ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 60

2007年5月

公益財団法人 豊田理化学研究所

題字　　公益財団法人　豊田理化学研究所　前理事長　豊田　章一郎

目　　次

<フェロー>

頁

P(VDF/TrFE) 強誘電性高分子単結晶状膜の構造と熱伝導特性に及ぼす分極化の効果　大東弘一　1

メソ多孔体中のヘンセンおよびヘンセン水溶液の分光研究　岡田　正　11

紫外光による湿潤空気から水滴の生成 II　吉原經太郎・高鳥芳樹・宮崎光治・梶井克純　19

マクネンウム系ナノ構造合金における水素の存在状態と放出機構　田中一英　29

リン酸塩カラスにおける耐水性の改善と3種の1価カチオン混合カラスの物性　若林　肇　39

複雑構造を持つ Al_8V_5 カンマ相合金の相安定化機構　水谷宇一郎　49

触媒表面反応を統へる分子間相互作用を決定する実験的研究　正畠宏祐　61

ミクロな光学応答理論の最近の展開　キャヒティにおける共鳴光学過程および巨視的 Maxwell 方程式の完全形　張　紀久夫　71

カスセンサーヘム蛋白質の情報検出及び伝達の構造化学　北川禎三　81

フォトニック結晶スラフ導波路における光と物質の非線形相互作用　井上久遠　89

MRI 顕微鏡の開発と ^{3}He-^{4}He 混合液体相分離界面の精密測定への応用　水崎隆雄・上野智弘　99

<研究嘱託>

金属層内装カラスキャピラリにより構成された軟X線伝送用中空ファイハ　松浦祐司　105

多層膜構造によるプロトン導電性酸化物中の人工的なトーパント分布制御　佐多教子・本藤人祐・鶴井隆雄・樋口　透・長尾祐樹・井口史匡・湯上浩雄　111

超柔軟ロホットンステムの動力学制御に関する研究　鈴木高宏・木下　暢・軍司　怜　117

確率的空間記憶に基つくロホットのための言語対話型インタフェースの実現　稲邑哲也・園田朋之・岡田　慧・稲葉雅幸　123

CRS の拘束方法による人体有限要素モテルの衝撃応答　水野幸治　129

ホローコーンヒーム HAADF-STEM 法による格子間原子検出の可能性　齋藤　晃　137

頁

HEV 駆動用ハイフリッド界磁モータ　小坂　卓　143

曲かり下流に円管群か設置された矩形断面流路内に関する基礎研究　横田和彦　149

シリコン基板上のナノワイア形成プロセスの制御と物性解明　吉村雅満　155

せん断流動下ての会合性液晶のレオロジーの研究　谷口貴志　159

Fyn チロシンキナーセ過剰発現による恐怖条件つけ障害の分子機構　児島伸彦　165

統計的学習におけるモテル選択への情報量尺度にもとつくアプローチ　田中利幸・松井秀往　171

マトリックステハイスによる細胞の力学伝達経路の解明　大橋俊朗　177

予混合火炎の消炎限界の圧力依存性に関する研究　滝田謙一・プラムーヌンャンコーパオパン・高橋和也・升谷五郎　183

マイクロ熱光発電システムに用いる触媒燃焼器の開発　鈴木雄二　189

Al 電極への超低接触力コンタクトのメカニスム　伊藤寿浩　195

身体運動系のフィンオーム研究とその医療福祉応用　長谷和徳　201

ミセル化単層カーホンナノチューフの電場変調分光　岸田英夫・長澤嘉明・中村新男　207

高度な分子認識を目指した新規な二量化シクロテキストリン誘導体の合成とその性質　山村初雄　213

ねしの製造法か締結用おねし部品の強度に及ほす影響
—ねし谷底の残留応力と疲労強度の関係—　萩原正弥・河崎一紀・古川朗洋　219

＜奨励研究員＞

クロヒンフォールトタンパク質における二次構造フレイカとしての電荷反転対称性　今井賢一郎・美宅成樹　225

P(VDF/TrFE)強誘電性高分子単結晶状膜の構造と熱伝導特性に及ぼす分極化の効果

大 東 弘 二

Effects of Poling Treatment on the Structure and Thermal Transport Properties of Ferroelectric Single Crystalline Films of P(VDF/TrFE)

Hiroji OHIGASHI

In previous work we found that the thermal conductivity ($K_{//}$) in single crystalline films (SCF) of copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene, P(VDF/TrFE) (75/25 molar ratio), in the directions parallel (//) to the chain axis is considerably smaller than the value reported for ultra-drawn polyethylene fibers, despite highly ordered structure, higher crystallinity of our P(VDF/TrFE) SCFs. The smaller $K_{//}$ was supposed to arise from conformational defects mainly composed of gauche-trans sequences in the molecular chains, which have been densely introduced during the crystallization process of SCFs. In the present work we have measured $K_{//}$ and $K_{\perp}$ (for the direction perpendicular to the chain axis), heat capacity C, and thermal diffusivity ($D_{//}$ and $D_{\perp}$) at temperatures from 2 K and 350 K for poled and non-poled SCFs. Although DSC and X-ray diffraction studies indicate that the poling treatment eliminates most conformational defects from P(VDF/TrFE) SCFs, the poling treatment did not critically increase both of $K_{//}$ and $K_{\perp}$ over a wide temperature range, which suggests that the conformational defects do not play an essential role to prevent the transport of phonons in P(VDF/TrFE) SCFs. We discuss the structural irregularity existing in the random copolymer chains, including head-to-head and tail-to-tail linkages, and twin structure of crystallites as most possible origins for scattering of phonons. Several interesting phenomena were found in temperature dependence of K and D at temperatures below 10K..

1. はじめに

フッ化ビニリデン（vinylidene fluoride, VDF）とトリフルオロエチレン(trifluoroethylene, TrFE）のランダム共重合体 P(VDF/TrFE)は高分子材料の中で最も強い圧電効果と焦電効果をもつ強誘電性高分子であり，すでにその圧電効果を利用して超音波診断や超音波探傷の超音波トランスジューサなどに利用されている.[1,2] さらに，他の高分子にはみられないいくつかの興味ある構造や性質を示す.

P(VDF/TrFE)は融点 T_m（約 150°C）以下の温度 T_c に相転移点をもち，T_c 以下では主鎖が全トランス鎖（TT 鎖）のコンフォメーションをもつ斜方晶相で強誘電性を示し，T_c から融点 T_m までは六方晶相で常誘電性である．六方晶相 (hex 相，常誘電相) は主に TGTG' のコンフォメーションを基本とする分子鎖が鎖軸の廻りに回転しているので，この相は分子鎖が鎖軸方向に滑りやすい一種の液晶相である．このため hex 晶相では分子鎖は分子鎖方向には拡散が容易であり，この相で熱処理すると厚いラメラ結晶が非配向体中で成長する．一方，溶液キャスト法や溶融急冷によって作成した結晶化度の低い非配向膜をまず一軸延伸し，ついで膜表面を自由にして（膜表面を他の材料で束縛しない)，hex 相で結晶化すると，膜全体が均一で透明な膜ができる.[3] この膜は (1) 結晶 c 軸（分子鎖方向）が延伸方向に高度に配向しているばかりでなく，結晶の a，b 軸が膜法線に対してそれぞれ特定な方向に配向している．(2) 非晶部は存在しない（X 線回折では検出できない)．(3) 膜全体に少なくとも光学顕微鏡で観察可能な結晶粒界面は存在しない（ラメラ結晶が存在しない)．(4) 延伸方向には高い縦波音速（低温では 10km/s）と高い弾性率（200GPa）をもつ．この膜を上で示した特徴から，われわれは「単結晶状膜」(Single Crystalline Film)とよんでいる．実際はこの結晶は延伸方向に長く伸びた双晶の配列体である.

本研究で取り上げたのは P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導性である．一般の結晶性高分子は通常，微細なラメ

2007 年 04 月 10 日　受理

ラ微結晶が混在し，原子配列が乱れた固体であるので，フォノンの自由行路長が短くなり，熱伝導率は常温で0.01−0.2W/mK の有用な断熱材料となっている．共有結合でつながった全トランス型の分子鎖が伸びきり鎖結晶を作って延伸方向に配向している場合には弾性率がきわめて大きく，延伸方向には高い熱伝導特性が期待される．実際，最近の研究では高分子量［(1−3)×10^6g/mol］のポリエチレンを高倍率で延伸した，超延伸ポリエチレン(PE)と呼ばれる繊維は非常に高い熱伝導率（30－50 W/mK）を持つことが報告されている.[4-7] 超延伸 PE 繊維は繊維状結晶が延伸方向に配向しているが， 5-10%の非結晶部が含まれており，これが熱伝導率を低下させている可能性がある．非晶部のない P(VDF/TrFE)単結晶状膜は超延伸ポリエチレンよりもより高い熱伝導率を示すのではないかと期待して熱伝導率の研究をはじめたのである．

前報[8]で報告したように，これまでの測定で P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導率は一般の高分子のそれよりは約１桁程度大きいこと，また，分子鎖に平行方向と垂直方向では前者が後者よりも１桁程度大きいという熱伝導率に大きい異方性があることを明らかにした．しかし，報告されている超延伸ポリエチレンの熱伝導性と比較するとずっと小さい．P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導率が顕著には大きくないのは前回の報告で用いた膜が未分極化膜であったことによると考えた.すなわち，単結晶状膜を得るのに延伸膜の結晶化を行う常誘電相（六方晶相）においては，時間平均として正確に六方晶の格子点上にあるフレキシブルな円筒中で主としてTGTG'のコンフォメーションをもつ分子鎖が激しく回転運動をするとともに，分子鎖のコンフォメーションの反転運動(flip-flop 運動)・・・TGTG'TGTG'・・・←→・・・TG'TGTG'TG・・・が起こっている．この反転部の境界では分子の乱れが大きくなる．このような運動によって分子鎖方向の滑り拡散が容易となり,分子鎖の配列が進む．しかし，常誘電相（六方晶相）から全トランス鎖・・・TTTT・・・からなる強誘電相（斜方晶相）に冷却すると常誘電相での分子配列が一部凍結され，結晶中にコンフォメーションの乱れによる欠陥が高い密度で残留すると考えられる．この欠陥は単結晶状膜を抗電場以上の電場で分極反転を繰り返す分極処理（ポーリング）によってある程度解消されることがこれまでの研究でわかっている．従って，分極した P(VDF/TrFE)単結晶状膜は未分極膜に比較して高い熱伝導率を持つことが期待される．

以上の背景のもとに，本研究ではポーリングした単結晶状膜の熱伝導率を分子鎖に平行方向と垂直方向について 2-350K の温度範囲で測定した．未分極の膜についても,測定条件を分極膜と同じにして再測定した.さらに，熱拡散率を求めるために単結晶状膜の比熱を 2-300 K で測定した．分極化によって単結晶状膜の構造にどのような変化が生じるのかを主としてＸ線回折によって調べた．これらの結果をこれまでに明らかにしてきたことを含めて報告する．

２．実験方法

2.1.　分極膜の作成

本研究に用いた P(VDF/TrFE)はすべてダイキン工業（株）から提供された．熱伝導率など熱物性の測定に用いた試料は VDF と TrFE の比が 75/25mol%のランダム共重合体で，重量平均分子 M_w はほぼ 4.5×10^4，M_w/M_n = 2.5 である (M_n; 数平均分子量)．DMF を溶媒とした溶液をガラス板上に展開し，溶媒を除去して得た膜を室温で一軸延伸し，139−142ºC で 5-10 時間熱処理して単結晶状膜を作成した．作製法の詳細は前報[8]に示してある．この膜の Curie 温度 T_c（強誘電相 ; 斜方晶）から常誘電相（六方晶）への転位温度は 123−125ºC，融点は 150ºC，また，常誘電相から強誘電相への相転移温度は 78−80ºC である．

常誘電相で熱処理結晶化した単結晶状膜（厚さ 50−75μm）の両面に真空中で Al 蒸着し薄膜電極を付着した.この電極を通して正負の高電圧 (１μm の厚さ当たり最大±60V) を室温で交互（0.02Hz）に印加して分極方向の
反転を繰り返してポーリングを行った．分極反転の回数

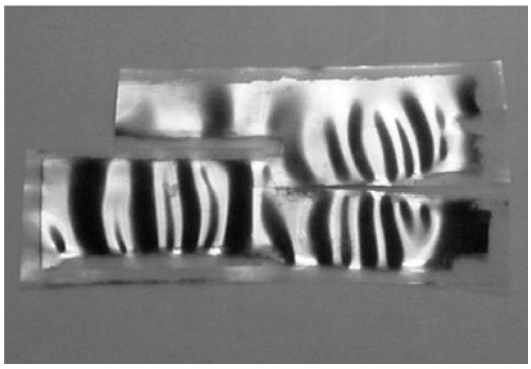


図 1. 分極化した P(VDF/TrFE)膜
（長さ 6cm，厚さ 65 μm）

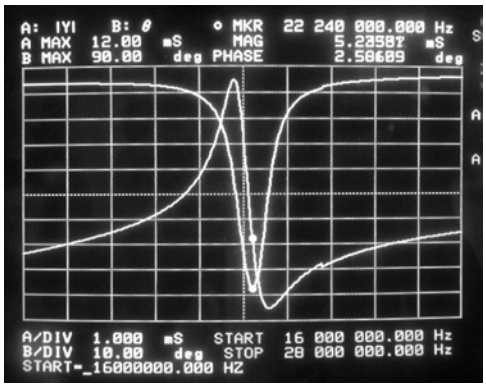


図 2.　分極した P(VDF/TrFE)単結晶状膜の圧電共振曲線（Impedance Analyze で観測）

はほぼ 20 サイクルである．この際，絶縁破壊を少なくするように，単結晶状膜を絶縁フッ素系液体（フロリナート（住友 3M 社製））に浸漬した．ポーリングした膜の形状を図 1 に示す．ポーリングされた部分（Al 電極蒸着部）は非分極部に比べて延伸方向に伸びて波状の褶曲ができている．また，分極部は膜が堅くなり，弾性率が上昇した．

図 2 は分極部分から切り出した膜小片をインピーダンスアナライザー（YHP4294A）で観測した複素インピーダンス $Y^*=Y\exp(i\theta)$ の周波数依存性を示す．22MHz 付近に膜の厚み圧電振動に基づく強い共振がみられ，共振曲線からこの膜が結合係数 $k_t = 0.3$ の圧電性をもつことがわかる．このことから上のポーリング方法で十分な分極化が行われたことがわかる．

2.2 熱物性の測定

2.2.1　熱伝導測定用試料

ポーリングした膜を 15mm×10mm の大きさに切断した約 150 枚の膜を，NaOH 水溶液で Al 電極を除去した後，エポキシ接着剤とともに延伸方向と分極方向を揃えて積層し加圧接着した．エポキシ接着層の厚さは 1－2μm 程度で膜は均一に積層されている．積層膜ブロックから回転ダイヤモンドブレードで測定用試料を切り出した．図 3 は熱伝導率測定試料用の積層ブロックを示す．

2.2.2　熱伝導率と比熱の測定

熱伝導率の測定は豊田中央研究所に設置されている Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) の Thermal Transport Option (TTO) を利用し，2K−350K の温度範囲で行った．この装置では直方体試料の上端面に接着した高温側熱極板（ヒータにつながっている）から下端面に接着した低温側熱極板（熱シンクにつながっている）に向けて既知の熱流を流したとき，試料の中間の 2 点間の温度差 ΔT (４端子法)，または，両端面間の温度差ΔT（２端子法）を測定し，試料

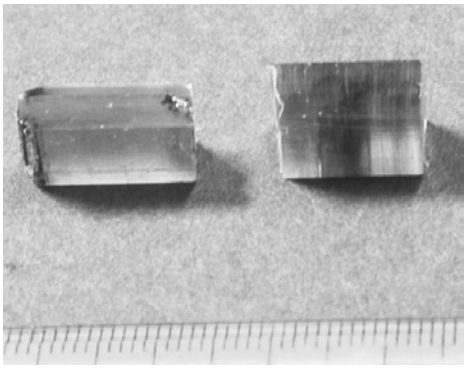


図 3. 単結晶状膜積層したブロック
（測定用試料はこれらから切りだす）

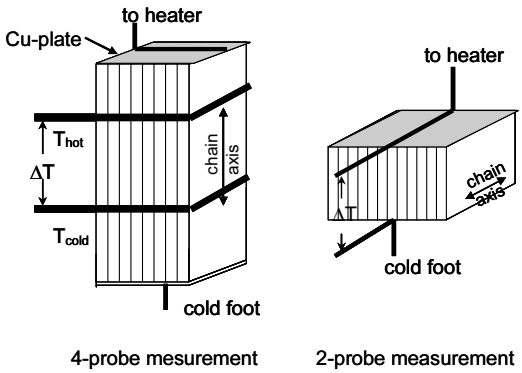


図 4. 熱伝導率測定用試料の形状．
（左）$K_{//}$の測定用，　（右）$K_{\perp}$測定用

の形状，２点間の距離，試料からの放射熱損失等を考慮に入れて試料の熱伝導率を求める．(実際にはヒータから矩形波の既知熱流を上端面の熱極板に与えた時の$\Delta T(t)$の過渡応答特性からΔT の定常値を推定する．)

図 4 は本実験に用いた試料の形と熱極板と熱導線の配置を示す．左側の試料は延伸方向 (分子鎖に平行)の熱伝導率を４端子法で求めるのに用いたものである．前報 [8] での測定では柱状測定試料の中間にある 2 点の温度測定のための熱導線（銅線）は柱状試料の一側面だけに接着していたが，試料断面の温度の分布に不均一が生じるおそれがあるので，今回の測定では熱導線を４側面にわたって鉢巻状に巻いた．熱導線と試料の接着には熱伝導の大きい銀粉末入りエポキシ接着剤 Epoxy Technology H20 を使用した．測定試料の大きさは長さ 7mm，断面 3mm ×3mm であり，熱導線間距離は 3mm である．一方，分子鎖に垂直な方向の熱伝導率は分子鎖方向のそれよりも 1 桁程度小さいので，7mm 程度の長さの試料が必要な４端子法では測定に必要な熱流を与えることができなかった．そこで 2 端子法による測定を行った (図 4 右側).低い熱伝導率をもつ試料では熱極板と試料間の熱抵抗は無視できるので，測定値は信頼できる．試料の大きさは長さ約 2㎜，断面 4㎜×4㎜ である．

P(VDF/TrFE)単結晶状膜の積層体の小片試料（5mg）を Pt 製容器に入れた場合の熱容量と試料のない容器の熱容量の差から試料の熱容量を計測し，比熱を求めた．

３．分極による膜構造の変化

未分極の P(VDF/TrFE)単結晶状膜ははじめに述べたように分子鎖中には常誘電相での TGTG’型のコンフォメーションが欠陥として多く存在する．また，結晶の分極軸（b 軸）は膜法線に対してほぼ±30°，±90°，±150°の６方向に等確率で向いている．分極によってより高い秩序構造をとることが，これまでに，Ｘ線回折，DSC などによって明らかになった．ここではその主な結果述べる．X 線回折の実験には Rigaku RU-3SH(山形大学)， Rigaku

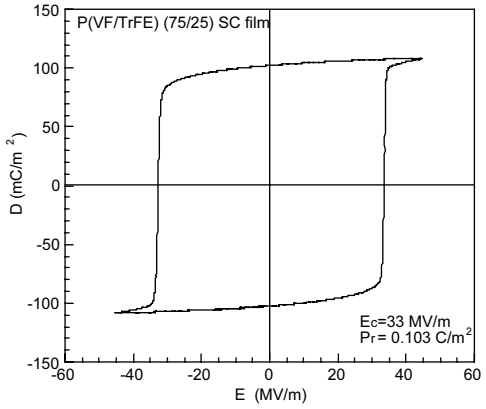


図 5.　P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の分極 Dー電場 E のヒステリシス曲線

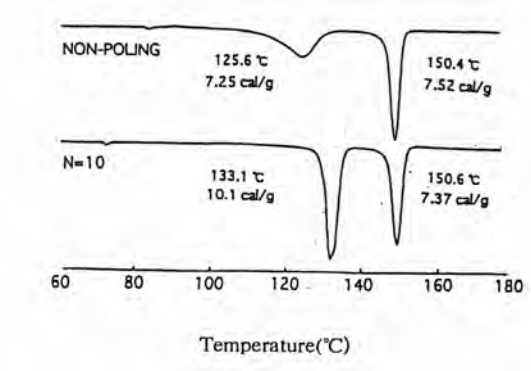


図 6. P(VDF/TrFFE)単結晶状膜の分極化前(上)と後(下)の DSC 曲線.

RINT 1500V（豊田中研)の装置を使用した.

図 5 は P(VDF/TrFE)単結晶状膜に垂直方向に三角波形の交番電場を加えたときの膜の分極量 D と電場 E の関係を示すヒステリシス曲線である．抗電場 E_p= 33kV/m で分極反転が急峻に起こる．(分子鎖の 180° の捻れが隣接分子鎖と協同的に結晶中を伝搬する．) しかし，この急峻な分極反転は少なくとも数回の反転繰り返しの後にみられるもので，はじめの数回サイクルでは E_p は大きく，分極の変化も緩やな D-E 曲線を示す.

図 6 は未分極の単結晶状膜と 10 サイクルの分極反転を行ったポーリング膜の昇温時の DSC 曲線である.[9] 強誘電相から常誘電相への相転移に対応する吸熱は未分極膜では 125℃ 付近の広い温度範囲で起こるが，分極膜では転移温度が高くなり，また温度範囲も狭くなる．このことは，強誘電相の結晶の自由エネルギーが低下し，かつ分布に広がりがないことを示している．反転分極を繰り返すと分子鎖のコンフォメーションの乱れが減少し分子鎖配列が規則的になることを示している.

