15322-15326.
21. K. Mitsuno, T. Yoshino, I. Gupta, S. Mori, S. Karasawa, M. Ishida, H. Furuta, Doubly N-Confused [36] Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1): Isomerization, Bis-Metal Coordination, and Topological Chirality, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 14252-14256.
22. P. Pushpanandan, Y. K. Maurya, T. Omagari, R. Hirosawa, M. Ishida, S. Mori, Y. Yasutake, S. Fukatsu, J. Mack, T. Nyokong, H. Furuta, Singly and Doubly N-Confused Calix[4]phyrin Organoplatinum(II) Complexes as Near-IR Triplet Sensitizers, Inorg. Chem. 2017, 56, 12572-12580.
23. T. Hirata, H. Matsuno, D. Kawaguchi, M. Inutsuka, T. Hirai, M. Tanaka, K. Tanaka, Dynamics of a Bioinert Polymer in Hydrated States by Dielectric Relaxation Spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19(2), 1389–1394. (2017 年 1 月)
24. S. Sugimoto, Y. Oda, T. Hirata, R. Matsuyama, H. Matsuno, K. Tanaka, Surface Segregation of a Branched Polymer with Hydrophilic Poly[2-(2-ethoxy) Ethoxyethyl vinyl ether] Side-chains, Polym. Chem. 2017, 8(3), 505–510. (2017 年 1 月)
25. S. Shimomura, H. Matsuno, K. Sanada, K. Tanaka, Cell Adhesion on Glassy Scaffolds with Different Mechanical Response, J. Mater. Chem. B 2017, 5(4), 714–719. (2017 年 1 月)
26. A. Shundo, K. Hori, Y. Tezuka, T. Yamamoto, K. Tanaka, Load-Induced Frictional Transition at Well-Defined Alkane Loop Surface, Langmuir 2017, 33(9), 2396–2401. (2017 年 3 月)
27. H. Matsuno, R. Tsukamoto, Y. Oda, K. Tanaka, Platelet Adhesion on the Surface of a Simple Poly(vinyl ether), Polymer 2017, 116, 479–486. (2017 年 5 月)
28. T. Ono, K. Kawasaki, K. Tanaka, T. Nagamura, Ultrafast Photoresponsive Materials for All-optical Light Modulation by Polymer Thin Films, Polymer 2017, 116, 523–533. (2017 年 5 月)
29. K. Yamamoto, T. Hirai, Y. Oda, D. Kawaguchi, H. Matsuno, K. Tanaka, A Polymer Interfacial Modifier Synthesized by Living Anionic Polymerization: Incorporation of Inorganic Blocks to Chain Ends, Macromol. Chem. Phys. 2017, 218(12), 1600473. (2017 年 6 月)
30. N. Itagaki, Y. Oda, T. Hirata, H.-K. Nguyen, D. Kawaguchi, H. Matsuno, K. Tanaka, Surface Characterization and Platelet Adhesion on Thin Hydrogel Films of Poly(vinyl ether), Langmuir 2017, 33(50), 14332–14339. (2017 年 12 月)
31. Y. Miura, Solvent isotope effect on gelation process of methylcellulose studied by NMR and DSC, Polym. Bull., Accepted: December 2017

X線回折計

1. S. Hatanaka, T. Ono, Y. Hisaeda, Turn-on Fluorogenic and Chromogenic Detection of Small Aromatic Hydrocarbon Vapors by a Porous Supramolecular Host, Chem. Eur. J., 22, No.30, 10346 –10350 (2016).
2. S. Yoshimoto, T. Kawamoto, T. Okawara, Y. Hisaeda, M. Abe, Conformational Change in Molecular Assembly of Nickel(II) Tetra(n-propyl)porphycene Triggered by Potential Manipulation, Langmuir, 32, No.51, 13635-13639 (2016).
3. T. Ono, D. Koga, Y. Hisaeda, Facile Synthesis of 9,10,19,20-Tetraalkylporphycenes, Chem. Lett., 46, No.2, 260-262 (2017).
4. T. Ono, Y. Tsukiyama, A. Taema, Y. Hisaeda, Inclusion Crystal Growth and Optical Properties of Organic Charge-transfer Complexes Built from Small Aromatic Guest Molecules and Naphthalenediimide Derivatives, Chem. Lett., 46, No.6, 801-804 (2017).
5. H. Nakajima, A. Inada, T. Kitahara, Y. Nagata, Impedance Spectra Associated with Metal Deposition at the Negative Electrode from Contaminating Metal Particles at the Positive Electrode in a Lithium Ion Battery, ECS Transactions, 巻 75, 号 23, ページ 27-36, 2017/1/4
6. Y. Yang, R. Sakashita, K. Yamasumi, M. Ishida, T. Yamada, H. Furuta, Zirconium-based Metal-Organic Frameworks