図 7 は 3 つの特別な方向からＸ線を入射して得られた回折スペクトルである。結晶が特定の方向を向いていない膜ではいろいろな面からの回折が観測されるので，もっと複雑なスペクトルになる．ポーリングした膜を種々の方向から入射して得られたスペクトルから求めた斜方結晶の単位格子定数 a, b, c は a=8.989, b=5.061, c=2.542Åであり，膜内で結晶の（h, k, l）面の逆格子点は l＝0 の面上では図 8 のように配置していることがわかった。膜内には分極軸（b 軸）が膜面法線から＋30° と－30° 傾いた 2 種類の配向の結晶が等確率で存在する。この 2 種に対応する格子点を（○）と（●）で，また対応する指数を斜体数字と立体数字でそれぞれ示してある．(*110*) と（110）の結晶面は膜面と一致している．このような選択配向は分子鎖の 180° の回転

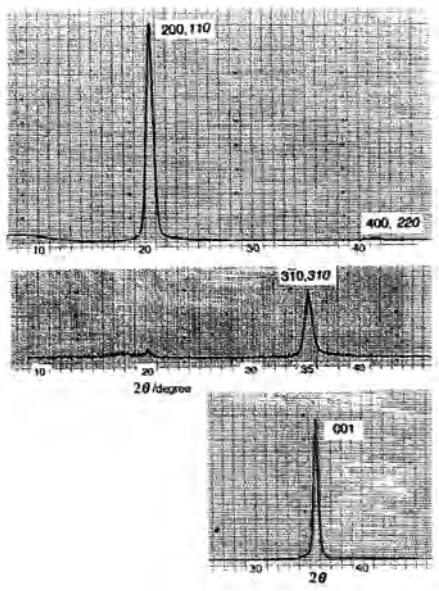


図 7. ３つの異なる入射面でスキャンした分極化 P(VDFTrFE)単結晶状膜のＸ線回折スペクトル

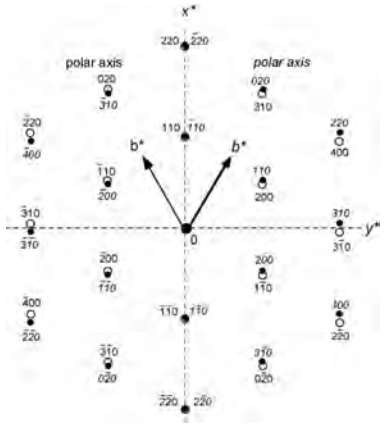


図 8. 分極化した P(VDF/TrFE)単結晶状膜の $h, k, 0$ 面上の逆格子点．x*は膜面に垂直.

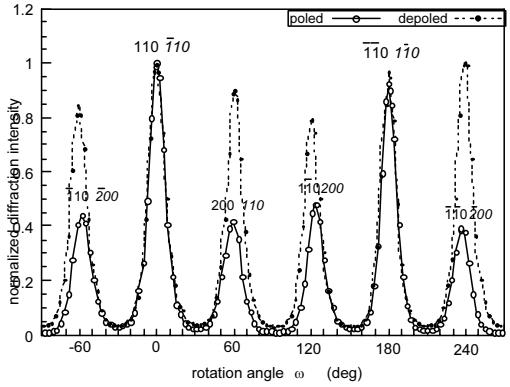


図 9. 分極化 した P(VDF/TrFE)単結晶状膜の 110，200 の回折角で観測したロッキング曲線.

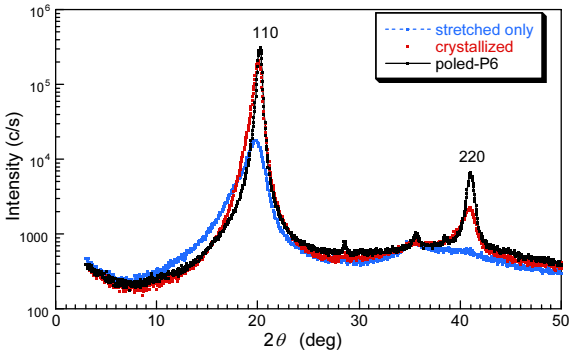


図 10. 延伸未結晶化膜，熱処理結晶化(単結晶状膜)，分極化単結晶状膜のＸ線回折プロファイル．散乱ベクトルを膜法線に沿ってスキャンしている.

ではなく，それぞれの分子鎖が軸廻りに 60° または 120° 回転することによって起こる.

分極による結晶面の配向変化を調べるために積層した分極膜積層体から切り出した細い棒を用いて，110，200 の回折点（2θ～20°）を通る角度(一定角)で試料を回転しながらロッキング曲線を測定した結果を，分極膜と非分極膜（同じ試料を常誘電相で脱分極した）について図 9 に示す。X 散乱強度が 200 よりも 110 が強いことを考慮すると，ロッキング曲線のピーク位置と強度は図 8 の逆格子点の配置とよく一致している。

図 10 に延伸膜，延伸結晶化膜，および分極化膜を膜法線方向の散乱ベクトルをもつ X 線回折を反射法で測定したスペクトルを示す（図 8 の x^*の線上をスキャン）．延伸結晶化膜を分極することによって回折線の先鋭化と強度の増大、回折角の高角側への少しのシフトがおこる。特に 220 反射の強度増大が大きい。これらのことはいずれも結晶内の分子鎖の配列がより規則的になり結晶格子の間隔の揺らぎが少なくなったっことを示している

４．熱伝導率・比熱・熱拡散率の測定結果

４．１　熱伝導率

P(VDF/TrFE)単結晶状膜の分子鎖に平行方向の熱伝導率（$K_{//}$）と垂直方向の熱伝導率（$K_{\perp}$）を膜が未分極(nonpoled) の場合と分極した場合(poled)について 2K から 350K まで測定した $K_{//}$と $K_{\perp}$の温度依存性を対数と線形の２種のグラフ上（図 11）に示してある.

図 11 から単結晶状膜の熱伝導率は分極化によって次のような影響を受けることがわかる．（１）全温度範囲にわたって熱伝導率は大きくなる．その増大の程度は室温では $K_{//}$ では 30%であるが，低温部（10K 以下）では温度低下とともに増大の程度(増大率)は大きくなり，50−70%程度となる．$K_{\perp}$も高温部のでは増大率は 15%程度であるが，低温部では 50%程度と大きくなる．（２）$K_{//}$と $K_{\perp}$はいずれも低温部(20K 以下)で温度 Tの上昇とともに T^{α}に比例して大きくなる． $K_{//}$に対して非分極膜では指数α は 1.6，分極膜では 1.48 である．また，$K_{\perp}$に対してはそれぞれ，0.87，0.72 となる．すなわち，分極膜の熱伝導率は温度降下とともに非分極膜よりも緩やかに低下する．この傾向のために 3K 附近では $K_{//}$と $K_{\perp}$の大きさがほぼ同じになることが注目される.

P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導率は図 11 が示すように大きい異方性をもつ（室温では $K_{//}/K_{\perp}$≒15）．一般の高分子材料の熱伝導率は室温で 0.1-0.2W/mK であるので，単結晶状膜は分子鎖に垂直方向には一般高分子とほぼ同等の，平行方向にはほぼ 10 倍の熱伝導率をもつ異方性の大きい，良熱伝導体といえる．しかし，P(VDF/TrFE)単結晶状膜が結晶性や配向性が超延伸ポリエチレンよりも高いにもかかわらず，熱伝導率が超延伸ポリエチレンより

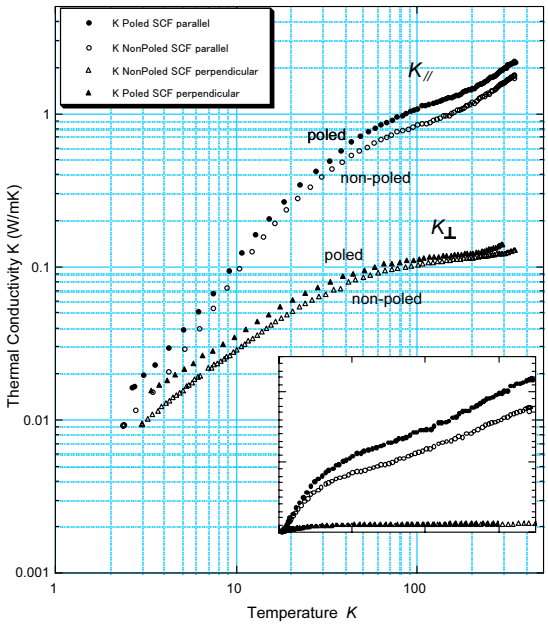


図 11. 分極および非分極 P(VDF/TrFE)単結晶状膜の延伸方向と垂直方向の熱伝導率の温度依存性

ずっと低いことは分子構造と結晶構造の違いによるものと考えられる．この点に関しては後でふれる．

4.2　比熱

絶縁体物質の熱伝導はフォノンの拡散によって起こるので，熱伝導を物質の構造と関連づけて議論するには，熱伝導率 K をフォノンの振舞いと結びつけて考える必要がある．

熱拡散係数 D は単位体積あたりの比熱 C と K=D×C で関係づけられる係数で，音速を v，フォノンの平均自由行程を l とすると

$$D = (1/3)vl \qquad (1)$$

であらわされる．v はすでに分かっているので,[10] 比熱が分かると，l についての情報が得られる．我々はすでに分極した P(VDF/TrFE)薄膜 (多結晶膜) の焦電効果を利用してその比熱を室温から 15K まで求めた.[11] しかしより低温でのデータがない．

そこで本研究では P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の比熱を２K から室温までの温度範囲で求めた．

図 12 に本研究で得られた単位体積あたりの比熱の温度依存性を両対数グラフ上に示す．線形表示で表したグラフも内挿図に示してある．比熱は 10K 以下の低温部では温度 T の 3 乗に比例している．また，高温部では T の 1 乗に比例している．この現象は高分子のような強い異方性のある結晶にみられるもので，低温では分子鎖方向とともに隣接分子間にも強い力が働くので，３次元の音響振動モードが励起されるが，温度が高くなる隣接鎖間

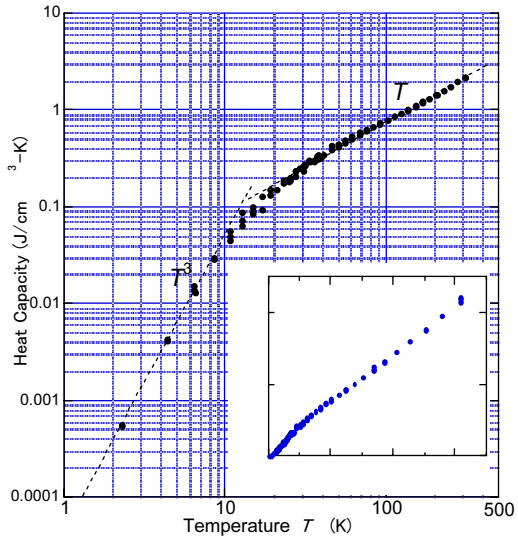


図 12.　P(VDF/TrFE)単結晶状膜の比熱の温度依存性
内挿図は C—T の線形グラフ表示.

の力が弱くなり分子鎖方向の１次元振動モード比熱に寄与するようになる．

このような挙動を示す高分子の比熱の解析には３次元と１次元の Debye 関数を組み合わせた Tarasov モデル[12,13] が使われている．このモデルによれば比熱 C は

$$C = N_D k\left(D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right)-\left(\frac{\theta_3}{\theta_1}\right)\left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right)- D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right]\right)+ N_E\sum_i^n E\left(\frac{\theta_{Ei}}{T}\right) \qquad (2)$$

と表される．ここでθ_1，θ_3 は 1 次元格子と 3 次元格子の Debye 温度であり，N_D は単位体積中の振動モードを構成する繰り返し単位の数，k は Boltzmann 定数である．D_1 と D_3 はそれぞれ次のように定義される 1 次元と 3 次元の Debye 関数である．

$$D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) = 3.0\left(\frac{\theta_1}{T}\right)\int_0^{\theta_1/T}\left(\frac{x^2e^x}{\left(e^x-1\right)^2}\right)dx \qquad (3)$$

$$D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) = 9.0\left(\frac{\theta_3}{T}\right)^3\int_0^{\theta_3/T}\left(\frac{x^4e^x}{\left(e^x-1\right)^2}\right)dx \qquad (4)$$

(2)式の最後の項は分子鎖内で独立に振動すると見なせる高い周波数の分子振動，例えば CF_2 の変角振動などの振動子の寄与を表す．E は比熱に関する Einstein 関数である．このモデルを用いて図 12 の比熱の温度依存性に式(2)とよく一致するように N_0，θ_3，θ_1 を fitting パラメターとして求めた．　これらのパラメターは，N_0k = 0.45 J/cm^{3}K，θ_3＝47 K，θ_1＝510 K であった．これらは焦電特性から求めた値[11] とほぼ一致する．ここで求められた N_0k の値は繰り返しの原子集団単位は単位格子当たり 3.5 個となり，CF_2，CHF，CH_2 のそれぞれが繰り返し単位として連なった振動系を作っていることになる．

最近，P(VDF/TrFE)(80/20mol%)の低温比熱が報告されている.[14] われわれの測定値よりもＣが大きい値になっている．そのために，θ_3 も低温度に評価されてる

4.3　熱拡散係数

熱伝導率 K と比熱 C が実測できたので，熱拡散係数 D (＝K/C) を分子鎖に平行方向と垂直方向の拡散係数 $D_{//}$ と $D_\perp$ を非分極化膜と分極化膜についてそれぞれ求めた．図 13 に結果を示す．　$D_{//}$と $D_\perp$ は Kの分極による変化をそのまま反映して 20-70%の増加がみられる．(Dの計算に用いた比熱は未分極の膜で測定した値を共通して用いた．) 3K での $D_{//}$ と $D_\perp$の値はともに 10^{-6}m^2/s を単位として 10 の程度であるが，温度の上昇とともに低下し，室温では $D_{//}$ は 1, $D_\perp$は 0.05 の程度となる．とくに $K_\perp$は 2-10K の温度範囲で急激に低下する．

熱拡散係数と音速がわかると、フォノンの平均自由行路長 l を式(1) から概算することができる．P(VDF/TrFE)

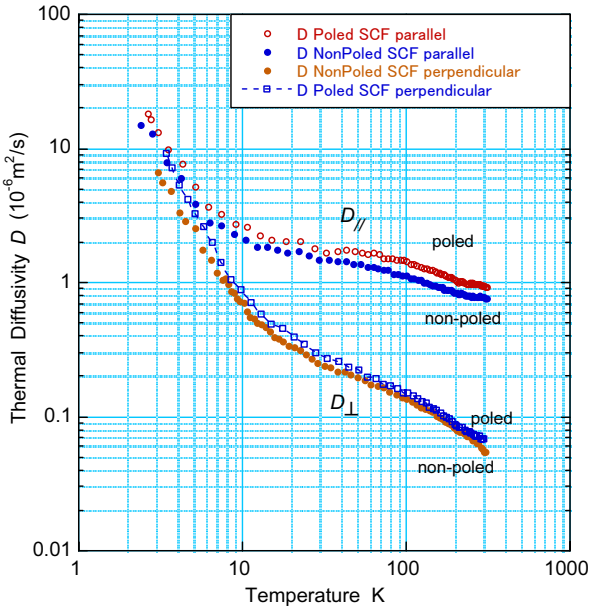


図 13.　分極，非分極単結晶状膜の分子鎖方向と垂直方向の熱拡散係数

単結晶状膜の縦波，横波音速は圧電共振法により 10K 以上の温度でわかっている.[10]（より低温での音速は外挿値を使う．また，音速は進行方向に対する縦波と 2 種の横波の平均値で近似する.）フォノンの分子鎖に平行方向と垂直方向の平均自由行路長（$l_{//}$, $l_{\perp}$ ）として次の値が得られた．[nm 単位，　分極膜:（p），非分極膜: (np)]

3K:	$l_{//}$= 8.3 (np)，	13 (p)，	$l_{\perp}$ = 11(np)，	19 (p)
10K:	$l_{//}$= 1.8 (np)，	2.3 (p)，	$l_{\perp}$ = 1.2 (np)，	1.5 (p)
100K:	$l_{//}$= 1.2 (np)，	1.3 (p)，	$l_{\perp}$ = 0.21(np)，	0.25(p)
300K:	$l_{//}$= 1.2 (np)，	1.4 (p)，	$l_{\perp}$ = 0.12(np)，	0.14 (p)

3K では $l_{\perp}$ が $l_{//}$ よりも大きくなる．また，100 K 以上では l の大きさはほぼ一定となり，　$l_{//}$ は 10 個の炭素原子の連結の長さ程度，$l_{\perp}$　は隣接する分子鎖間距離程度となる．また，100 K 以上では l の大きさはほぼ一定となり，$l_{//}$ は 10 個の炭素原子の連結の長さ程度，$l_{\perp}$　は隣接する分子鎖間距離程度となる．

熱拡散係数の温度依存性は興味ある傾向を示す．図 13 からわかるように，10K 前後で高温側と低温側でいずれも T のβ乗(T^{β})でほぼ表される温度依存性を示すが，その指数βは温度領域と熱伝導の方向によって異なる．低温側では分子鎖方向では β= −1.7(np), −1.8 (p)，分子鎖に垂直方向ではβ= −2.0 (np), −2.3(p) である．分極化処理によって温度変化の勾配が高くなる．一方，高温側の指数は分極化の有無によらず，分子鎖方向でほぼβ= -1/4，垂直方向でほぼ β= -2/3 である．

５．考察

低温での熱伝導率は，フォノンの散乱が少ない純度の高い結晶中では，比熱に比例して増大する．しかし P(VDF/TrFE)単結晶状膜の場合，比熱は T^3 増大するが，$K_{//}$は $T^{1.5}$ 程度でしか増大していない．これは $T^{-1.5}$ に比例してフォノンの伝搬を阻止する散乱要因があるからである．実際，熱拡散係数はほぼ $T^{-1.5}$ 程度で減少している．(音速はには温度依存性が少ない．延伸方向に垂直な方向の K は T^1 で増加し，D は T^{-2} 減少する．)

P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導を制限する要因がこの膜の作成時に必然的に結晶中に取り残された分子鎖のコンフォメーションの乱れが数密度の高い結晶欠陥を作るのではないかと考えて，分極化処理を行った膜について熱伝導率を測定した．その結果，確かに $K_{//}$と $K_{\perp}$は向上するが，その程度は本質的に熱伝導の制限を除くものではない．従って，熱伝導を制限しているものが他にあることになる．ここではそれがこの共重合体の分子構造に基づいている結晶の乱れである可能性と，結晶構造に基づくドメイン構造による可能性とを提案する．

P(VDF/TrFE)はモノマー単位がその組成比の割合で -CH_2-CF_2-と -CH_2-CHF-がランダムに鎖状につながった共重合体である．CH_2 側を head としたとき，結合しやすい head-to-tail の結合の他に head-to-head(HH) と tail-to-tail(TT) の異種結合が鎖中にはいる(ここでは HH,TT を異種結合と呼ぶ). CH_2-CF_2 単独のモノマー重合体(ポリフッ化ビニリデン PVDF の場合にも異種結合が 5-7%含まれることが NMR の解析などによってわかっている．[15] P(VDF/TrFE)の場合の異種結合の割合は知られていない．P(VDF/TrFE)に異種結合がはいった場合には全トランス鎖の双極子（鎖に垂直な CF_2，CHF）向きに 180° の反転が起こる．結晶に組み込まれた場合には面欠陥や線欠陥をもつ結晶となる．このような欠陥は結晶中の至るところで存在している可能性がある．さらに head-to-tail のみの鎖からなる場合でも，２種のモノマーの結合順序はランダムであるので，原子半径の大きさの差から結晶格子の大きさに揺らぎがでてくる．鎖のすべてが CH_2 で構成されるポリエチレンでは上に述べた欠点をもたないので，結晶は内部の構造には欠陥やゆらぎが少ないといえる．

P(VDF/TrFE)単結晶状膜に分子鎖の構造に基づく欠陥が多いことはこれまでに観測されていた.[3] 図 14 は単結晶状膜の延伸方向に沿ってＸ線を入射した場合（a）と膜に垂直に入射した場合（b）の回折写真である．(a)には図 8 の逆格子点 110，200 に対応する 6 点の回折点に加えて，「レモンの輪切り」状の広い散乱が中心から 6 点に向かってほぼ 1/2 の距離まで伸びている．図 7 の 110, 220 Bragg 回折スペクトル（最上段の曲線）にも 2θ〜10° 以下に広くて弱い散乱がみられる．この散漫な散乱は（110），(200) の面間隔の 2 倍以上でのいろいろな周期をもつ不規則面，あるい(110)面に平行で厚さが薄く，