with N-Confused Porphyrins: Synthesis, Structures, and Optical Properties, Chem. Lett. 2017, 46, 1230-1232.

7. S. Shimomura, M. Inutsuka, N. L. Yamada, K. Tanaka, Unswollen Layer of Cross-linked Polyisoprene at the Solid Interface, Polymer 2016, 105, 526–531. (2016 年 11 月)
8. H. Sone, S. Yoshida, M. Tanaka, and T. Watanabe, Li-Mn-Metal Oxide Nanoparticles Synthesized by Induction Thermal Plasmas for Li-Ion Batteries, Proceedings of 23rd International Symposium on Plasma Chemistry, 2017.8
9. S. Yoshida, T. Kageyama, H. Sone, M. Tanaka, and T. Watanabe, Synthesis of Spinel Type Li-Mn-Fe Oxide Nanoparticles by Induction Thermal Plasmas, Proceedings of 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 2017.10

走査型電子顕微鏡

1. A. Nithiya, A. Saffarzadeh and T. Shimaoka, Hydrogen gas generation from metal aluminum-water interaction in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash, Waste Management(2017) (Article in Press).
2. K. Inkaew, A. Saffarzadeh and T. Shimaoka, Characterization of residues involved in the ash quenching system: A material recycling perspective, Applied Mechanics and Materials, 866, 112-115. (2017)
3. S. Yang, A. Saffarzadeh, T. Shimaoka, T. Kawano and Y. Kakuta, The impact of thermal treatment and cooling methods on municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on Cl, Environmental Technology, 37 (20) 2564-71. (2016)
4. K. Inkaew, A. Saffarzadeh and T. Shimaoka, Modeling the formation of the quench product in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash, Waste Management, 52, 159-168. (2016)
5. Y. Mu, A. Saffarzadeh and T. Shimaoka, Feasibility of using natural fishbone apatite on removal of Pb from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, Procedia Environmental Sciences, 31, 345-350. (2016)
6. A. Saffarzadeh, N. Arumugam and T. Shimaoka, Aluminum and aluminum alloys in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash: A potential source for the production of hydrogen gas, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 820-831. (2016)
7. A. Saffarzadeh, N. Arumugam and T. Shimaoka, Hydrogen generation from aluminum-water reactions in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. 6th International Symposium on Energy from Biomass and Waste (Venice 2016), Nov. 14-17, Venice, Italy. (2016)
8. N. Arumugam, A. Saffarzadeh and T. Shimaoka, Effect of municipal solid waste incineration bottom ash cooling methods on hydrogen evolution. The International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change (9th i-CIPEC), Sept. 20-23, Kyoto Research Park (KRP), Kyoto, Japan. (2016)
9. A. Saffarzadeh, N. Arumugam and T. Shimaoka, Hydrogen gas recovery from municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. The 7th China-Japan Joint Conference on Material Recycling and Waste Management, July 18-21, Naha, Okinawa, Japan. (2016)
10. A. Saffarzadeh, N. Arumugam and T. Shimaoka, Enhancing hydrogen production from municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash by adding metal aluminum as a promoter, 7th International Conference on Hydrogen Production (ICH2P), May 8-11, Zhejiang University, Hangzhou, China (Best paper award). (2016)
11. H. Nakajima, S. Murakami, S. Ikeda, T. Kitahara, Three-dimensional flow channel arrangements in an anode-supported honeycomb solid oxide fuel cell, Heat and Mass Transfer, 2017/9/13
12. A. Saimura, T. Kitaoka, Paper-structured catalysts with porous fiber networks for Fischer-Tropsch synthesis, Journal of Korea TAPPI, 48(6), 30-45 (2016)
13. Y. Ishihara, K. Kanomata, T. Homma, T. Kitaoka, Multilayer-stacked paper-structured catalysts for microflow Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 121(2), 523-537 (2017)
14. Y. Yang, R. Sakashita, K. Yamasumi, M. Ishida, T. Yamada, H. Furuta, Zirconium-based Metal-Organic Frameworks with N-Confused Porphyrins: Synthesis, Structures, and Optical Properties, Chem. Lett. 2017, 46, 1230-1232.
15. H. Matsuno, R. Tsukamoto, Y. Oda, K. Tanaka, Platelet Adhesion on the Surface of a Simple Poly(vinyl ether), Polymer 2017, 116, 479–486. (2017 年 5 月)
16. N. Itagaki, Y. Oda, T. Hirata, H.-K. Nguyen, D. Kawaguchi, H. Matsuno, K. Tanaka, Surface Characterization and