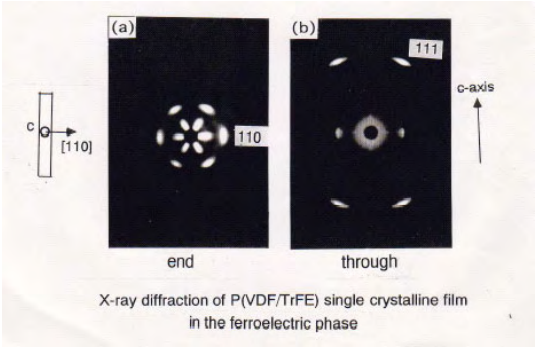


図 14.　分子鎖方向（c 軸）に平行（a）と垂直(b)にＸ線を入射したときの単結晶状膜の回折写真

それに直交する方向には幅広い散乱体の存在によると考えられ，このような面の存在はフォノンの伝搬にとって不利に働くであろう．

分極化した単結晶状膜では図 8 に示すように(110)面からだけのＸ線回折を観測できるので，この面の面間距離の平均揺らぎ$\Delta d/d$ と[110]方向の結晶の大きさが高次までのＸ線反射の強度と幅を解析すると(Hosemann Plot)求められる．古賀ら [16], 小野寺 [9]の独立な結果よると，$\Delta d/d$ は 3%，結晶の大きさは 20nm 程度であった．(001)面についてはそれぞれ 1.4%と 300Åであるで，分子鎖間の距離ゆらぎは延伸方向の結晶面間距離のゆらぎにくらべて，かなり大きい．これもランダム共重合体に起こる必然的なゆらぎであると考えられる．低温での熱拡散定数は 15-20nm であった．これはＸ線で求めた（110）面に垂直方向の結晶の大きさとほぼ一致している．低温でのフォノンの散乱の一つの原因になっている可能性がある．

分極反転を繰り返すと強誘電相から常誘電相への相転移が鋭くなることを図 5 の DSC 曲線で示したが，分極反転を 10^4 回以上繰り返すと，逆に転移の吸熱線が崩れ，低温側へシフトする [9]．これは．異種結合で双極子の向きが互いに反対方向に向いたセグメントをもつ分子鎖を分極反転すると，鎖がねじれることになるので，反転を繰り返すと分子鎖のねじれが局所に集中し，結晶に歪みを加えることによるものと考えられる．

以上に述べたような共重合体の分子鎖内の原子配列のランダムさに加えて，結晶構造に基づく結晶配列の問題がある．図 8 で示したような分極方向に向きの異なる結晶を膜内に納めるには図 15 のようなドメインをもつ結晶を配置するのが合理的であろう．しかし，この場合$(1\bar{1}0)$と（200）面とは方位が一致せず，結晶面を完全に重ね合わすことができない．従ってここに示したドメインは粒界を作っている可能性もある．この粒界もフォノンの散乱の原因になる．

以上のように P(VDF/TrFE)共重合体が熱伝導を制限する要因をいくつか示した，P(VDF/TrFE)に比較すると，超延伸 PE は非晶部を含むにもかかわらず，結晶中に欠

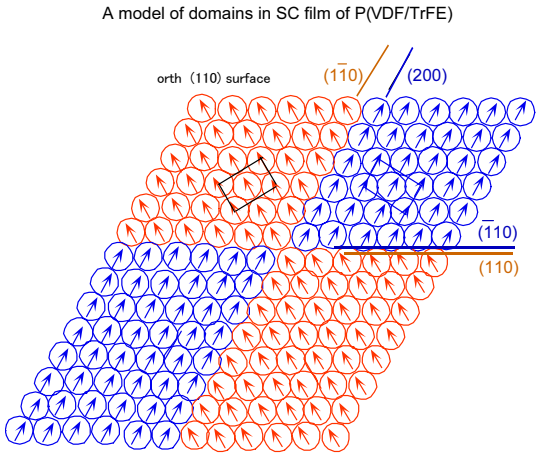


図 15.　分極化した P(VDF/TrFE)単結晶のドメイン構造のモデル

陥が少ないことが D が大きく，l が室温近くまでほぼ一定であることから推定できる．[5]しかし，同じ PE でも材料や延伸加工の程度によってDの大きさは大きく変化し，かつ 1/T に比例する温度依存性を示すことが報告されている．[17]

熱伝導度や熱拡散係数はきわめて構造に敏感な物性である．P(VDF/TrFE)のこれらの性質はきわめて興味ある温度依存性を示しているので，今後 P(VDF/TrFE)単結晶状膜中に含まれる欠陥構造やドメイン構造を明らかにしながら，熱伝導度や熱拡散係数の温度依存性の挙動を理解するようにつとめたい．

6. 結論

P(VDF/TrFE)の単結晶状膜の熱伝導率は膜自体の配向性，結晶性が高分子材料としては特異に高度であるにもかかわらず，期待した程度には高い熱伝導性を示さない．この原因を知るために P(VDF/TrFE)単結晶状膜の熱伝導率 $D_{//}$と $D_{\perp}$の大きさやその温度依存性に与える膜の分極化の影響を調べた．分極化は熱伝導に大きくは影響を与えないことがわかった．膜の結晶化時に導入される分子鎖のコンフォメーションの乱れによる結晶欠陥は熱伝導を阻害している主要な要因ではないといえる．P(VDF/TrFE)分子鎖に必然的に存在する 2 種のモノマーの配列のランダムさに加えて HH 結合，TT 結合の存在のためにいろいろな欠陥構造が結晶中に様々な結晶欠陥が存在する．また単結晶膜には強誘電性のドメインが存在する．これらの不完全構造がフォノンの主要な散乱体になっていると考えられる．単結晶状膜の微細構造と熱伝導の関係を明らかにすることが重要である．

謝辞 熱伝導率の測定にあったっては豊田中央研究所の杉山純博士，旭良司博士，板原浩博士に多大のご協力，ご援助を頂いた．また，試料の分極化処理，誘電率測定には同所齋藤康善博士，X線回折には山口聡氏，製膜延伸処理には片桐好秀氏の助力を頂いた．豊田理研の技術スタッフのみなさまから多くのご援助を頂いた．また，愛知淑徳大学　石橋善弘教授から強誘電性高分子結晶のドメイン構造について貴重なご意見を頂いたことに感謝します. .

参考文献

1) T.T.Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass (eds), "Applications of Ferroelectric Polymers" (Blackie, Glasgow, 1988).
2) H.S.Nalwa (ed.),. "Ferroelectric Polymers"(Marcel Dekker, NewYork, 1995) (New York, 1995)
3) H. Ohigashi, K. Omote, and T.Gomyo: Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 3261.
4) H. Fujishiro, M. Ikebe, T. Kashima, and A. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 5633.
5) H. Fujishiro, M. Ikebe, T. Kashima, and A. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **3**7 (1998) 1994.
6) A. Yamanaka, H. Fujishiro, T. Kashima, T. Kitagawa, K. Ema, Y. Izumi, M. Ikebe, and S. Nishijima: J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., **43** (1999) 3359.
7) C. L. Choy, Y. Wang, G. Yang, T. Kanamoto: J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., **37** (1999) 3359.
8) 大東弘二，豊田研究報告；No.59(2006) 1
9) 小野寺晃：山形大学工学研究科修士論文（1997）
10) K. Omote, H. Ohigashi and K. Koga: J. Appl. Phys. 81 (1997) 2760.
11) G.R. Li and H. Ohigashi : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 2497.
12) V. V. Tarasov: Zh. Fiz. Khim. 24 (1959) 111.
13) B. Wunderlich, J. Chem. Phys. 37 (1962) 1203.
14) R.W. Newsome, Jr. and E. Y. Andrei: Phys.Rev. **B69** (2004) 064105.
15) R.E. Cias and J.M. Kometani: Macromol. 18 (1985) 1354.
16) 古賀啓子，大東弘二，九州産業大学工学部研究報告 No35(1998) 137.
17) T.Mugishima, Y. Kogure, Y. Hiki, K. Kawasaki, H. Nakamura, J. Phys. Soc.J pn,57(1988) 2064.

メソ多孔体中のベンゼンおよびベンゼン水溶液の分光研究

岡　田　　正

Spectroscopy on Benzene and Benzene Aqueous Solution Adsorbed in Mesoporous Materials

Tadashi OKADA

Temperature dependence on fluorescence spectra, lifetime as well as Raman spectra of benzene and benzene aqueous solution in silica-based hybrid organic-inorganic mesoporous materials with composition of SiO_2 (FSM: pore radius 2.9nm and SBA: 7.8nm and micropore), $(SiO_{1.5}\text{-}CH_2CH_2\text{-}SiO_{1.5})_n$ (Et-HMM: 3.0nm, ordered structure), and $(SiO_{1.5}\text{-}C_6H_4\text{-}SiO_{1.5})_n$ (Ph-HMM: 3.0nm, ordered structure) was examined. Due to the ordered structure of the phenylen ring in Ph-HMM wall, Ph-HMM emission shows excimer fluorescence at room temperature which changes to the monomer-like fluorescence with decrease the temperature. Importance of the molecular interactions related to the dynamical behavior at the pore wall where a color centre in the silicate network plays as an energy trap or mediator is noticed.

Results for the Raman and fluorescence studies on xenon-benzene hydrate which is considered as one of a typical reference compound for understanding of molecular interactions between benzene and water molecules are summarized. Raman spectra of benzene molecule in a hydrate cage shift to the higher energy side in the C-H stretching, ring deformation, and breathing modes. The fluorescence lifetime of benzene in the hydrate cage is considerably long compared to that in aqueous solution indicated the decrease of molecular interactions.

1. はじめに

多孔体中の分子間相互作用に関する研究は最近極めて盛んであるが, 蛍光スペクトルの測定や時間分解分光法による研究は未だこれからである．多孔体系の機能とそのメカニズムの研究においては細孔壁面での反応過程の解明が重要である. そのためには, 光を用いた研究手法が今後ますます重要になってくると考えられる．ここでは，メソ多孔体中のベンゼンおよびベンゼン水溶液に関する蛍光スペクトル，蛍光減衰曲線の測定およびその温度効果の結果について述べる．反応のメカニズムを明らかにするモデルを示すまでには至っていないので, 定性的な報告にとどまっている.

クラスレートハイドレートや過冷却状態，氷中での水分子とベンゼンなど油分子との相互作用，特に，結晶構造の知られているハイドレートは，多孔体中の水和構造やダイナミクスの研究を進めるときの典型的なモデルとして重要であると思う．昨年の報告では，ハイドレートのラマン分光に関する概略を述べたが, 蛍光に関する結果も得られたのでまとめて報告する.

2. メソ多孔体

表１．メソ多孔体の試料名・細孔径・表面積・水の凝固温度・組成

試料名	細孔径/nm	表面積/m^2g^{-1}	水の凝固点/℃	組成
FSM	2.9	1030	－40+-1	SiO_2
Et-HMM	3.0	780	－43+-1	$(SiO_{1.5}\text{-}CH_2CH_2\text{-}SiO_{1.5})_n$
Ph-HMM	3.0	800	－43+-1	$(SiO_{1.5}\text{-}C_6H_4\text{-}SiO_{1.5})_n$
SBA-15-5	7.8	1037	ca.－17	SiO_2
Ph-HMM-Amor.	3.0	1323	－－－－	$(SiO_{1.5}\text{-}C_6H_4\text{-}SiO_{1.5})_n$

2007 年 03 月 31 日　受理

今回用いたメソ多孔体[1-3]の特性と試料名をまとめて表 1 に示す．全ての試料は白色粉末状である．FSM と SBA-15-5は組成が同じで細孔径が異なる．SBA-15-5の壁の厚みは3.78nmで中に孔径1nm程度ミクロ孔がある．ミクロ孔の細孔容量は 0.16cc/g，メソ孔の細孔容量は 1cc/g であり，ミクロ孔内の水は凍らないと考えられる．Et-HMM と Ph-HMM の壁面は規則構造であり，Ph-HMM-Amorphous は細孔径が同じで壁面構造が不規則である．最近手に入った Ph-HMM-Amorphous の測定は未だ行っていない．

表 1 には水の凝固温度を示したが，1 次相転移で見られる鋭い発熱ピークは観測されずブロードであった．細孔内の場所に依存して次第に固まっていることを示唆している． この意味で，ここに示した温度は目安である．

3. メソ多孔体Ｐｈ－ＨＭＭの発光

Ph-HMM は壁面を構成しているフェニレンシリカからの発光が期待される．また，壁の規則構造が励起状態のダイナミクスに与える影響に興味がある．理想的な細孔構造モデルによる細孔壁の構造を図 1 に示す．

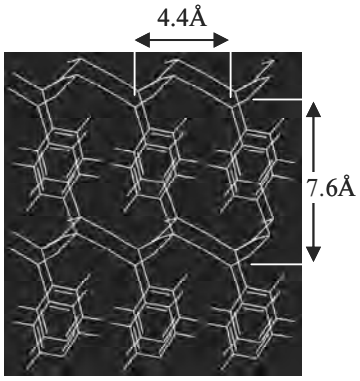


図１．細孔壁構造モデル

図中に記した分子間距離は粉末の X 線散乱から得られた値である．図 1 のフェニル基をエチル基に置き換えたものが Et-HMM の壁面構造に対応する．Ph-HMM の壁面構造が図 1 のとおりであるとすると，フェニル基の蛍光はベンゼンのエキシマー蛍光に似ている可能性があり，また，励起状態は図の横方向と縦方向で異なった速度で移動しうると予想される．

図 2 に空気中で乾燥剤と共に保存した Ph-HMM 粉末（ Ph-HMM_dry ）の吸収スペクトルを示す．水を吸着させてもスペクトルの変化はなかった．250 nm から 290 nm に亘るブロードな吸収スペクトルが Ph-HMM 粉末の吸収スペクトルであり，270 nm に吸収極大（実際は 269nm と 276nm に吸収極大がある）を示す物質は Ph-HMM のモノマーである BTEB[$(EtO)_3Si$- C_6H_4- $Si(OEt)_3$]である．BTEB の吸収スペクトルと比べると Ph-HMM はより長波長側

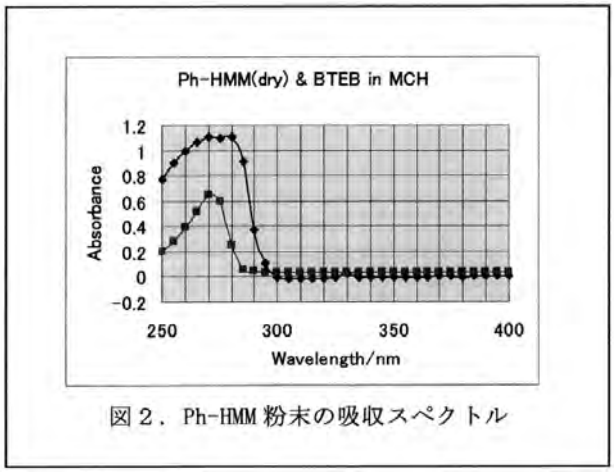


図２．Ph-HMM 粉末の吸収スペクトル

まで伸びておりフェニル基間の相互作用を示している．蛍光量子収量は Ph-HMM_dry が 0.02 であった． Ph-HMM を水に浸し超音波洗浄器に 30 分ほどかけたのちろ過し室温の飽和水蒸気下で保存した Ph-HMM_H_2O の場合は蛍光量子収量が少し増加して 0.03 ないし 0.04 であった．

図３に空気中の Ph-HMM_dry 粉末の蛍光スペクトルの温度依存性を示す． Ph-HMM_H_2O の場合も同様である．蛍光強度は極大波長で近似的に規格化して示してある．温度の低下に伴ってエキシマーと考えられる蛍光スペクトルが減少し短波長側の蛍光が増す．100Ｋ以下の温度

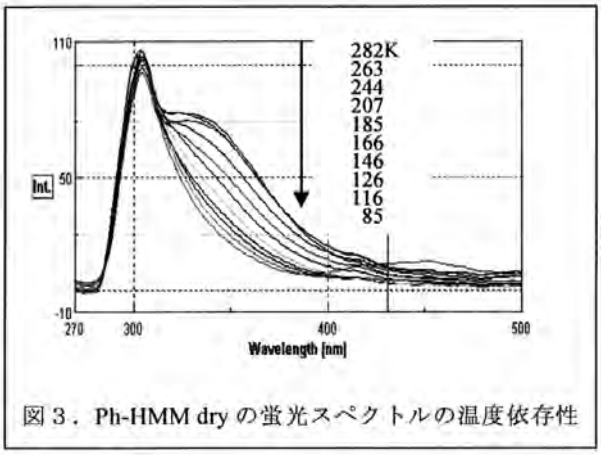


図３．Ph-HMM dry の蛍光スペクトルの温度依存性

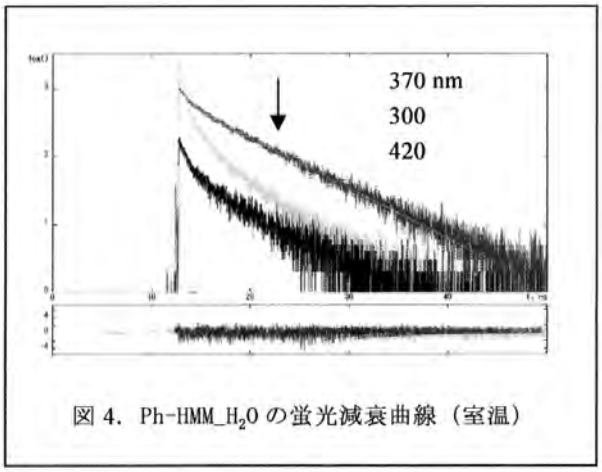


図 4．Ph-HMM_H_2O の蛍光減衰曲線（室温）

ではりん光が観測された．蛍光スペクトルの温度依存性は見たところ単純で，温度が高いと 図１の細孔壁構造の向かい合った２つのフェニル基がエキシマーを形成しているように見える．すなわち，分子運動の自由度が高いと励起状態の寿命中にエキシマーを形成するか,或いは，励起状態が移動してダイマーサイトに到達したらエキシマー状態になるなどのダイナミクスが考えられる．

Ph-HMM_H_2O の室温で測定した蛍光減衰曲線の観測波長依存性を図 4 に示す． 観測波長は上から 370nm, 300nm, 420nm である．いずれも非指数関数形の減衰を示し， 長波長側の発光にも蛍光の立ち上がりは観測されなかった． 偏光解消については数 10ps 以下の速い時間領域は未だ判っていない．Ph-HMM_dry の蛍光減衰曲線の挙動もほぼ同様であり,温度依存性はあまり大きくない．例えば， 350nm の減衰曲線の長い寿命成分の値は室温で 4.8ns,151K で 5.5ns,81K で 5.7ns 程度であった．Ph-HMM の吸収端近傍や低いエネルギー状態にある欠陥は石英の研究で知られているものとして，吸収極大波長 325 nm (Si-O-O-Si) および 260 nm（構造は不明）である．特に 260 nm に吸収極大を持つ欠陥は強い発光性の欠陥として知られている． 考えられるダイナミクスとしては,モノマー励起状態のマイグレーションと欠陥やダイマーサイトへのエネルギー移動,欠陥サイトからの発光やエネルギー移動である． 幾つかのモデルで解析を試みているが,観測波長依存性と温度効果の両方を説明するには至っていない.壁の規則構造とダイナミクスとの関係を明

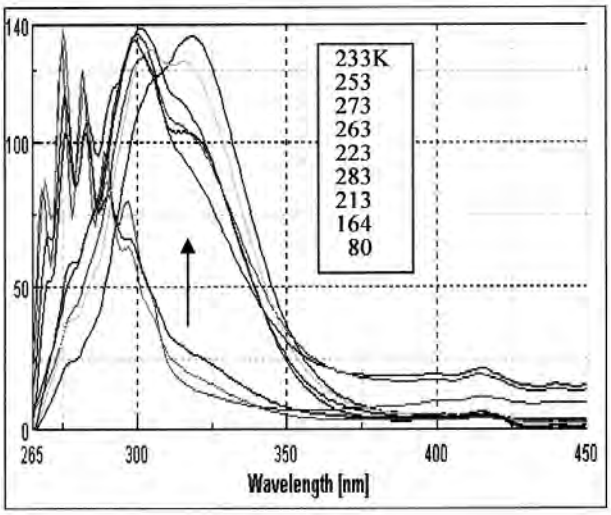


図 5. SBA_Bz の蛍光スペクトルの温度依存性

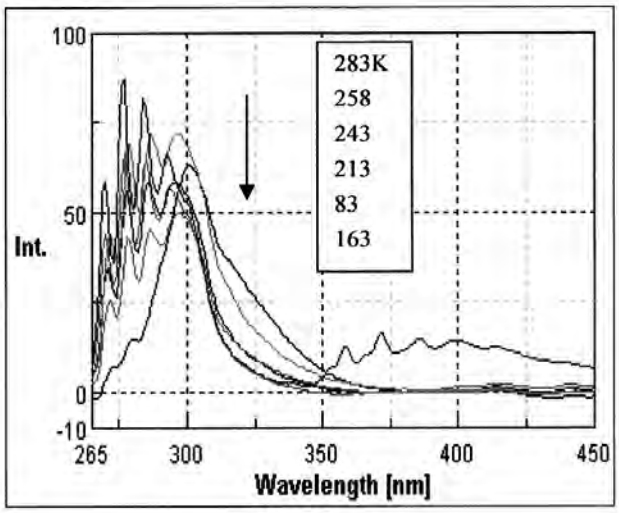


図 6. SBA_BzH_2O の蛍光のスペクトルの温度依存性

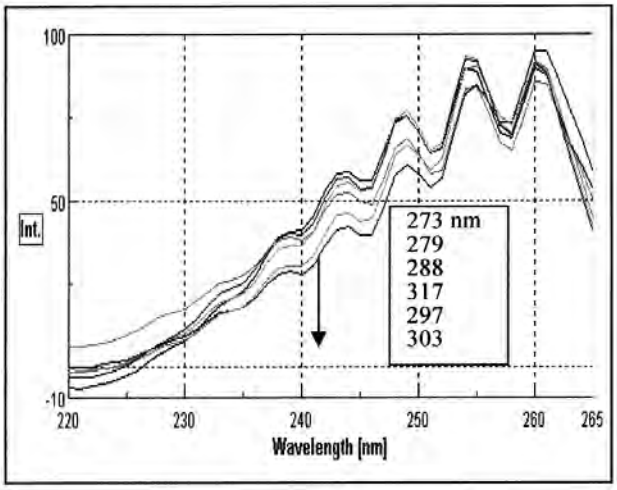


図 7. SBA_BzH_2O の蛍光励起スペクトル

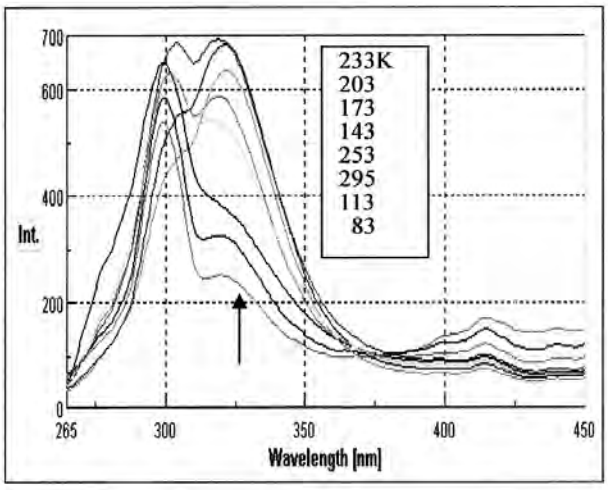


図 8. FSM_Bz の蛍光スペクトル

らかにするため，Ph-HMM-Amorphous の蛍光量子収量，吸収・蛍光スペクトル形状とその温度依存性などを比較することでそれぞれのモデルが決まると考えている．

4. メソ多孔体中のベンゼンおよびベンゼン水溶液

図 5 に SBA-15-5 中に Benzene-d6 液体を入れた系（SBA_Bz）の蛍光スペクトルの温度依存性を示す．室温から約 233K までは 300nm 以下のモノマー蛍光強度が減少し，320nm 付近の幅広いエキシマー蛍光が増加する．これは液体ベンゼン中でモノマー励起状態と２分子が会合したエキシマー状態との間に動的平衡があり，温度の低下に伴いより安定なエキシマー状態の方に平衡がずれることを示している．即ち，B* + B → B_2* の方が B* + B ← B_2* より優勢になる． 223K 辺りから凍結が始まり，エキシマー蛍光は減少して固体状態の蛍光が観測される．80K ではほぼ固体の蛍光のみとなる．固体状態は分子間相互作用が弱く蛍光スペクトルはモノマー蛍光に近い．

図 6 に SBA-15-5 中にベンゼン水溶液を入れた系（SBA_BzH_2O）の蛍光のスペクトルをしめす．283K の蛍光スペクトルは SBA 中の Benzene-d6 の蛍光スペクトルと非常によく似ている．水溶液中のベンゼンモノマー蛍光は低温で観測される固体状態の蛍光スペクトルとほぼ同じ形状をしており，ベンゼンエキシマー蛍光スペクトルは 320nm 辺りに極大値を持つブロードなガウス形の蛍光帯である．従って,300nm に極大値を示す蛍光スペクトルはベンゼンに由来する蛍光ではない．この蛍光帯は 260nm に吸収極大を持つ細孔壁を構成するシリケート中の発光中心と考えられる．この発光帯の由来は蛍光励起スペクトルを測定すると判る．図 7 に 258K で測定した SBA_BzH_2O の蛍光励起スペクトルを示す．図に示した波長はモニターした蛍光スペクトルの波長である．いずれの波長でモニターしても励起スペクトルの形は変わらず,ベンゼンの吸収スペクトルに対応している．すなわち,ベンゼン励起状態から発光中心へエネルギーが移動していることを示している．同様の結果は FSM 中に Benzene-d6 液体を入れた系（FSM_Bz）の蛍光スペクトル（図 8 ）でも観測された．FSM_Bz の場合は細孔中のベンゼンは 83K でも凍らずベンゼンエキシマーの形成が見られる．これらの系の蛍光励起スペクトルを色々な温度と波長で測定しても，300nm の発光は発光中心の直接励起ではなく,ベンゼンの励起状態からのエネルギー移動によることを示した．上記の測定結果は,細孔壁近傍または細孔壁に吸着しているベンゼンの寄与が重要であることを示していると考えられる．ベンゼン水溶液中のベンゼン濃度は 10^{-2}M のオーダーであり，ベンゼン液体の 11M と大きく異なる．また，ベンゼン水溶液の細孔内への吸着量の見積もりから[4],細孔内のベンゼン水溶液への大幅な濃縮が起こっていることを示す結果は得られていない．

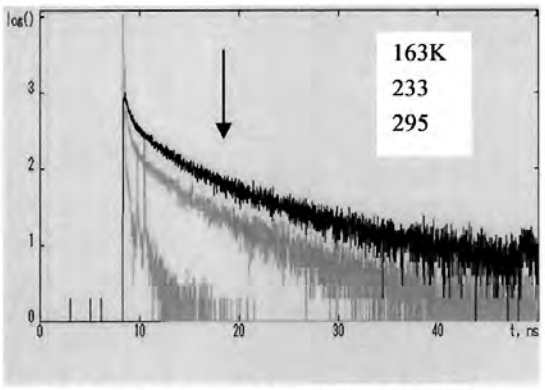


図 9．SBA_Bz の 285nm 蛍光の減衰曲線

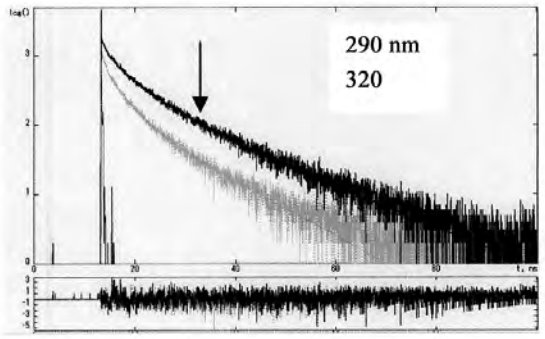


図 10．SBA_BzH_2O の蛍光減衰曲線

これらの系の蛍光減衰曲線の例を２つ示す．図 9 は SBA_Bz 系のベンゼンモノマー蛍光 285nm の温度依存性である．図 10 は SBA_BzH_2O 系の観測波長依存性である．いずれも非指数関数の減衰曲線を示した．

相互作用している系の蛍光減衰曲線は一般に非指数関数となるが反応のメカニズムによってその形は当然異なる．多孔体系で考えられる過程は次のようなものがある．(1) 固定された励起状態からの長距離エネルギー移動，(2)拡散過程を伴った反応や励起移動，(3)励起状態のマイグレーション，(4)配向や周囲の環境の違いによるエネルギー状態の分布に局所的な極小値がある場合などである．これらの過程に対してさまざまなモデルに基づいた検討が行われており，分布がランダムな場合や規則性がある場合には解析解が得られている場合が多い．しかし,実際の系ではこれらの過程が独立にある場合は稀で，互いに絡み合っている場合が多い．今回測定された蛍光減衰曲線をできるだけ簡単なモデルで解釈したいが未だ結論を得ていない．

5. キャピラリー中のベンゼン水溶液との比較

一昨年の豊田研究報告で，キャピラリー中のベンゼン飽和水溶液の蛍光に関する温度依存性について報告した

[5]．概要を述べると，内径 0.2－0.3 mm のキャピラリー中のベンゼン水溶液は，250K 付近まで過冷却状態を保ち通常の水溶液状態と同じ挙動を示す．過冷却状態を経て固化する場合，不均一な構造ではなくベンゼンはダイマー状態になり光励起されるとエキシマー蛍光を発する．250K 以下の固体中では 310 nm 付近に極大を持ちブロードなベンゼンのエキシマー蛍光と考えられる発光のみが観測され，一方，液体および過冷却液体中ではベンゼンモノマー蛍光のみが観測された．

蛍光励起スペクトルはモニターする蛍光波長に関係なく同じスペクトルを与えた．エキシマー蛍光に対応した励起スペクトルは約 3 nm 長波長側にシフトし，ベンゼンの吸収スペクトルが変化したことを示した．

蛍光減衰曲線は観測波長に依らず単一指数関数で減衰し同じ蛍光寿命を与えた．これらの測定結果は，中原ら[6,7]がパルス NMR によりキャピラリー中でベンゼンの配向相関時間，τ_{2R}，の温度依存性を測定した結果と温度領域や再現性の点で対応している．NMR による測定結果の報告では，過冷却水中と固体中とで配向相関時間を比べると固体中の方が約３分の１と回転拡散が速くなり，速い配向相関時間を与える固体はハイドレート状態と考えられると述べている．常圧のキャピラリー中でも過冷却状態を経て固めるとベンゼンハイドレートができると推定した．もし，クラスレートハイドレートを形成しているのであれば，ベンゼンはダイマーとしてケージ内に入っていると推測され、後に述べるように，現在知られているベンゼンハイドレートとは異なったものとなる．

この点については反論のコメントが出されている[8]．キャピラリー中のベンゼン水溶液が過冷却状態を経て固まるとき水とベンゼン間で相分離がおこり，ガラス壁または氷中に不凍ベンゼン液滴が生成する可能性を指摘した．一つの根拠として液体ベンゼンの配向相関時間を過冷却温度領域まで外挿すると活性化エネルギーがほぼ同じで配向相関時間も近い値が得られることを挙げている．

メソ多孔体中の Benzene-d6 液体の測定は，当初上記のコメントに関連して計画したが,すでに述べたように，メソ多孔体中のベンゼン水溶液，ベンゼン液体は壁との相互作用が強く，キャピラリー中とは異なった環境であることが判った．内径 0.2－0.3 mm のキャピラリー中のベンゼン水溶液は壁面よりバルクのほうが優勢であるから，ダイマー形成は氷中が主であると考える．液滴の場合はモノマーとエキシマーとの間の平衡が存在するはずであるため，新しいタイプのハイドレート形成を否定する確かな根拠はないが，貧溶媒中で観測されるダイマー形成と同じ機構と解釈される．すなわち，シクロヘキサンの低温マトリックス中やメチルシクロヘキサン・イソペンタンなどの柔らかいガラスを形成する系のガラス転移温度付近でアントラセンやペリレンなどの芳香族分子がダイマーを形成したり[9－11]，エキサイプレックス系や弱い電化移動錯体が 1 対 1 の分子錯体を形成すること[12，13]は以前から知られていた．

6. キセノンーベンゼン ハイドレート

Xe をヘルプガスとしたベンゼンハイドレートの結晶構造解析はまだなされていないが，いくつかの測定結果からその構造は st-II（5 角形の 12 面体[S-cage ：5^{12}]16 個と 5 角形 12 面と 6 角形 4 面の 16 面体[L-cage ：$5^{12}6^4$] ８個とでユニットセル ［$16(5^{12})8(5^{12}6^4)$］を形成し，格子定数 1.73 nm の cubic，水分子数 136 個）と考えられている．ハイドレートは S-cage に Xe が１つ入り L-cage にベンゼンが入る． st-II の場合，Xe，ベンゼン，および水の分子数の比は，2:1:17 となる．ちなみに，室温におけるベンゼン飽和水溶液は約 2.3×10^{-2}M でベンゼンと水分子数の比は約 1:2400 である．

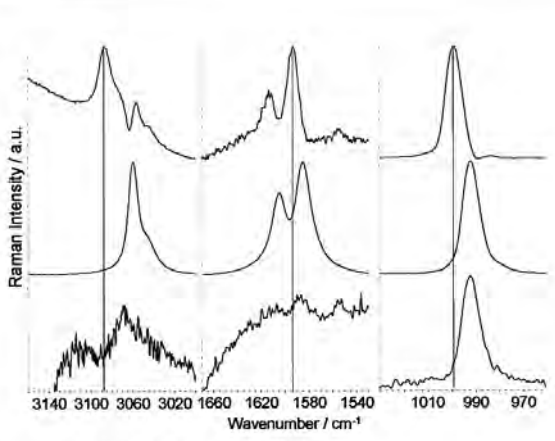
Xe－Benzene－H_2O および Xe－Benzene-d_6－H_2O 系のハイドレートのラマンスペクトルと蛍光測定がほぼ終了したので結果をまとめて示す．

図 11 はラマンスペクトルである．上からハイドレートケージ内のベンゼン，ベンゼン液体および水溶液中のベンゼンのスペクトルを示している．ハイドレートの粉末結晶中にベンゼン液滴が混ざっているため,その寄与を差し引いた結果が示してある．ベンゼン液滴の生成は,圧力ゲージを含めて気相部分の一部が恒温槽の外にあり夜間と昼間との温度差で圧力が 1-2%変動することによりハイドレート結晶が分解し Xe は抜けやすいためベンゼンが局所的に蓄積されたためと考えている．

ハイドレートは 5℃付近の温度に保ったものを用い，ラマン測定は 0-3℃の温度範囲で測定した．測定装置は日本分光 NRS-3300，532.05 nm を光源とする光ファイバー（焦点距離 5mm,焦点のスポットサイズ 90μm）を用いた．分光器(1800 本)の分解能は 3000 cm^{-1} 付近で 2.8 cm^{-1}, 1000 cm^{-1} 付近で 4 cm^{-1} である． ラマンシフトのピーク位置としては 1 cm^{-1} 程度の信頼性がある．ラマンピーク位置をまとめて表 2 に示す．

ハイドレートケージ内に取り込まれた分子の振動数が高波数側にシフトすることは多くの天然ガスハイドレートで観測され，NMR など他の実験結果や理論計算などに基づいて構造に関する考察がなされている．しかし，ベンゼンハイドレートに関する研究は極めて少ない．窒素やメタンなどのヘルプガスを用いるとベンゼンハイドレートを形成することが NMR を用いて示されたのみである[14，15]． 現在．ベンゼンハイドレートの理論計算をお願いしており，その結果を待って蛍光に関するデータと共に考察する．

ベンゼンハイドレートの蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルを図 12 に示す.蛍光スペクトルと蛍光寿命は 2.0-4.5℃の温度範囲で測定した.蛍光スペクトルはベンゼンモノマーからの蛍光が観測され,ケージ内に 1 分子が入っていることを示している．



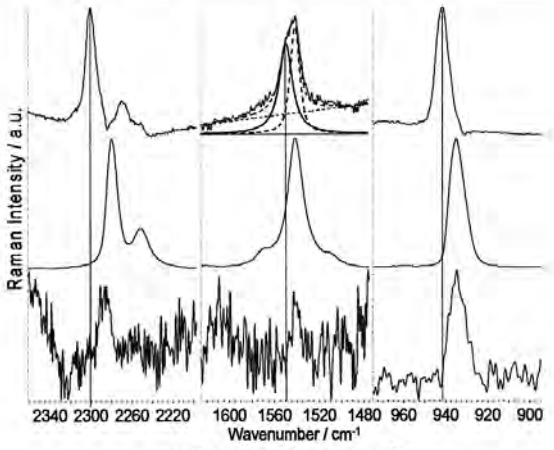
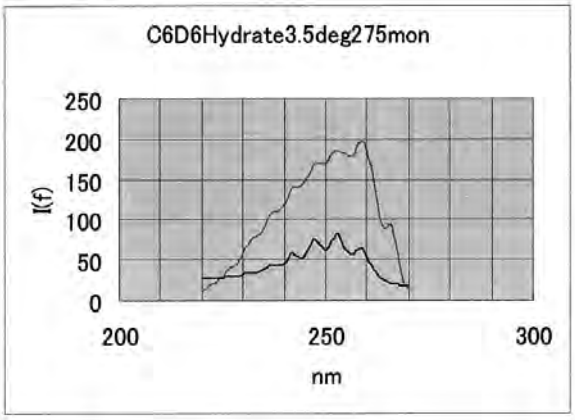
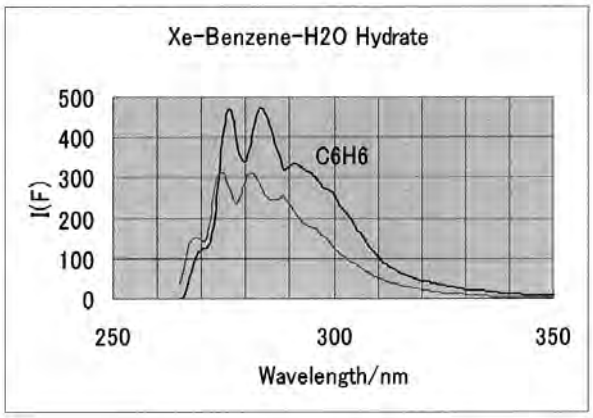


図 11. Xe－Benzene－H_2O および Xe－Benzene-d_6－H_2O ハイドレートのラマンスペクトル
上から順に　ハイドレート，　ベンゼン液体，　水溶液

表 2　測定されたハイドレート系のラマンピーク位置（cm^{-1}）

	C-H,D 伸縮	環伸縮	骨格振動	骨格平面
Benzene in Hydrate Cage	3087	1593, 1613	999	608
Neat Benzene	3060	1585, 1605	992	607
Benzene in H_2O	3068	1587, -----	992	-----
Benzene-d_6 in Hydrate Cage	2269, 2300	1550	942	609
Neat Benzene-d_6	2251, 2279	1541	934	608
Benzene-d_6 in H_2O	------, 2288	1541	934	-----





上：C6D6 ハイドレート；　下：C6D6 水溶液　　上：C6H6 ハイドレート；　下：C6D6 ハイドレート

図 12. ベンゼンハイドレートの蛍光スペクトル（右）と蛍光励起スペクトル（左）

表 3. ベンゼンハイドレートおよび
ベンゼン水溶液の蛍光寿命

	Xe-Benzene Hydrate	Aqueous Solution
C_6H_6	7.0 +- 0.3 ns	3.8 +- 0.1 ns
C_6D_6	5.5 +- 0.4	4.3 +- 0.2

蛍光励起スペクトルは水溶液中のそれとよく似ている．蛍光寿命は水溶液中の寿命より長い．ハイドレートケージ内と水溶液中のベンゼンの蛍光寿命を表 3 に示す．この結果はベンゼンパイ電子系と水分子との水素結合性相互作用が減少したことを示していると考えられる．

実際，水中のベンゼンモノマーの蛍光寿命は，水素結合性相互作用のため，ヘキサンなどの無極性溶媒中と比べて遙かに短い寿命を与える．

7. メソ多孔対中の水のラマン分光

以上の議論は主としてベンゼンを調べることによってメソ多孔対中の水溶液の構造とダイナミクスについて考察したが，水のラマン分光からも情報が得られるかどうか試した．未だ始めたばかりで温度効果などの測定は進んでいないが，可能性がありそうなので，現状を簡単に報告する．

図 13 に種々の試料中の室温（22-23℃）の O-H 伸縮振動のラマンスペクトルを示す．一見して，僅かに形が異なっていることが判るが，2 つのピークの比を較べてみた．リファレンスとして，メソ多孔体_dry あるいはメソ多孔体_dry とベンゼンの C-H 伸縮振動を差し引くことを試みたがが，ベースラインの変動などで満足の行く結果になっていない系もある．多孔体中の水の場合は，多孔体の種類の違いによるピークの比は誤差以内であったが，ベンゼン水溶液とは違いが有るように見える．例えば，3400 cm^{-1} 付近と 3200 cm^{-1} 付近のピーク比は，ベンゼン水溶液，FSM_H_2O，FSM_BzH_2O で，それぞれ 1.17，1.28，1.37 であった．このような測定結果の解釈は理論科学研究者と共同して進める必要がある．

ここで述べた 2 つのピークは水素原子の交換を含む分子間の相互作用によるものであり，5%程度の重水を加えることで孤立した O-D 伸縮振動を調べることができる．信号強度が弱く未だ解析できていないが，詳しい測定を進める予定である．ベンゼンハイドレートのケージ構造は知られているため，ケージを構成している O-H，O-D 振動スペクトルは 1 つの基準となるため，既に測定した O-H 振動と共に，Xe－Benzene－5%D_2O+95%H_2O ハイドレートの O-D 伸縮振動のラマンスペクトルを測定する準備を進めている．