Platelet Adhesion on Thin Hydrogel Films of Poly(vinyl ether), Langmuir 2017, 33(50), 14332–14339. (2017 年 12 月)
17. T. Ohnishi, K. Soejima, K. Yamashita and H. Wada, Magnetocaloric Properties of $(MnFeRu)_2$ (PSi) as Magnetic Refrigerants near Room Temperature, Magnetochemistry 3, 6 (2017)
18. H. Yasumura, Y. Narumi, T. Nakamura, Y. Kotani, A. Yasui, E. Kishaba, A. Mitsuda, H. Wada, K. Kindo, and H. Nojiri, 40T Soft X-ray Spectroscopies on Magnetic-Field-Induced Valence Transition in $Eu(Rh_{1-x}Ir_x)_2Si_2$ (x = 0.3), J. Phys. Soc. Jpn. 86, 054706 (2017)
19. K. Ichiki, K. Mimura, H. Anzai, T. Uozumi, H. Sato, Y. Utsumi, S. Ueda, A. Mitsuda, H. Wada, Y. Taguchi, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, Hard x-ray photoemission study of the temperature-induced valence transition system $EuNi_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$, Phys. Rev. B 96, 045106 (2017)
20. H. Anzai, K. Ichiki, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura, Temperature-dependent electronic structure of $EuNi_2P_2$ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy, J. Phys.: Conf. Series 807, 012006 (2017)
21. K. Ichiki, T. Matsumoto, H. Anzai, R. Takeshita, K. Abe, S. Ishihara, T. Uozumi, H. Sato, A. Rousuli, S. Ueda, Y. Taguchi, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Hamano, A. Mitsuda, H. Wada, K. Mimura, Valence transition in polycrystalline $Eu(Rh_{1-x}Co_x)_2Si_2$ studied by hard x-ray photoemission spectroscopy, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 220, 28 (2017)
22. H. Anzai, K. Ichiki, E. F. Schwier, H. Iwasawa, M. Arita, H. Sato, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura, Observation of the c-f hybridization effect in valence-transition system EuPtP, Phys. Status Solidi C 14, 1600185 (2017)
23. 貝沼重信，八木孝介，平尾みなみ，橋本幹雄，宇都章彦，海岸環境で約 25 年間供用された溶融アルミニウムめっき桟橋の腐食性と耐食・防食性，防錆管理，9 号，329-340 ページ (2017)
24. キムアラン，貝沼重信，渡邉亮太，池田龍哉，小寺建史，ブラスト処理条件が鋼素地の表面性状と研削材残留度に及ぼす影響，鋼構造年次論文報告集，25 巻，737-742 ページ (2017)
25. 貝沼 重信，杜 錦軒，武藤 和好，楊 沐野，宮田 弘和，Al-5Mg 合金溶射と重防食塗装の重ね部の耐食性向上法に関する基礎的研究，鋼構造年次論文報告集，25 巻，673-678 ページ (2017)
26. 武藤 和好，貝沼 重信，杜 錦軒，八木 孝介，宮田 弘和，大気環境中の Al-5Mg 合金溶射と重防食塗装の重ね部の耐食・防食特性，鋼構造年次論文報告集，25 巻，708-712 ページ (2017)
27. 貝沼重信，郭小竜，小林淳二，武藤和好，宮田弘和，NaCl による高腐食性環境における Al-5Mg 合金溶射皮膜の耐食・防食特性に関する基礎的研究，土木学会論文集，72 巻，3 号，400-452 ページ (2016)
28. 貝沼重信，藤本拓史，杜錦軒，楊沐野，武藤和好，宮田弘和，Al-5Mg 合金溶射と重防食塗装の取合部における耐食・防食特性に関する基礎的研究，土木学会論文集，73 巻，2 号，496-511 ページ (2017)
29. P. Solís Fernández, M. A. Bissett, H. Ago, Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures, Chem. Soc. Rev., 46(15), 4572-4613 (2017).

熱分析装置

1. Y. Yang, R. Sakashita, K. Yamasumi, M. Ishida, T. Yamada, H. Furuta, Zirconium-based Metal-Organic Frameworks with N-Confused Porphyrins: Synthesis, Structures, and Optical Properties, Chem. Lett. 2017, 46, 1230-1232.
2. Y. Morimitsu, H. Matsuno, N. Ohta, H. Sekiguchi, K. Tanaka, Direct Correlation between Molecular Cross-linking and Macroscopic Mechanical Properties for Green Solids of Deoxyribonucleic Acids, ChemNanoMat 2016, 2(11), 1023–1027. (2016 年 11 月)
3. C.-C. Shih, C.-Y. Chung, J.-Y. Lam, H.-C. Wu, Y. Morimitsu, H. Matsuno, K. Tanaka, W.-C. Chen, Transparent Deoxyribonucleic Acid Substrate with High Mechanical Strength for Flexible and Biocompatible Organic Resistive Memory Devices, Chem. Commun. 2016, 52(92), 13463–13466. (2016 年 11 月)
4. H. K. Nguyen, M. Inutsuka, D. Kawaguchi, K. Tanaka, Depth-resolved Local Conformation and Thermal Relaxation of Polystyrene near Substrate Interface, J. Chem. Phys. 2017, 146(20), 203313. (2017 年 5 月)

フーリエ変換赤外分光光度計

1. A. Shundo, K. Hori, Y. Tezuka, T. Yamamoto, K. Tanaka, Load-Induced Frictional Transition at Well-Defined Alkane Loop Surface, Langmuir 2017, 33(9), 2396–2401. (2017 年 3 月)
2. Y. Matsumoto, A. Shundo, M. Ohno, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka, Evolution of Heterogeneity Accompanying Sol-gel Transitions in a Supramolecular Hydrogel, Soft Matter 2017, 13(40), 7433–7440. (2017 年 10 月)
3. N. Itagaki, Y. Oda, T. Hirata, H.-K. Nguyen, D. Kawaguchi, H. Matsuno, K. Tanaka, Surface Characterization and Platelet Adhesion on Thin Hydrogel Films of Poly(vinyl ether), Langmuir 2017, 33(50), 14332–14339. (2017 年 12 月)

走査型プローブ顕微鏡（DimensionIcon）

1. S. Tanami, D. Ichida, S. Hashimoto, H. Seo, D. Yamashita, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Low temperature rapid formation of Au-induced crystalline Ge films using sputtering deposition, Thin Solid Films, Vol. 641, 59-64, 2017-11.
2. K. Koga, H. Seo, A. Tanaka, N. Itagaki, M. Shiratani, Synthesis of Nanoparticles using Low Temperature Plasmas and Its Application to Solar Cells and Tracers in Living Body, ECS Transactions, Vol. 77, No. 3, 17-24, 2017-05.
3. K. Matsushima, T. Ide, K. Takeda, M. Hori, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Densities and surface reaction probabilities of oxygen and nitrogen atoms during sputter deposition of ZnInON on ZnO, IEEE Trans. Plasma Science, Vol. 45, No. 2, 323-327, 2017-01.
4. K. Iwasaki, K. Matsushima, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Effects of sputtering gas pressure dependence of surface morphology of ZnO films fabricated via nitrogen mediated crystallization, MRS Advances, Vol. 2, No. 5, 265-270, 2016-12.