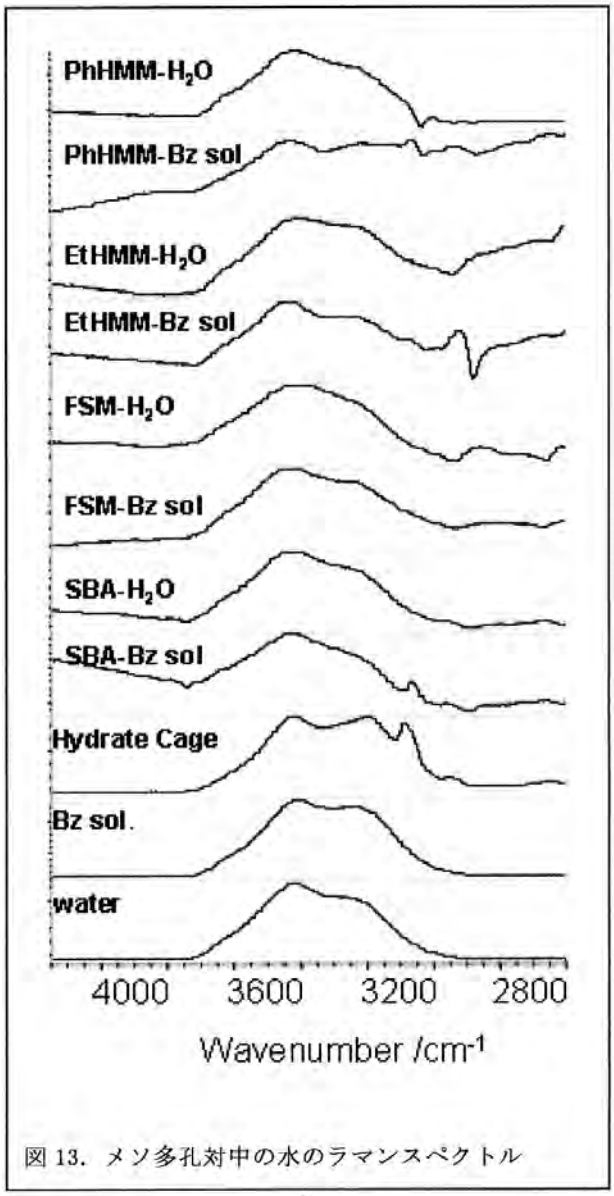


図 13. メソ多孔対中の水のラマンスペクトル

8. 実験装置

今年度中に改良或いは新しく設置した装置などと共にここで述べた測定系の概略を記す．

1) 温度可変装置：昨年製作した温度可変蛍光セルホルダー[16]はドライアイス温度までの測定しかできなかったが，77K まで冷やせる液体窒素クライオスタット（Oxford Inst.社 Optistat DN テイル部延長型）を新たに購入した．温度制御の安定性は+-0.1K である．主として蛍光スペクトル，蛍光寿命測定に使用している．また，ラマン分光測定では豊田中研の大型サンプル用顕微鏡冷却･加熱装置（ジャパンハイテック社 LTS-E350 型）が使えるようになり顕微ラマン測定が－100℃まで可能になった．

2) 時間相関光子計数システム：繰り返し周波数 80MHz の Ti: Sapphire レーザー発信器(800nm)のパルス出力を 4MHz 以下に分周するパルスピッカーが導入されたため，

400nm(SHG)および 267nm(THG)を光源とする 4MHz 励起用計測システムも整備した．これら 2 つの波長を励起光とする場合は，従来の 1kHz OPA 出力を光源とする測定に比べて測定時間が短縮できる．蛍光寿命解析ソフト(Becker & Hickl, SPC Image）を購入して，減衰曲線測定中に寿命解析が出来るようにした．さらに，粉末，溶液などさまざまな測定対象およびクライオスタットや石英デュワー中にセットした試料に対応するため，各種セルホルダーの製作と試料周りの光学系を改良して再現性の良い便利なものにした．また，遮光用の暗箱も改良して新しく作った．セルホルダーは蛍光計にも使える．

3）ラマン測定:ベンゼンハイドレートの測定は光ファイバーを用いて測定した．ファイバーおよび試料を固定して位置の微調ができるシステムを 50cm 光学ベンチを使用して作成した．これによって安定性と再現性が良くなった．メソ多孔体系の測定は顕微分光法で測定できるようになった．

4）メソ多孔体粉末試料の吸収スペクトルと蛍光量子収量：励起光側に分光器が取り付けられた積分球型光量計（浜松,C9920-02）を用いて測定した.吸収スペクトルは容器のみと容器に試料粉末を入れた場合の光量から計算したが,Ph-HMM のように蛍光を出す試料は蛍光収量分だけ吸収量が少なく測定される．

5）ハイドレート作成系：恒温冷水循環機（タイテック）系の他に，－20℃までの投げ込み冷却機(Yamato Neocool BD-11）と温度コントローラー(Taitec TU-100N),ステンレス断熱水槽を用いて安定度+-0.2K の低温恒温槽を作った．ハイドレート作成容器は 5ｍｍφ石英管の他に，テフロン製コネクター（オムニフィット）を使った 10ｍｍφ石英管容器も用意した．

９．おわりに

以上述べた研究は，多くの方々の協力を得て行われた．実験を進めるにあたって，装置の使用、改良、測定、試料の提供などでは（株）豊田中央研究所の多くの方々に支えていただいた．特に，メソ多孔体の提供や取り扱いではフロンティア研究部門稲垣研究グループの稲垣伸二リーダー（現，先端研究センター）をはじめグループの方々に助けていただいた．時間相関光子計数装置の測定では分析解析部の広瀬美治部長および山中健一氏（現，材料物性）に大変お世話になった．再生増幅器，OPA などレーザーシステムの運転と調整・整備は全て山中氏によるものである．ラマン分光測定は分析解析部有機分析の加藤雄一，須藤栄一両氏に協力していただいた．ラマンスペクトルの解析は全て加藤氏によるものである．ハイドレートや多孔体中の水に関する理論的な問題はフロンティア研究部門の倉本圭リーダーに助けて頂いている．また，試作開発部の松島悟室長をはじめ多くの方々にさまざまな実験部品の設計,製作,改良を加えていただいた．さらに，（財）豊田理化学研究所のテクニカルスタッフ，事務局の方々に支えていただいた．ここで述べた研究の一部は，科学研究費補助金「基盤研究 B」（課題番号：17350010）によって進められた．ここに記して心より感謝する．

引用文献

1. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1993** 680
2. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc., **121**, 9611-9614 (1999)
3. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, Nature, **416**, 304-307 (2002)
4. 岡田　正，豊田研究報告，**59**，9-18，2006.
5. 岡田　正，豊田研究報告，**58**，15-26，2005.
6. M. Nakahara, C. Wakai, N. Matsubayasi, J. Phys. Chem., **99**, 1377, 1995.
7. M. Nakahara, C. Wakai, Y. Yoshimoto, N. Matsubayasi, J. Phys. Chem., **100**, 1345, 1996.
8. J. A. Ripmeester, L. Ding, J. Phys. Chem., **100**, 439, 1996.
9. J. Ferguson, J. Chem. Phys. 43, 1965, 306, **44**, 1966, 2677.
10. E. A. Chandross, J. Ferguson, E. G. McRae, J. Chem. Phys. **45**, 1966, 3546.
11. E. A. Chandross, J. Ferguson, J. Chem. Phys. **45**, 1966, 3554.
12. N. Mataga, T. Okada, H. Oohari, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1966, 2563.
13. T. Okada, N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japn. **49**, 1976, 2190
14. J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, J. Phys. Chem. **94**, 1990, 8773.
15. A. Danesh, B. Tohidi, R. W. Burgass, A. C. Todd, Trans IChemE, **71A**, 1993, 457
16. 岡田　正，前田　明，分光研究，**56**，[2]，2007.

紫外光による湿潤空気から水滴の生成　II[§]

吉原 經太郎　高鳥 芳樹*　宮崎 洸治**　梶井 克純**

UV Light-induced Water Condensation from Wet Ambient Air, II

Keitaro YOSHIHARA, Yoshiki TAKATORI*, Koji MIYAZAKI**, and Yoshizumi KAJI**

We discovered a new method of water mist/droplet formation by irradiating deep UV-light on ambient wet air. A low-pressure Hg lamp and a pulsed ArF laser are found to induce the phenomena. The possible mechanism involving the photochemical dissociation of oxygen and ozone and consequent dark reactions is proposed. The final product of hydrogen peroxide and possibly intermediate peroxy radicals are considered as nucleus for water droplet formation. The intermediate HO_2 radical is detected by chemical amplification/ laser-induced fluorescence technique. Numerical simulations of the reactions involved are performed and experimental correlation between HO_2 radical and ozone concentrations is explained very well.

1.　はじめに

純水を徐冷すると０℃では氷にならず過冷却状態になる。そのまま温度を下げると約―39℃で氷結する。0℃以下の過冷却状態に何らかの刺激が加われば本来の状態である氷が生ずる。不純物を加えるとこれが氷結核として働き容易に氷結することはよく知られている。このことを積極的に研究したのはI. Langmuirで、第二次世界大戦直後の1946年頃である。[1)] 彼は上層空気は過冷却状態になっているが氷結核が不足しているため雨が生じにくいと考えた。即ち十分の核（雲核）を散布すれば人工降雨が実現できるはずである。

この考えの下に多くの物質の核としての能力が試され実用に供された。具体的に純安定状態を破る方法として、１）核となる固体微粒子を与えることと、２）人為的に急速に温度を変化させる（強制冷却する）こと、あるいは１）と２）を同時に行うことによって人工降雨の実験がなされた。現在でもこの方法が研究され、実践されている。

一方、全く別な現象として光照射によって気相分子から液相または固相を凝集させることが行われてきた。最も古いものは1869年のTyndallの実験に遡る。[2)] 気体の塩化水素と“Nitrite of butyl”をガラス管に入れて“Electric Light”を照射すると霧状のものが発生したという記述がある。その後この方面の研究はあまり盛んではなかった。しかし、1970年代になってレーザー光照射によってエアロゾル（大気中に存在する気相または固相の微粒子）ができることが見出された。Tamらは水素分子の存在下で気相のセシウムをレーザーで共鳴励起して、白色固体物質(CsHの高分子)を得た。この現象をレーザースノーと呼んだ。[3)] その後レーザー照射によって各種の分子でエアロゾル生成が観測された。[4,5)] NakashimaとYoshiharaはベンゼンの第一吸収帯を励起すると２光子過程によって液滴が生じることを見出した。[6)] この現象は反応容器に酸素を加えることによって著しく顕著になることから酸化反応を伴うラジカル重合によって高分子液滴が生じるものと推定した。これらの実験では固体あるいは液体もしくは高分子状態の生成物

2007年03月31日　受理
*　豊田中央研究所
**首都大学東京大学院、工学研究科、応用化学専攻
§　本論文をIIとし、引用文献 8)をIとする。

は光化学反応生成物であって、上述のような気相物質の相転移ではないことに注意しておきたい。

一昨年、湿潤空気の入った反応容器にArFレーザー光(発振波長 193.3 nm)を導くことによって、霧や氷粒が顕著に発生すること初めて見出した。[7] 反応容器の上部を氷点近傍にすると不規則なパターンをした霧が生じることを光散乱の実験で認めた。これはレーザー光照射後も続く。反応容器の上部をさらに冷却すると、粒状の物体による強い散乱が広い範囲に亘って観測される。さらに定常的な紫外光線（低圧水銀燈）を用いても上の現象が生じることを新たに発見し報告した。[8]

現象を記述する反応として次のプロセスを仮定した。初期反応は酸素の光吸収と光解離である。酸素原子と酸素分子が反応してオゾンが生成する。さらにオゾンが光吸収・解離して反応性の高い酸素原子 $O(^1D)$ が生じる。$O(^1D)$ は水分子と反応して OH ラジカルを作る。さらに中間体 HO_2 ラジカルを経て最終的に過酸化水素（H_2O_2）を生ずる。過酸化水素は吸湿性分子であるので水分子を集めることができると考えられる。本報告では最初に低圧水銀燈照射による水滴生成実験のその後の改良点について記述する。次にこの現象の発生機構についての仮説を検証するための反応中間体（オゾンと HO_2 ラジカル）の実測を述べる。反応シミュレーションによって上記機構を照明した。

2．実験

湿潤な空気を含む反応容器に低圧水銀灯を照射すると、霧が発生することを見出した。これら粒子の生成過程やダイナミックスを可視レーザーの光散乱で観測し、これをデジタルカメラの動画モードで記録した。

2.1 反応容器

一つの反応容器を対流型と拡散型の２種類の用い方をした。これらは基本的に昨年報告したものと同一である。大きな改良点として積極的に湿潤空気を反応容器に供給するシステム(湿潤空気供給システム)(後述、2.1.3)を加えた。また反応容器内の温度勾配を出来るだけ減らすことを試みたことである。

2.1.1 対流型反応容器。 石英円筒容器(直径 150 mm、高さ 150 mm）の上部に底の平らな鍋状金属容器（上皿）を設置し、下に水盤を設置する(すでに報告したものと同一)。[8] 石英筒の一部は切り取って、その代わり無水合成の石英窓を接着した。この窓による184.9nm光の透過度は約62%である。対流型は上部を冷たい環境に置き、下部に常温付近にするものである。この場合空気の対流が起こり下から上へ水分と熱が多量に供給される。水盤の温度は実験によって20 ー 28℃とした。

2.1.2 拡散型反応容器。 上部を暖かくして水を供給し、下部を冷たくした。[8] この場合は対流が起こりにくく、比較的安定した霧や氷粒の生成が期待できる。上部に水を含んだ厚手のフェルト布数枚を重ね、これに注射針を数本差し込んで水を供給した。水の供給量は医用点滴壜を用いて制御した。またフェルト布の上部にヒーターを置いてこれを暖め、水分が蒸発しやすいようにした。下部にはドライアイスを置いた。

2.1.3 湿潤空気の外部供給。 一部の実験では外部から反応容器へ積極的に湿潤空気を供給する装置を取り付けた。[9] 湿潤空気供給装置は水に浸したアクリル繊維をステンレスの筒内（内径 50mm、長さ 240mm）に密閉・挿入し、この筒の一方から空気を供給した。ステンレス筒はリボンヒーターで穏やかに加熱した。出口近傍の相対湿度は通常100%であった。Fig. 1にこの装置を備えた反応容器全体の写真を示す。HO_2 ラジカルの検出には４L/min の流量が必要である。本装置はこの条件を満たし、これによってより広い温度と湿度の条件で水滴を生成させることに成功した。本報告の図の内Fig. 3のみが本湿潤空気供給装置を装着したもので、他は積極的には水蒸気を供給していない。反応の材料は水を含んだ空気である。研究室の空気と純水を用いた。研究室の空気に存在する可能性のある微量のSOx,NOx,や塵などの影響はないことは昨年度確認した。[8]

2.2 光励起

光励起には主として 7W の低圧水銀燈(エイダイ物産LHGU-150（全出力７W）)を用いた。低圧水銀燈はいくつかの共鳴線を発する定常光源である。光化学反応に特に重要なのは 184.9 nm と 253.7 nm の発光である。この発光部は240 mm のU字管状（内径４mm）になっている。共鳴線の強度は波長によって異なり 184.5 nm の光強度は全光量の約4.3%、254.7 nm の光強度は約77%である。点灯して光が最大の強度になるのに数十秒を要した。HO_2 ラジカル検出を行った実験では水銀燈の全出力を用いると強すぎるので、

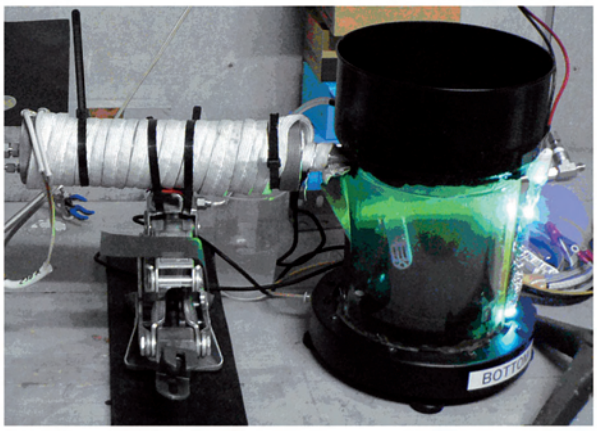


Fig. 1, 加湿器を加えた場合の実験装置。左、加湿器（リボンヒーター付）; 右、反応容器。右端に水銀燈が点灯している。反応容器内に霧による散乱光が見られる。

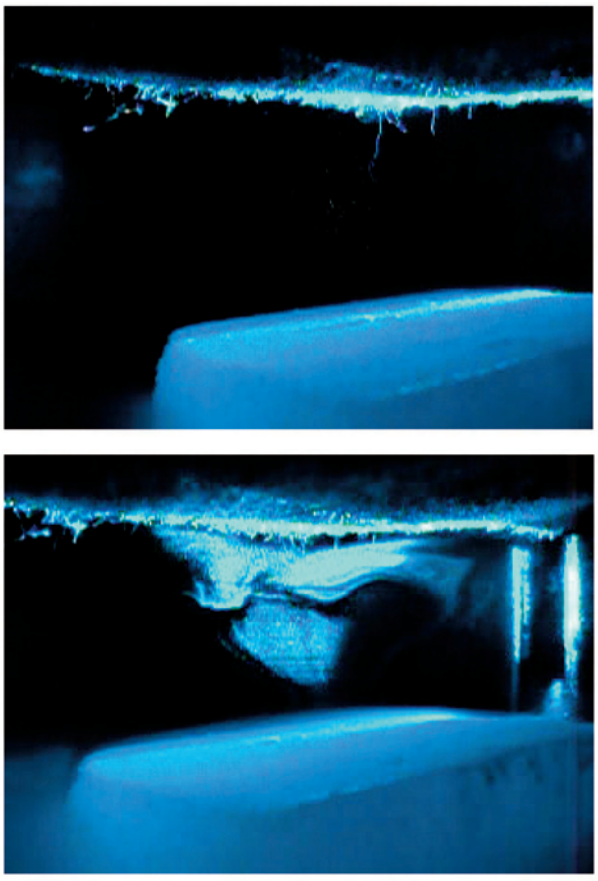


Fig. 2, 水銀燈照射による水滴生成。Fig. 2a（上），光照射前（上部散乱体は水を含んだフェルト布、下部はドライアイス）。低圧水銀燈は 7W。Fig. 2b（下），水銀燈 2 分照射後の散乱。中央部の不規則な散乱体が水滴・霧。フェルト布下部約 1cm で 22℃, ドライアイス上部約 1cm の温度は 3℃。散乱観測用光源はアルゴンイオンレーザー（488 nm）。



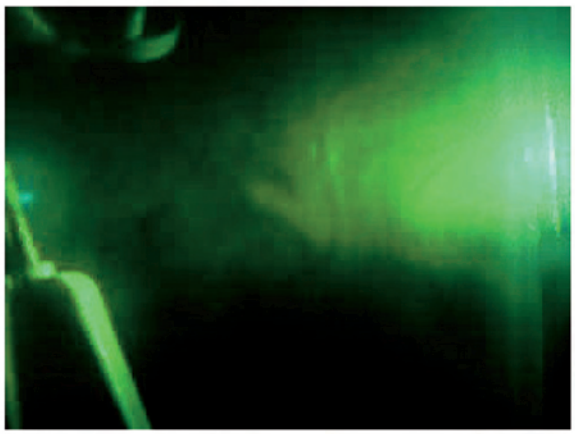


Fig. 3, 加湿器で水分を供給した場合の霧発生。Fig. 3a（上）は水銀燈照射直後（シャッターを開いた瞬間）。右、水銀燈光源（0.03W）と散乱光源のレーザーポインターが石英窓で一部散乱している。左、温湿度計。Fig. 3b（下），シャッターを開いて約 4 秒後の霧による散乱。温度 16℃、湿度 96%。観測用光源はレーザーポインター（緑色）。

ランプの大部分をアルミフォイルで覆い約 0.03W 程度の出力で霧の発生実験を行った。前報告で 5W のランプでも実験は可能と記述したが、実験条件を整備すればこれよりはるかに小さな光強度で水滴を発生できることが今回の実験で新たに判明した。

2.3　光散乱観測と記録

2.3.1　光源、光学系。　光照射によるエアロゾルの発生は目視することが出来る。しかし鮮明に記録するにはレーザーによる Mie 散乱を観測するのが優れている。主として講演用のレーザーポインター（緑色、＜5 mW）を用いた。また、アルゴンイオンレーザー（青色 488 nm, 約 100mW）

も用いた。光学系はシリンドリカルレンズでレーザー光を2 次元のシート状に広げて反応容器に導入した。厚さ数ミリ高さ約 50 mm のシート状の光ビームを作った。実際に発生するエアロゾルは 3 次元的であるので、全体の一部を帯状平面に切り取って観測していることになる。

2.3.2 光散乱の動的記録。 光散乱はデジタルカメラパナソニック DMC-FZ5 を用い、動画モードで記録した。多くの場合レーザー光の直角方向で観測したが、十分の感度で記録することが出来た。1 秒間３０コマで記録するため記録容量が大きくなるので、通常数分間以内の記録にとどめた。実際の現象は光照射停止後も長時間継続する。光散乱は励起レーザーに対して平行に導入し、観測は垂直方向で行った。散乱光が弱い場合には斜め前方散乱で記録した。

2.3.3 温度と湿度の測定。 佐藤計測器 PC-5100 温湿度計と通常の水銀温度計を用いた。

2.4 反応中間体の観測

2.4.1 オゾン。 オゾンの観測は紫外部の光吸収の測定によって行った（Dylec オゾン検出器(Model 1150)）。

2.4.2 HO_2ラジカルの検出と定量。 首都大学東京工学部梶井研において大気中の観測用に最近開発された装置を用いた。これは化学増幅とレーザー誘起蛍光法を組み合わせた新手法である。[10] 化学増幅の原理を略記する。測定したい HO_2 ラジカルに大量の NO ガスを混合すると HO ラジカルと NO_2 が生成する(NO + HO_2 → NO_2 + OH)。この系に CO ガスを混在させておくことによって OH は HO_2 に再生され(OH + CO + O_2 → HO_2 + CO_2)、再び CO と反応する。この連鎖反応が何回も回ることによって HO_2 ラジカルが増幅された NO_2 に変換される。NO_2 の濃度をレーザー誘起蛍光法によって高感度に測定する。この連鎖長は水濃度の上昇と共に徐々に減少し 80%で 0.37 となってほぼ一定値に到達する。[10] 本研究では水蒸気圧が 75-100%であるので全体的に 0.37 の値を用いてラジカル濃度の補正を行った。本法は気体を流しながら行われる。湿潤空気を 4 L/min で供給した。測定は室温で霧が生じない条件で行ったが、低温にして霧が生じている条件 *in situ* でも行った（結果は示していない)。光強度を変化させながら生じるオゾン濃度と HO_2 ラジカル濃度の相関を調べた。

３． 実験結果

3.1 霧・水滴もしくは氷粒の生成

湿潤空気を ArF レーザーまたは低圧水銀燈によって照射すると霧・水滴もしくは氷粒が生成することを昨年本報告で記述した。[8] パルスレーザー励起の反応の要点のみを記述する。パルスあたり約 200mJ の ArF レーザー（193.7nm）で対流型反応容器中の湿潤空気を励起する。1）上皿に水・氷を入れた場合細かい霧が間歇的に生ずる。レーザーを数 Hz,数秒照射後、霧の発生は１０分以上続いた。この実験の場合反応容器底面に置いた水盤の温度は 20-24℃である。霧は天井の冷たい場所から発生し、発生する時間も形も不規則である。２）上皿にドライアイス・エタノールを入れた場合、現象は一変して粒子は反応容器内で全面的かつ継続的に大量発生し、これらは激しい動きを示す。この場合上皿の底は霜で覆われている。粒子とその軌跡が観測される。まとめると、上皿に氷・水を入れた場合（比較的温度が高い場合）の散乱光は間歇的に見られる。パターンの表面はなめらかであって散乱体が細かいことを意味している。一方、上皿にドライアイス・エタノールを入れた場合（温度が低い場合）の散乱光のパターンにははっきりとした粒子とその軌跡が観測された。当然のことではあるが、零度前後の温度変化は散乱物体生成に与える影響が大きい。

低圧水銀燈照射によっても霧ないしは粒子が発生する。実験結果の一例を Fig. 2 に示した。反応容器として拡散型反応容器を用い上部に水を含んだフェルト布を配置し、さらにこれを上からヒーターで暖かい程度に熱して水分の蒸発を促進した。下部にドライアイスの塊を置いた。このような条件で 7W の水銀燈で１－２分照射すると約 0.3 mm 程度の大きな水滴を発生させることが出来た。Fig. 2a は光照射前で Fig. 2b は照射２分後のものである。この空間で不規則なパターンではあるが全体的に水滴が生じた。この実験の場合の温度はかなり高く、フェルト布の下 1cm の場所で約 22℃、ドライアイス 1cm の場所の温度は 3℃程度であった。このことはこれまでの常識から考えて驚くほど高い温度で水滴が発生したことになる。

3.2 湿潤空気を外部から供給する場合の水滴生成

湿潤空気供給装置を用いて外部から水蒸気を供給すると水滴の生成効率は劇的に上昇する。Fig. 3a は光照射前の写真であり、Fig.3b は照射開始から約 4 秒後の写真である。光照射後ほぼ瞬時に大量に霧が発生していることが分かる。この実験の場合水蒸気流入速度は 4L/min、上部と下部の皿には氷を入れて、反応容器全体を冷やすようにしている。

上部の皿には実験中氷を追加するが、下部の皿の氷は実験中に解けてしまうので 0℃より上昇する。上記実験では反応容器の上から約５cm の場所で温度は 15ー18℃であり、相対湿度はほぼ 100%であった。この実験では水銀燈の発光部分の大部分をアルミフォイルで覆って光強度を約 0.03W 程度にした。環境条件を整えることで如何に効率的な反応が起こるかを示す実験例である。ほぼ同一の条件で HO_2 ラジカル測定を行った。

3.3　HO_2 ラジカルの検出

2.4.2 で述べた高感度 HO_2 ラジカル検出装置を用いて HO_2 ラジカルの検出を行った。Fig. 4 に光照射によって同時生成するオゾンの濃度と HO_2 ラジカルの濃度の相関図を示す。

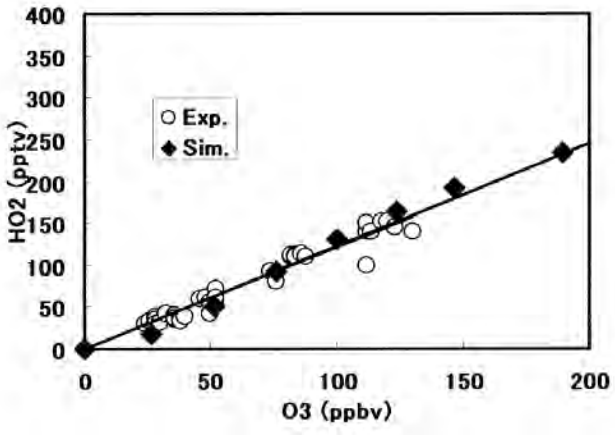


Fig. 4, ＨＯ$_2$ラジカルとオゾンの濃度の相関。○は実験値、◆はシミュレーションによる値。直線は平均値（実験値の平均値直線とシミュレーションによる直線は一致）。

具体的には低圧水銀燈の電圧を段階的に変化させて、光強度を変化させる。発生するオゾンの濃度を測定すると同時に HO_2 ラジカルの濃度を測定した。本実験の場合の反応容器中の温度は 23ー32 度、相対湿度は 90ー98%であった。水銀燈の出力は約 0.03W である。この実験から分かることはオゾンの生成量 ppb に対して HO_2 ラジカルの濃度は ppt であり、後者は前者に対してほぼ 3 桁である。後に示す反応のシミュレーションではほとんどの条件でこの比は 3 桁程度となっている。Fig. 4 には反応シミュレーションの結果も同時に示してある。

4．　実験結果の考察

4.1　反応機構

本現象の機構として、酸素分子の光による解離反応を初期過程とする次の一連の反応を提案する。最終生成物は過酸化水素（H_2O_2）である。これが水を凝集する核となるというのが、この全体的なメカニズムである。後述のシミュレーションではさらに数多くの反応を導入している。反応は出力の低い定常ランプでも現象を誘起できることから、反応初期過程は１光子過程と考えるのが妥当である。[8)]

初期反応は酸素の光吸収と光解離である。[11,12)]

$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^*$　　R－１

$O_2^* \rightarrow 2O(^3P)$　　R－２

次にオゾンが生成する。

$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$　　R－３

さらにオゾンが光吸収して励起され、これが解離して反応性の高い酸素原子 $O(^1D)$ が生じる。[11,12)]

$O_3 + h\nu \rightarrow O_3^*$　　R－４

$O_3^* \rightarrow O(^1D) + O_2$　　R－5

$O + O_2 \rightarrow 2O_2$　　R－6

$O(^1D)$ は約 10%の効率で水分子と反応して OH ラジカルを作る。

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$　　R－7

さらに次の２つの反応によって、最終的に過酸化水素（H_2O_2）が生じる。

$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$　　R－8

$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$　　R－9

過酸化水素は吸湿性分子であるので水分子を回りに集めることができると考えられる。反応中間体である peroxy radical も水と錯体を作ることが知られているので水滴の核となる可能性がある。[8)]

4.2　酸素分子とオゾン分子の光反応

本実験で用いた励起波長、低圧水銀燈の 184.9nm と ArF レーザーの 193.3 nm の光で励起酸素はほぼ 100%の収率で酸素原子に分解される。いずれの場合も酸素原子は直ちに酸素分子と反応してオゾンを生じる。

4.2.1　水銀燈による反応。　低圧水銀燈は定常光であるので化学反応も定常状態を保って進行するものと考えられる。成層圏でのオゾン生成モデルとして Chapman

Mechanism がある。低圧水銀燈の２つの共鳴線の性質とそれぞれの役割を考える。即ち共鳴線 184.5 nm の光強度は全光量の数パーセント以下と弱いが、初期過程の酸素分子の解離を行う。254.7 nm の光強度は全体のほぼ８割であり、しかもオゾンの吸収スペクトル強度最大の位置にほぼ一致している。これが専らオゾンの光解離をおこなう。184.5 nm の光量(フォトンフラックス)は 7W のランプで約４x10^{16}、253.7 nm の光量は約 9 x 10^{17} [photon cm^{-2} s^{-1}]となる。Chapman Mechanism をそのまま適用すると最終的に[H_2O_2] = 1.5 x 10^{15} [molecules cm^{-3}]となる。[8] この推定濃度は１秒照射の値であり、100 秒照射で 10^{17} [molecules cm^{-3}]、1000 秒（約 20 分）照射で 10^{18}[molecules cm^{-3}]という高い濃度になった。これを対流圏上部（地表から 1km）の値 10^{9}[molecules cm^{-3}][11] と比較すると、光照射によって得られる濃度は自然条件の濃度より極めて高くなることが分る。

4.2.2 ArF レーザー励起による反応。 オゾンは 193.3nm の光に対して、酸素と比較して２桁強い吸収断面積を持っている。ここから反応が起こる。前報でボックスモデルに基づいて各中間体および最終生成物の濃度を推定した。[8] これによると ArF レーザー励起では実験条件でレーザー照射 2 秒後に[H_2O_2] = 0.8 x 10^{12}[molecules cm^{-3}]となる。レーザーで繰り返し励起し反応を起こさせているので、これによる蓄積効果も考慮すると、50 発のレーザー光を照射した場合、過酸化水素の収量は[H_2O_2]= 1.0 x 10^{15} [molecules cm^{-3}] となった。これは上記の水銀燈照射１秒で得られる過酸化水素生成量とほぼ同等である。

５． 素反応数値反応シミュレーション

5.1 反応モデルと速度定数

上記では Chapman Model に基づいた定常状態法で生成物の濃度を概略推定した。この節では気相反応で生じる反応中間体の挙動を調べるために，素反応群モデルを用いた反応シミュレーションを実施した．反応メカニズムとして大気光化学モデルの１つである Carbon Bond Mechanism IV(化学種、120 種、反応式、252 種を含む）をもとに、NASA データベース[13] より、空気・水系に必要な反応を追加し用いた。[14] 計算に用いた全ての反応を Table １に示した。光反応を Table 2、錯体形成反応を Table 3 に、また標準初期条件を Table ４に掲げた。

5.2 HO_2ラジカルと水の錯体

従来から 2 個のHO_2ラジカルの自己反応で過酸化水素が出来る反応（Ｒ－９）は水の共存によって促進されると考えられている。つまり次の反応で水とHO_2は平衡関係にあり、HO_2-H_2O の錯体が形成されてさらに反応が進行する。[15] これによって見かけのＲ－９の反応速度は速くなることになる。平衡定数は文献値を用いた。[15]

HO2 + H2O ⇄ HO2 - H2O R-10

HO2 + HO2 - H2O ⇒ products R-11

HO2 - H2O + HO2 - H2O ⇒ products R-12

今回のモデルでは，液滴生成に伴う気相物質の消滅は考慮しなかった．

5.3 計算方法

素反応数値計算には米国 Sandia National Laboratory で開発された CHEMKIN II パッケージを用い，気相反応シミュレーションを行った．温度，圧力は時間および空間的に一定の条件，化学種濃度および光強度は空間的に均一の条件のもとで計算を行った。各化学種濃度の時間変化を，以下の速度方程式で表される連立微分方程式を数値的に解くことにより求めた．

$$\frac{dY_i}{dt}=\frac{W_i}{\rho_G}\omega_i \quad (i=1-K)$$

Y_i ： i 番目の化学種の質量分率

W_i ： i 番目の化学種の分子量

ρ_G ： 気体密度

ω_i ： i 番目の化学種のモル生成率

K ： 総化学種数

光反応の速度方程式は，以下のように取り扱った．CW 励起では，

$$\frac{dY_i}{dt}=I\sigma\phi[M]$$

I ： photon flux

ϕ ： 反応量子収率

σ ： 吸収断面積

$[M]$ ： 励起分子濃度

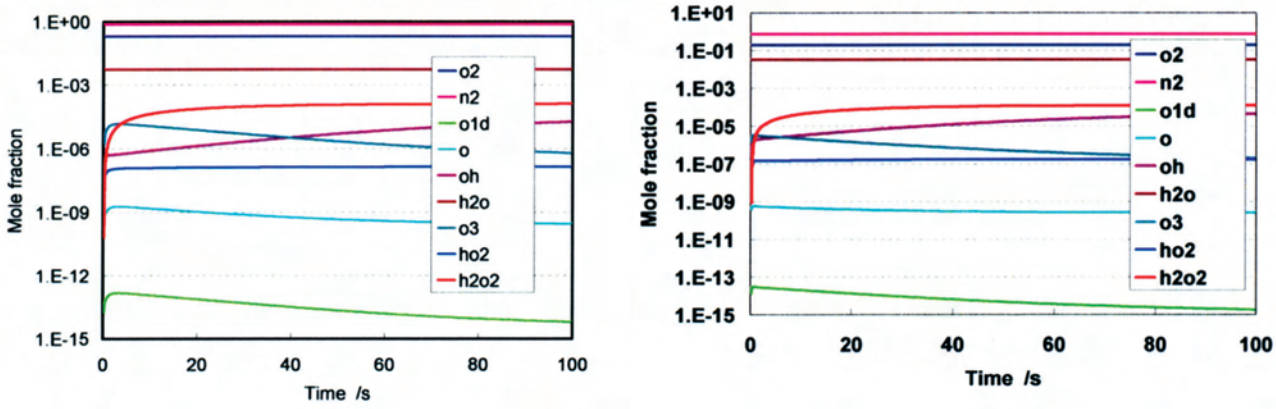


Fig. 5、 単純化したモデルに基づく反応のシミュレーション　Fig 5a（左）, 273K, Fig.5b（右）, 300K。

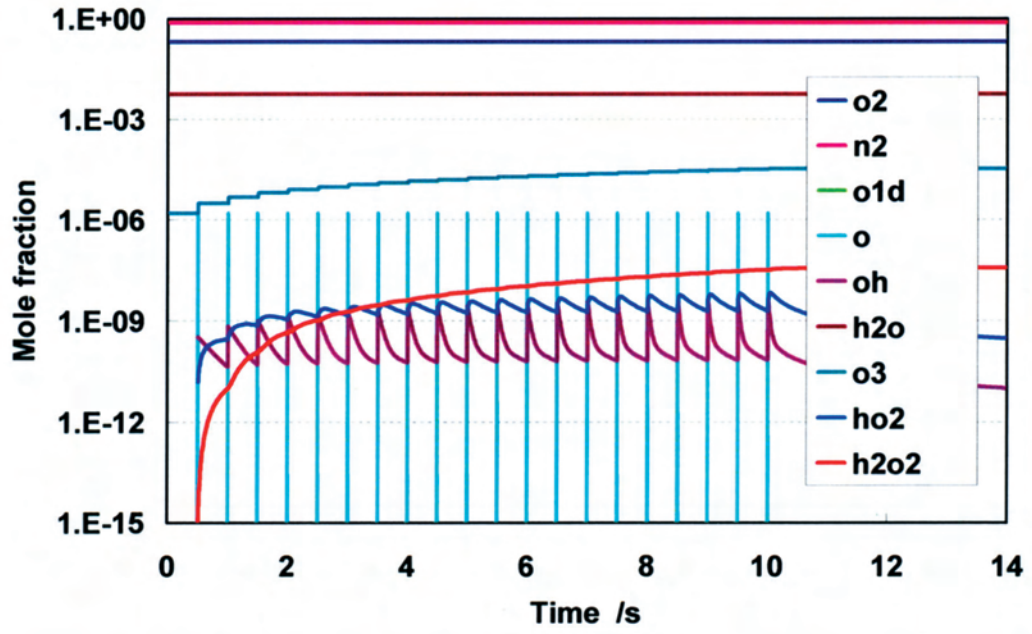


Fig. 6, パルス励起による反応のシミュレーション。ArF レーザーの波長 193nm で出力 1J の場合。

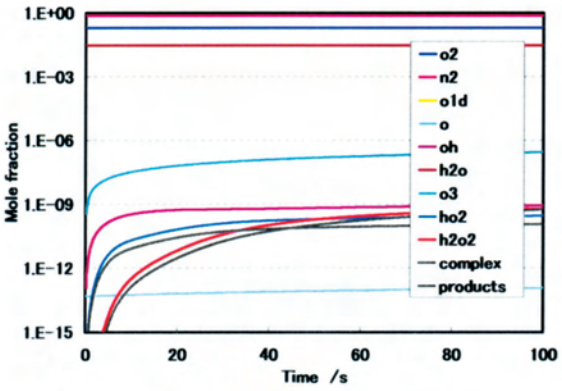


Fig. 7, 全ての反応を考慮に入れたシミュレーション。

パルス励起では，光照射は瞬時に起きるとし

$$\Delta[Y_i] = I_{Laser}\sigma\phi[M]$$

I_{Laser} ： レーザー光の photon flux

$[M]$ ： 励起分子濃度

で表される生成物の濃度変化が起きるとして取り扱った。光反応における各分子の関連する光波長での吸収断面積、反応量子収率を Table 3 に掲げた。

5.4 各反応中間体と生成物の動的挙動

ここに反応シミュレーションの結果を示す。計算経過として始めは反応全体を概観するために、Chapman Mechanism のみを考慮に入れて、Table 1 の 36 行目までの反応を含めた。後述の具体的なHO_2ラジカル検出の実験と比較する場合にはラジカル消滅の諸過程を含めた Table 1 の全反応を用いた。これから述べる結果は前半の単純化されたモデルに基づいている。

5.4.1 過酸化水素。 CW 励起では最初にある一定の増加をした後，ほぼ定常状態になる。生成はかなり高効率である。ラジカル消滅の諸過程を含めると（Table 1 の 36 行目以降)、生成量は減少する。

5.4.2 O(^{3}P)，O(^{1}D)。 生成量は極めて少ない。 CW 励起では,最初に生成して光照射中でも直ちに減少に転じる。パルス応答は極めて速い。反応が早いことを意味している。

5.4.3 オゾン。 CW 励起では最初に生成して，光照射中でも直ちに一定量生成し，その後ゆっくりと減少に転じる。O(^{1}D)の挙動に類似している。反応進行により消費されていることを示している。しかし、他の反応中間体に比較して大量に生成するので，後続反応で少量消費されてもほとんど観測にかからない。パルス励起では応答は段階的増加. O(^{1}D)と水との反応は速い。

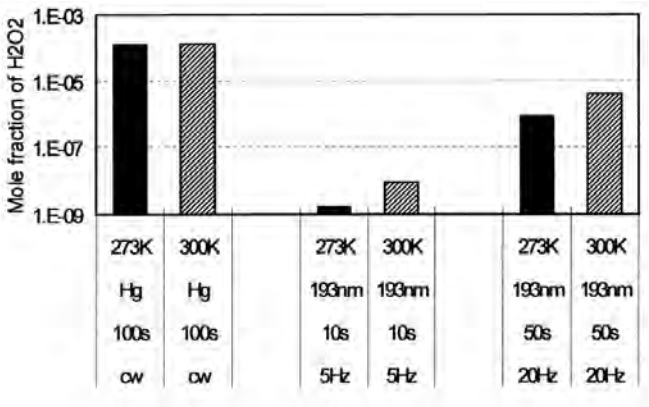
5.4.4 OH ラジカル。 CW 励起では照射開始直後に一定量生成し，その後もゆっくりと増加する。オゾンの減少速度と一致する。パルス励起では興味深い特徴的な応答をする。減衰ははじめ指数関数的でゆっくりであるが，その後顕著に速くなる。その原因として生成するオゾンとの反応（R－8）が挙げられる。

5.4.5 HO_2ラジカル。 CW 励起では，照射開始後直ちに一定量生成し，その後定常状態になる。パルス励起では最初はゆっくりとした rise のみであるが数発のパルス照射後は生成と減衰が同時に見られる.

5.4.6 N_2, O_2, H_2O。 これらは大量に存在するので、反応が進行してもほぼ一定で、濃度にほとんど変化が見られない。

5.5 その他の特徴

5.5.1 反応の温度依存性。 過酸化水素生成量の温度依存性。300K の方が生成量が多い。これは単純に飽和水蒸気量が多いためと考えられる。水銀灯照射ではほぼ定常に達しているため，顕著な差はない。



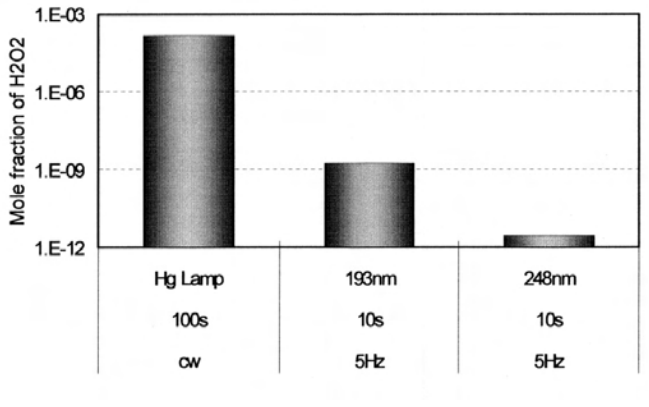


Fig. 8, Fig. 8a（上）, **励起方法の違いによる最終生成物過酸化水素の生成量（シミュレーション)。**Fig. 8b（下）, **KrF レーザー励起との比較。**