3D 測定レーザー顕微鏡（OLS4500）

1. 井上大地，内田大介，浅野浩一，貝沼重信，増本岳，耐候性鋼材を用いた高力ボルト摩擦接合面の表面性状とすべり係数，鋼構造年次論文報告集，25 巻，48-54 ページ (2017)
2. キムアラン，貝沼重信，渡邉亮太，池田龍哉，小寺建史，ブラスト処理条件が鋼素地の表面性状と研削材残留度に及ぼす影響，鋼構造年次論文報告集，25 巻，737-742 ページ (2017)
3. 貝沼 重信，杜 錦軒，武藤 和好，楊 沐野，宮田 弘和，Al-5Mg 合金溶射と重防食塗装の重ね部の耐食性向上法に関する基礎的研究，鋼構造年次論文報告集，25 巻，673-678 ページ (2017)
4. 武藤 和好，貝沼 重信，杜 錦軒，八木 孝介，宮田 弘和，大気環境中の Al-5Mg 合金溶射と重防食塗装の重ね部の耐食・防食特性，鋼構造年次論文報告集，25 巻，708-712 ページ (2017)
5. 谷川慶太, 貝沼重信, 井口進, 坂本達朗, 石原修二, 溶接継手部の塗膜劣化･腐食特性に及ぼす影響因子の評価, 鋼構造年次論文報告集，25 巻，747-752 ページ (2017)

高性能 X 線光電子分光解析装置（ESCA5800）

1. W. Luo, A. Inoue, T. Hirajima, K. Sasaki, Synergistic effect on binary adsorption system of Sr^{2+} and ReO^{4-} as radionuclide surrogates by hexadecyl pyridinium-modified montmorillonite, Applied Surface Science, 394 (2017) 431–439.
2. K. Sasaki, S. Nagato, K. Ideta, J. Miyawaki, T. Hirajima, Enhancement of fluoride immobilization in apatite by Al^{3+} additives, Chemical Engineering Journal 311 (2017) 284–292.
3. P. Koilraj, K. Sasaki, Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies, Chemical Engineering Journal 317 (2017) 1059–1068.
4. P. Koilraj, K. Sasaki, S. Kannan, Novel biomolecule-assisted interlayer anion-controlled layered double hydroxide as an efficient sorbent for arsenate removal, Journal of Materials Chemistry A, in press
5. B. Guo, K. Sasaki, T. Hirajima, Solidification of spent absorbent for selenate in glass-ceramics by using granulated blast furnace slag, J. Mater. Sci., (2017) 52:12999–13011.
6. K. Paulmanickam, Y. Kamura, K. Sasaki, Carbon-dot-decorated layered double hydroxide nanocomposites as a multifunctional environmental material for co-immobilization of SeO_4^{2-} and Sr^{2+} from aqueous solutions, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, in press

7. P. Koilraj, K. Sasaki, Ecofriendly alkali-free arginine-assisted hydrothermal synthesis of different divalent cations containing layered double hydroxide and their chromate adsorption efficiency, ACS Chemistry Select, in press.

X 線光電子分光解析装置（AIXS ULTRA）

1. D. Ding, P. Solís Fernández, H. Hibino, H. Ago, Spatially-controlled nucleation of single-crystal graphene on Cu assisted by stacked Ni, ACS Nano, 10(12), 11196-11204 (2016).
2 Y. Uchida, T. Iwaizako, S. Mizuno, M. Tsuji, H. Ago, Epitaxial chemical vapour deposition growth of monolayer hexagonal boron nitride on Cu(111)/sapphire substrate, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 8230-8235 (2017).
3. D. Ding, P. Solís Fernández, R. Mohamad Yunus, H. Hibino, H. Ago, Behavior and role of superficial oxygen in Cu for the growth of large single-crystalline graphene, Appl. Surf. Sci., 408, 142–149 (2017).
4. A. Sukma Aji, P. Solís Fernández, H. Ji, K. Fukuda, H. Ago, High mobility WS2 transistors realized by multi-layer graphene electrodes and application to high responsivity flexible photodetector, Adv. Funct. Mater., accepted for publication (2017)

磁化率測定装置（MPMS-XL7TZ）

1. T. Ohnishi, K. Soejima, K. Yamashita and H. Wada, Magnetocaloric Properties of $(MnFeRu)_2(PSi)$ as Magnetic Refrigerants near Room Temperature, Magnetochemistry 3, 6 (2017)
2. H. Yasumura, Y. Narumi, T. Nakamura, Y. Kotani, A. Yasui, E. Kishaba, A. Mitsuda, H. Wada, K. Kindo, and H. Nojiri, 40T Soft X-ray Spectroscopies on Magnetic-Field-Induced Valence Transition in $Eu(Rh_{1-x}Ir_x)_2Si_2$ (x = 0.3), J. Phys. Soc. Jpn. 86, 054706 (2017)
3. K. Ichiki, K. Mimura, H. Anzai, T. Uozumi, H. Sato, Y. Utsumi, S. Ueda, A. Mitsuda, H. Wada, Y. Taguchi, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, Hard x-ray photoemission study of the temperature-induced valence transition system $EuNi_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$, Phys. Rev. B 96, 045106 (2017)
4. H. Anzai, K. Ichiki, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura, Temperature-dependent electronic structure of $EuNi_2P_2$ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy, J. Phys.: Conf. Series 807, 012006 (2017)
5. K. Ichiki, T. Matsumoto, H. Anzai, R. Takeshita, K. Abe, S. Ishihara, T. Uozumi, H. Sato, A. Rousuli, S. Ueda, Y. Taguchi, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Hamano, A. Mitsuda, H. Wada, K. Mimura, Valence transition in polycrystalline $Eu(Rh_{1-x}Co_x)_2Si_2$ studied by hard x-ray photoemission spectroscopy, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 220, 28 (2017)
6. H. Anzai, K. Ichiki, E. F. Schwier, H. Iwasawa, M. Arita, H. Sato, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura, Observation of the c-f hybridization effect in valence-transition system EuPtP, Phys. Status Solidi C 14, 1600185 (2017)

レーザーラマン分光装置

1. H. Kinoshita, I. Jeon, M. Maruyama, K. Kawahara, Y. Terao, D. Ding, R. Matsumoto, Y. Matsuo, S. Okada, H. Ago, Highly conductive and transparent large-area bilayer graphene realized by $MoCl_5$ intercalation, Adv. Mater., 2017, 1702141

その他

1. N. Fujita, D. Matsumoto, Y. Sakurai, K. Kawahara, H. Ago, T. Takenobu, K. Marumoto, Direct observation of electrically induced Pauli paramagnetism in single-layer graphene using ESR spectroscopy, Sci. Rep., 6, 34966 (2016)

関　係　委　員

九州大学中央分析センター委員会委員　（平成 28 年 4 月 1 日～平成 30 年 3 月 31 日）

委員長	センター長	教授	島ノ江　憲剛
委員	伊都分室長	教授	後藤　雅宏
	工学研究院長	教授	高松　洋（*）
	総合理工学研究院長	教授	原田　明（*）
	理学研究院	教授	渡部　行男
	〃	教授	徳永　信
	工学研究院	教授	宮原　広郁
	〃	教授	古田　弘幸
	農学研究院	教授	下田　満哉
	比較社会文化研究院	教授	大野　正夫
	医学研究院	教授	康　東天
	歯学研究院	教授	清島　保
	薬学研究院	教授	王子田　彰夫
	芸術工学研究院	教授	浦濱　喜一
	システム情報科学研究院	教授	興　雄司
	総合理工学研究院	教授	西田　稔
	応用力学研究所	教授	新川　和夫
	先導物質化学研究所	教授	柳田　剛
	工学部等事務部長	事務部長	出嶋　敏弘
	筑紫地区事務部長	事務部長	江島　香代子