Table 1, シミュレーションに用いた反応

• o2+HV => o+o	• oh+hono => no2+h2o
• no2+HV => no+o	• hono+hono => no+no2+h2o
• o+o2 => o3	• oh+no2 => hno3
• o3+no => no2	• oh+hno3 => no3+h2o
• o+no2 => no	• ho2+no => oh+no2
• o+no2 => no3	• ho2+no2 => PNA
• o+no => no2	• PNA => ho2+no2
• o3+no2 => no3	• oh+PNA => no2+h2o
• o3+HV => o	• ho2+ho2 => h2o2+o2
• o3+HV => o1d	• h2o2+HV => oh+oh
• o1d => o	•
• o1d+h2o => oh+oh	• oh+co => ho2+co2
• o3+oh => ho2+o2	• o+o3 => o2+o2
• o3+ho2 => oh	• o1d +o2 => o+o2
• no3+HV => no2+o	• o1d+o3 => o2+o2
• no3+HV => no	• o1d+o3 => o2+o+o
• no3+no => no2+no2	• o+oh => o2+h
• no3+no2 => no+no2	• o+ho2 => oh+o2
• no3+no2 => n2o5	• oh+oh => h2o+o
• n2o5+h2o => hno3+hno3	• oh+oh+m => h2o2+m
• n2o5 => no3+no2	• oh+ho2 => h2o+o2
• no+no => no2+no2	• oh+h2o2 => h2o+ho2
• no+no2+h2o => hono+hono	• ho2+o3 => oh+o2+o2
• oh+no => hono	• h+o3 => oh+o2
• hono+HV => oh+no	• ho2+HV => oh+o1d

Table 2 光反応メカニズム

Reaction	吸収断面積 σ [cm-1] 185	193	254nm	反応量子収率 ϕ
o2 + HV => o3p+o3p	1.2e-21	4.0e-22	0.0	1.0
o3 + HV => o3p	1.0e-18	2.0e-19	1.0e-17	0.1
o3 + HV => o1d	1.0e-18	2.0e-19	1.0e-17	0.9
ho2 + HV => oh + o	3.0e-18	4.0e-18	3.0e-19	1.0
h2o2 + HV => oh+oh	7.0e-19	6.0e-19	7.0e-20	1.0

Table 3 錯体形成反応tメカニズム

Reaction	
ho2 + h2o ⇔ ho2-h2o	K = 3.13e+5 cm3/mol
ho2 + ho2-h2o => products	k = 9.03e+12 cm3/mol･sec
ho2-h2o + ho2-h2o => products	negligible

Table 4 計算初期条件

Pressure	1atm	1atm
Temperature	300K	273K
Humidity	100%	100%
Initial components	[mol/m^3]	
N_2	31.7	34.8
O_2	8.5	9.4
H_2O	1.43	0.26

5.5.2 励起方法による変化。 過酸化水素生成量を光源によって比較すると、低圧水銀灯 ＞ ArF(193nm) ＞ KrF(248nm)の順となる。これは、おおむね、照射光量と酸素、オゾンの吸収断面積の積に依存すると考えられる。

6. まとめ

昨年に引き続いて、紫外光照射による水滴生成を研究した。用いている小型反応容器に十分水蒸気を供給すれば条件によって、驚くほど少ない光量、例えば 0.1W 以下でも容器一杯の霧が発生することを観測した。また高い温度で、例えば 20℃以上で水滴の発生を実測した。これまで人工降雨の実験などでは-5℃から-15℃の過飽和条件で核となる物質を散布することが水滴ないしは氷粒生成に必要な条件として推奨されていることと比較すると高い温度と言える。ただ水滴の生成については条件が一定しない面があるのでさらに研究を行う必要がある。

反応機構を調べるため反応中間体ラジカルHO_2の検出を行った。この前段階の中間体であるオゾンを同時測定してその生成量の相関を調べた。低圧水銀燈約 0.03W の条件で前者の生成量は ppt レベルであり、後者は ppb レベルであった。その差は 1000 倍で直線的な相関であった。同様な実験条件を考慮して Table 1 の全ての反応を入れたシミュレーションを行った。その結果両者はほぼ完璧に一致した。仮定した反応メカニズムが反応容器内で起こっていることを証明するものである。また、パルス励起反応のシミュレーションでは各中間体がそれぞれ独自のダイナミックスを示し、中間体の反応過程をつぶさに見ることができた。

謝辞 湿潤空気供給装置については豊田中央研究所の伊藤宏博士にお教えいただいた。各種実験に関して豊田理化学研究所のテクニカルスタッフ石黒睦雄氏、水田均氏、森孝彦氏、鈴木泰彦氏に助けていただいた。反応中間体測定関しては首都大学東京の加藤俊吾準教授にお世話になった。反応容器の設計と製作には豊田中央研究所設計課成田寛之氏に依頼した。京都大学大学院川崎昌博教授および分子科学研究所森田助教授には研究内容について種々の討論をしてていただいた。記して感謝の意を表したい。

引用文献

1) I. Langmuir, *Proc. Am. Phil. Soc*., **92,** 1948, 167, *Science,* **112** , 1950, 35, *Science*, **112**, 1950, 456, *Trans. NY Acad. Sci.,* **14,** 1951, 40.

2) J. Tyndall, *Phil. Mag.*, **37**, 1869, 384.

3) A. Tam, G. Moe, W. Happer, *Phys. Rev. Lett.,* **35**, 1975, 1630.

4) K. Iwamoto, N. Presser, J. Ross, *J. Chem. Phys*., **68**, 1978, 663.

5) K. Ernst, J. Hoffman, *J. Chem. Phys. Lett.*, **68**, 1979, 40.

6) N. Nakashima, K. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **55,** 1982, 2783.

7) K. Yoshihara, *Chem. Lett.*, **34** , 2005, 1370.

8) 吉原經太郎、梶井克純、豊田研究報告、**59,** 2006, 19.

9) H. Ito, T. Sugiura, H. Nagai, A. Murase, S. Kodama, Y. Inoue, A. Yamamoto, K. Hayakawa, *Chromatography*, **28,** 2007, 25.

10) Y. Sadanaga, J. Matsumoto, K. Sakurai, R. Isozaki, S. Kato, T. Nomaguchi, H. Bandow, Y. Kajii, *Rev. Sci. Instr.*, **75**, 2004, 864.

11) H. Okabe, *"Photochemistry of Small Molecules",* John Wiley & Sons, New York (1978).

12) D. J. Jacob, *"Introduction to Atmospheric Chemistry*", Princeton University Press, Princeton, NJ (1999).

13) NASA, Jet Propulsion Laboratory, *"Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling"* 1992 and 2003 version, California Institute of Technology, Pasadena, CA.

14) M. W. Gery, G. Z. Whitten, J. P. Killus, M. C. Dodge, *J. Geophys. Res.,* **94,** 1989, 12925.

15) N. Kanno, K. Tonokura, A. Tezaki, M. Koshi, *J. Phys. Chem. A,* **109**, 2005, 3153.

マグネシウム系ナノ構造合金における水素の存在状態と放出機構

田 中 一 英

Hydride Stability and Hydrogen Desorption Mechanism in Magnesium-Based Nanostructured Alloys

Kazuhide TANAKA

Melt-spun and crystallized Mg-Ni and Mg-Ni-La alloys composed of nano-sized Mg and Mg_2Ni grains can readily absorb ~5wt.% hydrogen at temperatures as low as 100℃ and entirely desorb it at 200℃. This excellent hydrogen storage characteristic, which is exclusively caused by the nanostructure formation in these alloys, is preserved far beyond ten hydrogenation-dehydrogenation cycles. This means that the nanostructure is stable to the H-D cycle, and this is really confirmed by direct observation. The enhanced desorption kinetics is caused by rapid release of hydrogen from nano-sized MgH_2 and Mg_2NiH_4 hydrides and subsequent quick diffusion along nano-grain boundaries toward the alloy surfaces. The structure of nanoboundaries and thermodynamic properties of hydrogen dissolved therein are studied in detail by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and thermal desorption spectroscopy (TDS), respectively.

1. 緒言

現在, 石油や天然ガスなどのエネルギー資源の節約と, その燃焼排ガスによる地球環境の悪化を抑制するために, クリーンエネルギー源としての水素の利用が希求されている。水素は製造，貯蔵，運搬が比較的容易で，且つその化学的，熱的，電気的，機械的エネルギーへの変換も容易であるために，その利用技術の開拓と向上が社会的に強く求められている [1]。しかし，現時点では効率や性能，経費等で石油に代替できる技術水準には達していない。たとえば，水素燃料電池自動車では高密度の水素貯蔵と高効率発電が求められるが，両者ともに今後革新的な技術開発が必要になっている。とりわけ高容量の水素貯蔵材料の開発は，燃料電池車を実現するためには不可欠の要件である。

現在，高容量水素貯蔵材料の探索は主に 2 系列の物質群について進められている。第 1 は Mg や Mg 基合金をベースにした金属系材料であり，第 2 は Li, Na, Mg, Al 等を主成分とする錯体系化合物である。いずれも約 5wt% 以上の水素放出能が目標になっている。著者らは Mg 基合金について研究し，組成と構造を制御することによって従来の Mg 系合金を超える高容量，高反応速度をもつ合金の開発に成功した [2]。一般に Mg 系合金は水素吸蔵量は高い（純 Mg では 7.6wt%）ものの, 反応速度が遅く，吸蔵･放出に約 350℃以上の高温が必要である。しかし，Ni と希土類（La, Nd など）を適量合金化し，液体超急冷法でアモルファス化した後，結晶化させて組織をナノ構造化した Mg 基合金では，水素吸蔵特性が著しく改善されることを見出した。すなわち，この合金は約 5wt%の水素吸蔵能をもち，約 100℃以上の温度でその全量を吸蔵し，また約 200℃以上の温度でその全量を放出可能である。これら特性改善の原因を明らかにし，本合金における水素の吸蔵放出機構を解明することは，今後 Mg 系合金の材料開発を進める上で極めて有益であると考えられる。

本研究の目的は，①ナノ構造化した Mg 基合金の実際の構造を高分解能透過電顕(HRTEM)観察で詳細に調べ, 合金中での水素の存在状態について考察すること，②水素熱放出スペクトル(TDS)を測定し，それを解析することによって放出過程における水素の動的挙動を明らかにし，放出の機構を解明することである。

2. 実験方法

測定に用いた試料は Mg-10at%Ni 合金（MgNi と略記）及び Mg-10at%Ni-5at%La 合金（MgNiLa と略記）で，試料作製法については前報 [2]で詳述した。これらの合金は鉄製坩堝を用いてアルゴン雰囲気中で溶解鋳造したもので

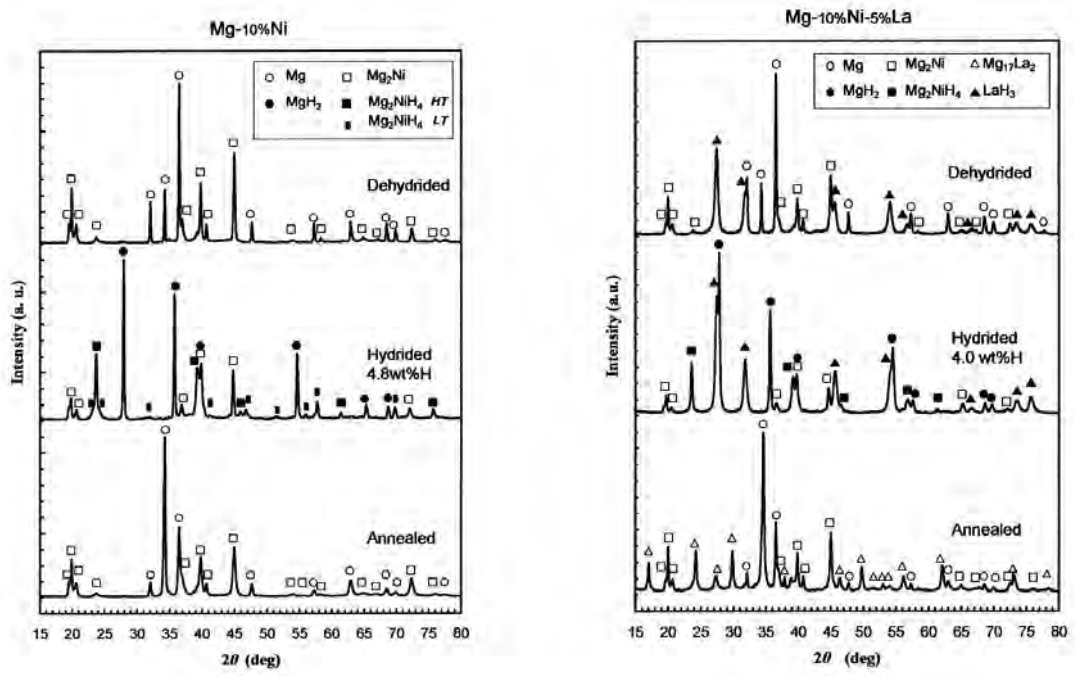
2007 年 03 月 22 日　受理

ある。合金の小塊(約 1g)から，単ロール液体急冷装置によりアルゴン雰囲気中でアモルファス合金リボン(幅約 1.5mm，厚さ約 20μm)を作製した。リボンを 1mm 角の小片に切断後，水素化反応セルに装填し，ジーベルツ型装置にて約 300℃で水素化脱水素化処理を行った。合金の相構造の同定は粉末X線回折で行った。高分解能透過電顕観察は Hitachi H-9000（300kV）を使用した。熱放出スペクトルの測定は自作の装置[2)]を用いて行った。

3. 結果

3.1 合金の相構造の同定（XRD）

Fig.1（a），（b）はそれぞれ MgNi，並びに MgNiLa 合金のX線回折パターン(CuKα 使用)である．MgNi 合金では，アモルファス試料を真空中 300℃で焼鈍することによって結晶化し，Mg（α 相，六方晶）と Mg_2Ni（γ 相，六方晶）の 2 相構造となる。この合金を 300℃1MPaH_2 で水素化し 4.8wt%H 吸蔵させると，Mg は MgH_2（β 相，正方晶），Mg_2Ni は Mg_2NiH_4(τ 相)水素化物にそれぞれ変態する。ただし，この試料では γ 相の一部は水素化せずそのまま残留していた。この合金の水素吸蔵能の理論値は 6.1wt%H であるので，実吸蔵量がそれより低いのは未反応 γ 相の残存のためであるといえる。また，τ 水素化物は主に高温安定相（τ_{HT} 相，立方晶）からなるが，低温相（τ_{LT}，単斜晶）も若干混在していた。ただし τ_{LT} は 300℃での保持時間と共に次第に安定な τ_{HT} に変態すると考えられる。水素化試料を 300℃で真空脱ガスすると，水素化前の α 相と γ 相に回復する。以上の結果から，MgNi 合金では水素化 - 脱水素化に伴い，相構造は $\alpha+\gamma+H_2 \Leftrightarrow \beta+\tau$ のように可逆的に変化することが分かる。



(a) **(b)**

Fig. 1. X-ray diffraction patterns (CuKα) of melt-spun Mg-10%Ni (a) and Mg-10%Ni-5%La (b) alloys after annealing, hydriding and dehydriding.

一方，MgNiLa 合金では 300℃の結晶化焼鈍後に，α，γ 相に加えて $Mg_{17}La_2$ 相（六方晶）が現れている。これら 3 相の共存は Mg-Ni-La 系平衡状態図[3)]と矛盾していない。この合金では 300℃1MPaH_2 の水素化により，α，γ 相からそれぞれ β，τ 水素化物(高温相)が形成されるが，γ 相の一部は未反応のまま残留していた。さらに，$Mg_{17}La_2$ は不均化反応により MgH_2 と LaH_3（立方晶）水素化物に分解する。試料の全水素吸蔵量 4.0wt%H はその理論値 4.8wt%H より低いが，これは MgNi 合金と同様に未反応の γ 相によると考えられる。水素化後 300℃で真空脱ガスすると β，τ 水素化物はそれぞれ α，γ 相に回復するが，LaH_3 は安定なため解離せず，そのまま試料中に留まる。これが MgNi 合金との構造上の大きな相違点である。したがって，MgNiLa 合金では水素化 - 脱水素化に伴い，相構造は $\alpha+\gamma+LaH_3+H_2 \Leftrightarrow \beta+\tau+LaH_3$ のように可逆的に変化する。

3.2　水素吸蔵･放出速度

MgNiLa 合金の水素吸蔵及び放出速度の温度依存性をそれぞれ Fig.2(a)及び Fig.2(b)に示した。これらの測定は前報の圧力-組成等温線（PCT）測定に使用した Sieverts 型装置を用いて行った。両方の速度測定は同一試料について *in situ* に行った。吸蔵・放出に伴う水素圧や試料温度の変化をコントロールするための装置上の制約から，試料はごく少量（約 20mg）にした。そのため，水素吸蔵量及び放出量の絶対値には最大で±0.5wt%H 程度の誤差を伴うことは避けられなかった。しかし測定の相対誤差は十分小さいため, 吸蔵･放出量の時間的変化は精度よく測定できていると考えられる。

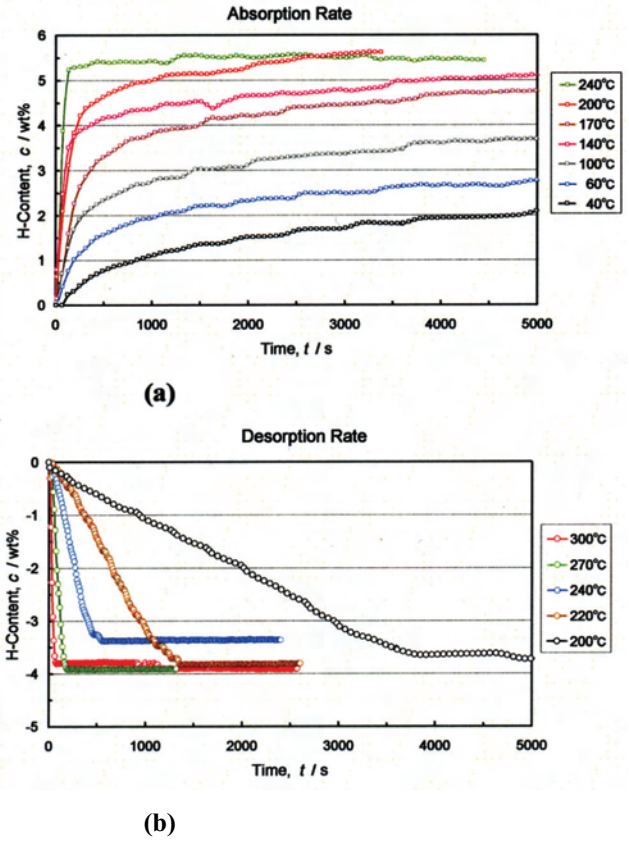


Fig. 2. Hydrogen absorption (a) and desorption (b) rates of MgNiLa alloy at different temperatures.

吸蔵速度（Fig.2(a)）は~0.6MPaH_2 の圧力下で測定した。本合金の最大吸蔵量は約 5wt%H であるので，140℃以上の温度ではおよそ 1h 以内にその全量を吸蔵することが分かる。特に 200℃以上では水素化は数分で完了する。100℃でも 2h 以内に約 80%を吸蔵する。室温近傍(40－60℃)では速度が大きく低下するが, 明らかに吸蔵は起こっており，その量は時間と共に増加している.

一方，放出速度（Fig.2(b)）は 0.003-0.03MPa の減圧下で測定した。220℃以上では 0.3h 以内に吸蔵水素のほぼ全量を放出し，200℃でも 1h 以内に放出した。本合金では 200℃以下でも水素放出が起こるが 0.001MPa 以下の減圧が必要で, Sieverts 型装置による測定は困難であった。200℃近辺の放出プロセスの観察には，以下に述べる TDS 測定が極めて有効である。

3.3　水素熱放出スペクトル（TDS）

水素を吸蔵した合金を高真空中で一定の昇温速度で加熱すると，合金中の水素の存在状態に応じた特定の温度領域で水素の放出が起こる。複数の存在状態があれば，原理的にそれぞれの状態に対応した複数の放出ピークを生じ，それらは一連の温度スペクトル（TDS）として観察される。これらピークの温度，強度，形状などを解析することによって，水素のエネルギー状態，濃度，拡散などに関する知見が得られ，水素の放出機構を明らかにするための有力な手掛かりとなる。水素の放出は合金中の水素の拡散移動及び表面からの脱離であるので，複数の熱活性化プロセスを伴う複合現象である。したがって，TDS はそのピーク温度や形状が試料の表面状態や構造に依存し，昇温速度によっても変化する [4]。

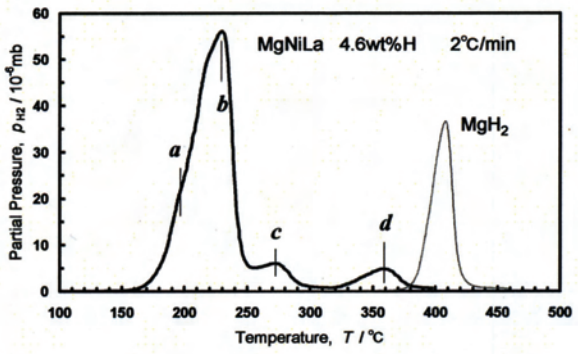
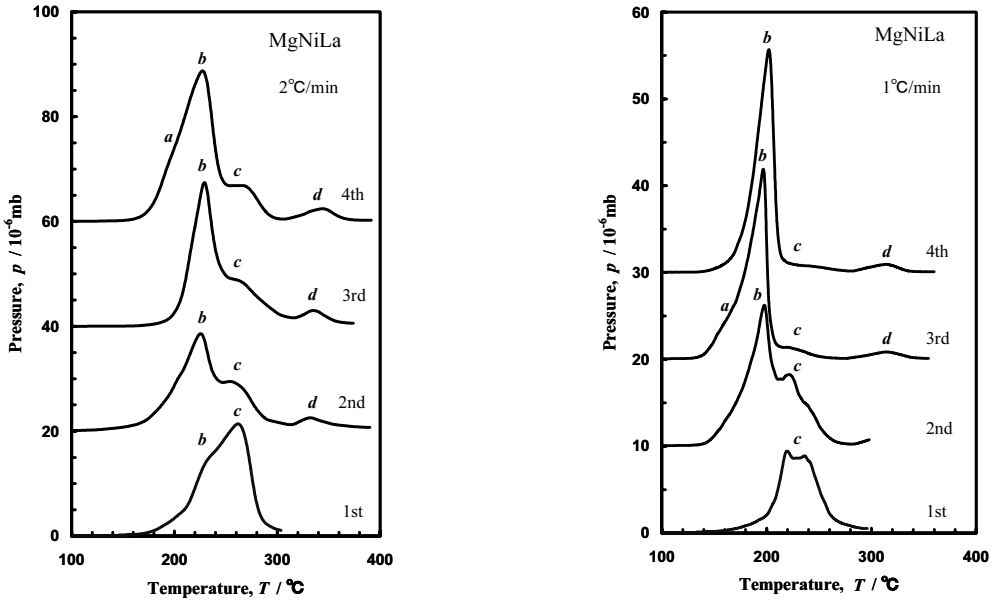


Fig. 3. TDS spectrum of MgNiLa alloy loaded with 4.6wt%H compared with that of commercial MgH_2 (β = 2℃/min).