（*）別途任期有：平成 29 年 12 月 1 月～平成 30 年 3 月 31 日

九州大学中央分析センター運営委員会委員　（平成 28 年 4 月 1 日～平成 30 年 3 月 31 日）

委員長	センター長	教授	島ノ江　憲剛
委員	伊都分室長	教授	後藤　雅宏
	中央分析センター	准教授	稲田　幹
	理学研究院	教授	徳永　信
	薬学研究院	教授	濱瀬　健司
	工学研究院	教授	古田　弘幸
	システム情報科学研究院	准教授	吉田　敬
	総合理工学研究院	准教授	西堀　麻衣子
	農学研究院	教授	松井　利郎
	医学研究院	教授	池田　典昭
	先導物質化学研究所	教授	柳田　剛

中央分析センター伊都分室委員会委員（平成 28 年 4 月 1 日～平成 30 年 3 月 31 日）

委員長	分室長	教授	後藤雅宏
工学研究院委員	（環境都市）	教授	久場隆広
	（機械系）	准教授	渡邊裕章
	（化学工学）	准教授	星野友（平成 28 年度）
	（化学工学）	准教授	岩井芳夫（平成 29 年度）
	（応用化学・機能）	准教授	中野幸二
	（応用化学・分子）	准教授	伊勢裕彦
	（地球資源システム工学）	准教授	米津幸太郎
	（材料工学）	准教授	佐藤幸生
	（航空宇宙工学）	教授	高橋厚史
	（海洋システム工学）	准教授	後藤浩二
	（エネルギー量子工学）	准教授	稲垣八穂広
システム情報科学研究院委員		准教授	吉田敬
人間環境学研究院委員		准教授	小山智幸
理学研究院委員	地球惑星科学部門	准教授	石橋純一郎
	生物科学部門	准教授	古賀誠人
農学研究院委員	生命機能科学部門	教授	松井利郎
	生命機能科学部門	准教授	中山二郎
中央分析センター運営委員会工学研究院委員		教授	古田弘幸

九州大学中央分析センターの職員

センター長	教授	島ノ江憲剛（兼任）
伊都分室長	教授	後藤雅宏（兼任）
	准教授	稲田幹（筑紫地区）
	助教	三浦好典（筑紫地区）
	助教	渡辺美登里（伊都地区）
	教務員	岩永知奈（伊都地区）
	事務補佐	敷田万理（筑紫地区）

中央分析センター業務記録

（自平成29年１月１日～至平成29年12月31日）

(1)　中央分析センター運営委員会

平成29年３月１日（水）（書面回議）
平成29年３月27日（月）（書面回議）
平成29年４月３日（月）（書面回議）
平成29年５月15日（月）（書面回議）
平成29年６月５日（月）（書面回議）
平成29年９月28日（木）
平成29年10月18日（水）（書面回議）
平成29年11月10日（金）（書面回議）

(2) 中央分析センター委員会

平成29年３月６日（月）（書面回議）
平成29年３月31日（木）（書面回議）
平成29年４月７日（金）（書面回議）
平成29年５月18日（木）（書面回議）
平成29年６月13日（火）（書面回議）
平成29年10月10日（火）（書面回議）
平成29年10月26日（木）（書面回議）
平成29年11月16日（木）（書面回議）

(3) センター報告及びセンターニュースの発行

中央分析センター報告３４号、中央分析センターニュースVol.36, No.1を発行しました。

(4) 第三回設備サポートセンター整備事業シンポジウムが平成２９年１月２６日（木）名古屋工業大学にて開催されました。

(5) 平成29年度国立大学法人機器･分析センター協議会

この会議が平成29年10月20日(金)ホテルサンルート室蘭にて開催されました。

(6) 第 20 回九州・山口地区機器・分析センター会議

この会議が平成29年11月10日(金)　九州工業大学　鳳龍会館にて開催されました。

(7) 講習会、分析基礎セミナー、ワークショップの開催

行　　事　　名	開催日	場　　所
X線光電子分光装置講習会①	H29.1.6	九州大学中央分析センター 102 号室
X線光電子分光装置講習会②	H29.3.6	九州大学中央分析センター 102 号室
X線光電子分光装置講習会③	H29.8.31	九州大学中央分析センター 102 号室
X線光電子分光装置講習会④	H29.9.25	九州大学中央分析センター 102 号室
X線光電子分光装置講習会⑤	H29.11.30	九州大学中央分析センター 102 号室
X線光電子分光装置講習会⑥	H29.12.6	九州大学中央分析センター 102 号室
X線光電子分光装置講習会⑦	H29.12.11	九州大学中央分析センター 102 号室
ICP 取扱い講習会	H29.12.15	九州大学中央分析センター 307 号室
NMR 基本講習会①	H29.4.26	九州大学ウエスト 3 号館 110 号室 (伊都地区)
NMR 基本講習会②	H29.5.22	九州大学ウエスト 3 号館 110 号室 (伊都地区)
SPM 基本講習会①	H29.5.30	九州大学ウエスト 3 号館 201 号室 (伊都地区)
SPM 基本講習会②	H29.11.14	九州大学ウエスト 3 号館 201 号室 (伊都地区)
SPM 基本講習会③	H29.12.13	九州大学ウエスト 3 号館 201 号室 (伊都地区)
第 109 回分析基礎セミナー 「原理から学ぶ機器分析 1・走査電子顕微鏡	H29.4.19	九州大学工学部大講義室
第 110 回分析基礎セミナー 「原理から学ぶ機器分析 2・蛍光 X 線分析」	H29.5.11	九州大学工学部第 4 講義室
第 111 回分析基礎セミナー 「原理から学ぶ機器分析 3・X 線回折」	H29.5.25	九州大学工学部第 3 講義室
第 112 回分析基礎セミナー 「原理から学ぶ機器分析 4・分光分析」	H29.6.8	九州大学工学部第 4 講義室
第 113 回分析基礎セミナー 「原理から学ぶ機器分析 5・無機元素分析」	H29.6.22	九州大学工学部第 4 講義室

行　　事　　名	開催日	場　　所
第 114 回分析基礎セミナー 「原理から学ぶ機器分析 6・表面分析」	H29.7.6	九州大学工学部第 3 講義室
第 115 回分析基礎セミナー 「原理から学ぶ機器分析 7・NMR」	H29.9.21	九州大学工学部第 3 講義室
第 116 回分析基礎セミナー 「原理から学ぶ機器分析 8・質量分析」	H29.9.22	九州大学工学部第 3 講義室
第 26 回分析センターワークショップ 「エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置」	H29.5.12	九州大学ウエスト 3 号館 203 号室 （伊都地区）
第 27 回分析センターワークショップ 「微細構造を見る・組成を知る・内部構造を見る」	H29.6.13 ～ 6.15	九州大学ウエスト 3 号館 101 号室 （伊都地区）
第 28 回分析センターワークショップ 「分子・細胞、イメージングの最前線」	H29.10.19 ～ 10.20	九州大学ウエスト 3 号館 101 号室 （伊都地区）
第 29 回分析センターワークショップ 「実験操作の基本を理解する～天秤・pH 測定・ピペットの使い方」	H29.11.9	九州大学ウエスト 3 号館 101 号室 （伊都地区）

九州大学
中央分析センター報告

第35号（2017）

REPORT OF
THE CENTER OF ADVANCED INSTRUMENTAL ANALYSIS
KYUSHU UNIVERSITY
2017

NUMBER 35

平成 30 年 3 月 30 日　発行

九州大学中央分析センター（筑紫地区）
〒816-8580
福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL 092-583-7870（内線93-7362）
FAX 092-593-8421

九州大学中央分析センター伊都分室（伊都地区）
〒812-8581
福岡市西区元岡744番地
TEL 092-802-2857
FAX 092-802-2858

http://www.bunseki.kyushu-u.ac.jp/bunseki/

編集　株式会社 ミドリ印刷
〒812-0016
福岡県福岡市博多区博多駅南6丁目17番12号