まず，最大量（4.6wt%H）の水素を吸蔵した MgNiLa 合金（~20mg）の TDS を，市販の MgH_2（7.6wt%H, ~10mg）のそれと比較して Fig. 3 に示した。昇温速度は β = 2℃/min である。図は排気系の水素分圧 p を試料温度 T に対してプロットしたものである。使用したターボ分子ポンプの排気速度 S (= 60*l*/s) が広い水素分圧 (10^{-8}< p <10^{-4}mb)にわたって一定であると仮定すると，試料からの水素の放出速度は Sp であるので， p をそのまま水素放出速度と見なすことができる。図のように，MgNiLa 合金にはピーク構造 *a* (~200℃)，*b* (~230℃)，*c* （~270℃），*d* （~360℃）が見られるが，後述するように，ピーク強度やピーク温度などは試料の履歴や測定条件によって敏感に変動する。しかし，MgH_2 では~400℃に単一ピークがあるのみで，これと比較すると MgNiLa では主ピークが遥かに低温で生じていることから，

MgNiLa 合金では水素放出が純 Mg に比べて著しく促進されていることが明らかである。

Fig. 4 は MgNiLa 合金で，水素の吸蔵放出サイクルに伴う TDS プロファイルの変化を表したものである。β=2℃/min (a)では，アモルファス相の結晶化後最初の吸蔵放出（H-D）サイクルで *c* が主ピーク，*b* がサブピークとして観察されるが，2 回目以後の H-D サイクルでは *c* が次第に減衰し，逆に *b* が主ピークとして増大している。4 回目以降は *a*，*b*，*c*，*d* のピーク形状は安定になる。一方 β=1℃/min (b)では，ピーク温度が全体的に低温側にシフトしており，かつピーク形状がややシャープになっている以外は 2℃/min のプロファイル変化と定性的に一致している。ただしこの測定では，最初の H-D サイクルではピーク *c* のみが若干スプリットした形で現れている。また，各測定でピーク *a* は必ずしも明瞭なピークとして観察されていないが，これは吸蔵水素量の若干の違いによってピークの存否が影響されるためであると考えられる。



(a) **(b).**

Fig. 4. Evolution of TDS peak profiles with number of H-D cycles for MgNiLa alloy. β = 2℃/min (a) and 1℃/min (b).

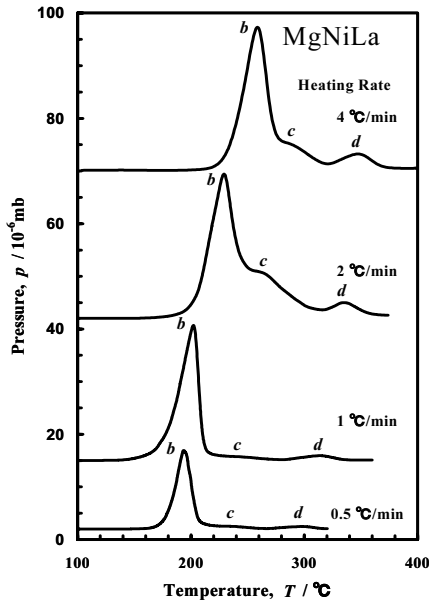


Fig.5. Heating-rate (0.5 to 4℃/min) dependence of TDS profiles of MgNiLa alloy measured after 4th H-D cycles.

Fig. 5 は上記 H-D サイクルを 4 回以上行って安定した MgNiLa 合金について，β = 0.5- 4 ℃/min の昇温速度で測定した TDS を比較したものである。β の増加とともにピーク温度が一様に高温側にシフトし，ピーク強度が増大している。これは各ピークが熱活性化機構によると仮定した場合に期待される現象である。各ピークのピーク温度を T_m として，β / T_m^2 を T_m^{-1} に対して半対数プロットしたのが Fig. 6 である。両者には良い直線関係があり，各ピークは以下の Kissinger の関係式に従っていることが分かる。

$$\ln (\beta / T_m^2) = - (E_{des} / RT_m) + \ln k_0 \qquad (1)$$

ここで，E_{des}: 放出の見かけの活性化エネルギー，R: 気体定数，k_0: 反応定数である。活性化エネルギーはピー

ク *b*，*c*，*d* に対して，それぞれ E_{des} = 53.4，71.6，108.3kJ/molH_2 である。E_{des} の物理的意味については次章で考察する。

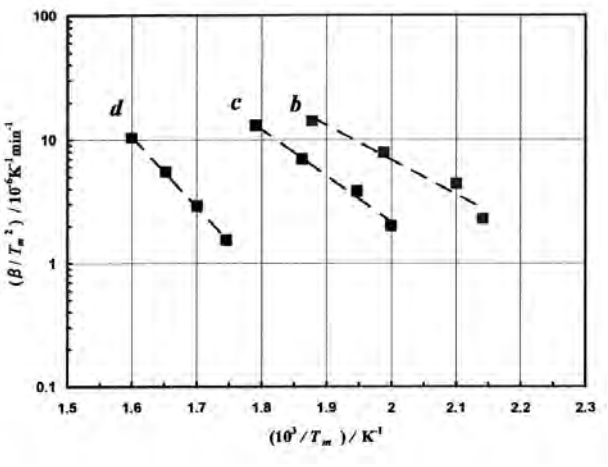


Fig. 6. Kissinger's plot for the TDS peak temperatures T_m at various heating rates β for the peaks *b* to *d* of Fig.5.

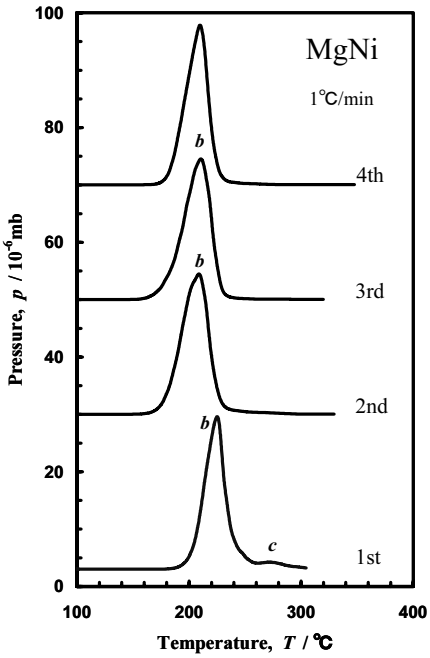


Fig.7. Evolution of TDS peak profiles with the number of H-D cycles for MgNi alloy. β = 1℃/min.

Fig.7 は MgNi 合金の TDS を 1℃/min で測定したものである。Fig. 4 の MgNiLa 合金と比べて大きな違いは，MgNi 合金ではピーク *d* が現れないこと，最初の H-D サイクルでピーク c が弱く，サイクル数の増加とともに消滅していくこと，ピーク *b*，*c* が若干高温側にシフトしていることなどである。

以上の結果から，各 TDS ピークの起源については以下のように説明される。まず，MgNi 合金では水素吸蔵後に LaH_3 相が存在しないことから，MgNiLa 合金のピーク *d* は LaH_3 の分解によるものであると同定できる。一方，ピーク *b*，*c* は両合金で共通に現れ，かつその挙動も両合金で類似している。主ピーク *b* は水素放出量の大きさから MgH_2 相（β）の分解によるものと解釈できる。また，ピーク *c* は初期の H-D サイクルで強度が著しく変動し，サイクルの増加とともに減衰していくことから，合金の構造欠陥，とりわけナノ結晶粒界に固溶した水素の放出であると推定される。ナノ結晶化の初期には殆どの水素がアモルファス構造に近いナノ粒界に固溶していて，強くブロードなピーク *c* を生じる。しかしナノ結晶粒の成長に伴い MgH_2 の形成が促進され，粒界面の割合が減って粒界に固溶した水素量も減少する。そのため，ピーク *c* の減衰とピーク *b* の増大が相伴して起こると考えられる。実際に，Figs. 4, 7 でピーク *b*，*c* による面積和（放出水素量）はサイクル数に関わらずほぼ一定に保たれており，このことを裏付けている。MgNiLa に比べて MgNi でピーク *c* の減衰が早く起こるのは，ナノ結晶粒の成長がそれだけ速く進むことを意味している。最後に，ピーク *a* は MgNiLa 合金でサブピークとして不規則的に観察されるが，MgNi 合金では見られていない。前報の PCT 結果[2]を参考にすると，このピークは Mg_2NiH_4（τ）相の分解に関係していると思われる。3.1 節でも述べたように，τ 相は水素吸蔵の段階で生成速度が遅いため，本 TDS 測定に用いた合金試料においても，その生成が不十分であったことが原因として考えられる。この点については更なる検討が必要である。

3.4 透過電顕観察（TEM）

前節の TDS 測定で，MgNiLa 及び MgNi 合金では水素の放出が～150℃で始まり，～230℃で放出速度が最大になることが分かった。これを純 Mg の～400℃と比較すると，本実験の Mg 基合金では水素放出が著しく促進されていることになる。これらの合金はナノ構造をとっているため，合金中の水素の拡散や水素化物形成反応が著しく促進されたものと推定されるが，より具体的な考察のためには TEM により合金のナノ構造を直接観察することが不可欠である。特に高分解能電顕(HRTEM)によるナノ結晶のサイズや形態，及び結晶粒界の構造の直接観察が必要である。本節では MgNi 合金について，水素吸蔵前，水素吸蔵後，及び水素放出後の試料の観察結果について述べる。MgNiLa 合金についても同様の観察を行っているが，その結果は次回に報告する。 試料はすべて粉末で，メノー乳鉢で 1μm 以下に粉砕した微粒子である。これらの試料は Fig.1（a）の XRD 測定に使用したものと同一である。

(1) 水素吸蔵前

Fig. 8 は結晶化した MgNi 合金粒子の TEM（明視野像）とその電子回折（ED）パターンである。TEM 像には約 10nm サイズのナノ結晶粒の緻密な集合が見られる。ED パターンはこれらの結晶が Mg 並びに Mg_2Ni 相だけで構成されていることを示している。回折線はハローリングに似て分散しており，結晶粒が超微細であることを示している。Fig. 9 は明視野像（BF）と Mg-, Ni-, O- EELS マッピング像を比較して示す。Mg-及び Ni-マッピングで白く光った部分には Mg 及び Mg_2Ni 相の密度がそれぞれ高いことを表している。Mg 相表面には選択的に O が吸着していることが分かる。 Fig.10 は BF の○印部分の高分解能像で，サイズが 5-10nm の Mg 結晶粒の(102), (103)面に該当する格子像が現れている。

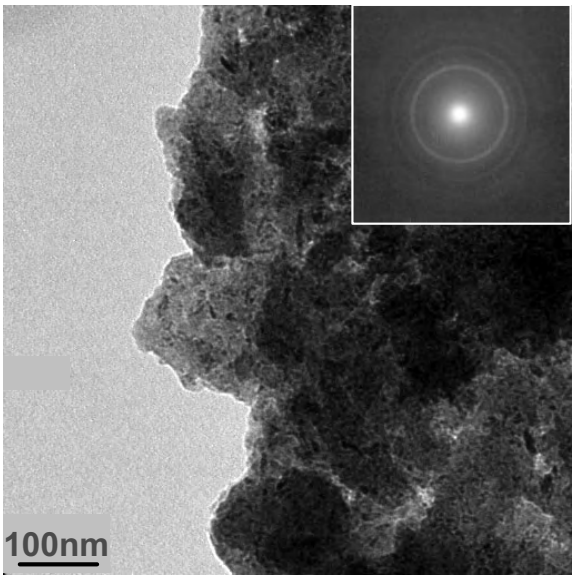


Fig. 8. Bright-field TEM image and electron-diffraction pattern of an annealed MgNi alloy particle showing a homogeneous distribution of nano-sized Mg and Mg_2Ni grains.

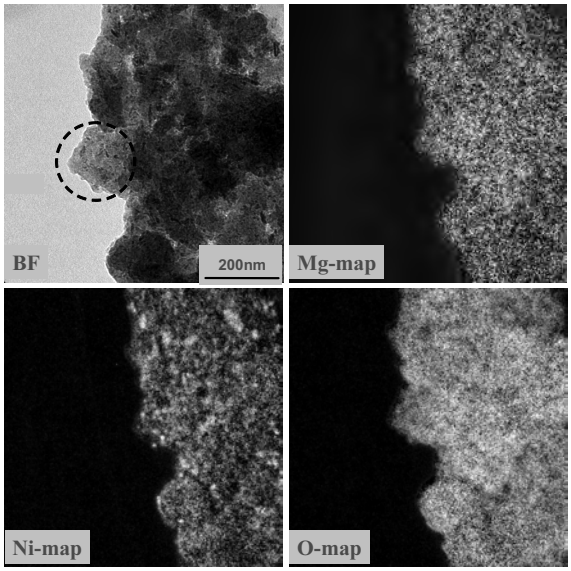


Fig. 9. Mg-, Ni- and O-EELS mapping images compared with the BF image of Fig. 8, showing that Mg grains are covered with oxygen contamination while Mg_2Ni grains are not.

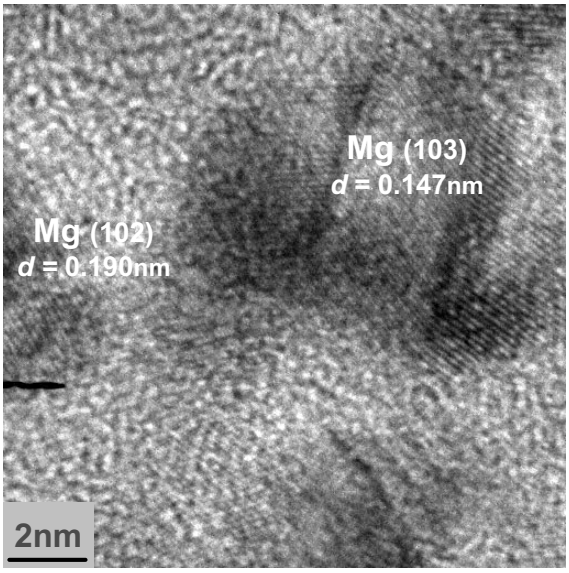


Fig. 10. HRTEM image of the encircled part of the BF image of Fig. 9, showing the lattice fringes of Mg (102) and Mg (103) planes.

(2) 水素吸蔵後

Fig. 11 は水素を吸蔵した MgNi 粒子の TEM 明視野像と ED パターンである。TEM では吸蔵前の試料と同様にナノ結晶粒の集積が観察されている。ED パターンには水素化物相の MgH_2 及び Mg_2NiH_4（高温相）の外に，未吸蔵の Mg_2Ni 回折線も認められる。Fig. 12 は同粒子の H-プラズモン像並びに Mg-, Ni-, O-EELS 像を比較して示す。H-プラズモン像から, 水素は粒子全体に広がって分布していることが分かる。 Fig.13 は TEM の○印部の高分解能像であり，格子像はその面間隔から MgH_2(200)及び Mg_2NiH_4(311)であることが分かる。両水素化物結晶の粒境界は 1～2nm の幅で連なっており，この領域は無秩序な原子配列を取っているものと推定される。次章で考察するように，このナノ粒界はナノ結晶への水素の吸蔵または放出する際の水素拡散の経路となり，反応を促進するための重要な働きをしていると考えられる。

(3) 水素放出後

Fig. 14 は水素を放出した MgNi 合金粒子の TEM 明視野像と ED パターンである。ED から相構造が Mg と

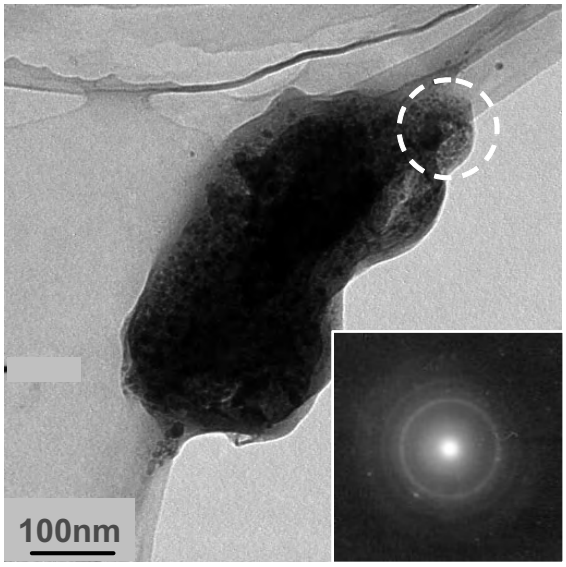


Fig. 11. TEM BF image and corresponding ED pattern of hydrogenated MgNi alloy particle, showing nano-sized grains of MgH_2 and Mg_2NiH_4 hydrides.

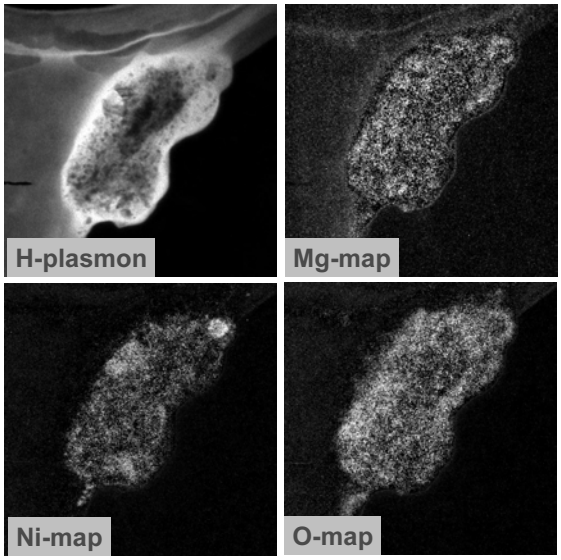


Fig. 12. H-plasmon image of hydrogenated MgNi alloy particle compared with those of Mg-, Ni-, and O-EELS mapping, showing that hydrogen is distributed throughout the particle.

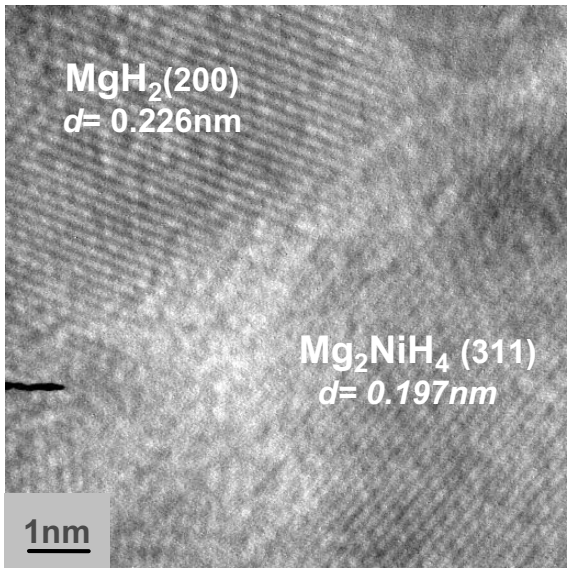


Fig. 13. HRTEM image of hydrogenated MgNi alloy particle in the encircled area of Fig. 11, showing grain boundaries between nano-sized MgH_2 and Mg_2NiH_4

Mg_2Ni に回復していることがわかる。ED にはナノ結晶のブロードなリングにスポット状の成分が重なっており，やや成長した結晶粒の混在が示唆される。Fig. 15 は同粒子の H-プラズモン像，並びに Mg-， Ni-， O-EELS マッピングである。H-プラズモン像には水素吸蔵後のような輝きは消滅しているが，所々に光ったスポットがある。これは $Mg_2NiH_{0.3}$ の水素固溶体による H-プラズモンであると推定される。Fig. 16 は Fig. 14 の①部分の高分解能像であり，主に Mg ナノ結晶の格子像である。結晶粒サイズは高々～5nm であり，水素吸蔵前のサイズと比べて殆ど変わっていない。しかし Mg_2Ni 相の中には数 10nm サイズに成長した結晶も見られた。②部分は粒成長した Mg_2Ni 相であり，その高分解能像を Fig. 17 に示す。

4. 考察

以上の Mg 系ナノ構造合金の TEM 観察と TDS 測定から，合金中の水素の存在状態とその放出機構に関して以下の諸点が明らかになった。まず，MgNi 合金では吸蔵水素は 5～10nm サイズの MgH_2（β）並びに Mg_2NiH_4(τ) 水素化物として蓄えられる。また，一部の水素（全体の約 10%程度）はナノ結晶粒界に無秩序固溶体として存在している。MgNiLa 合金でも同様に，ナノ結晶の β，τ 水素化物及びナノ粒界固溶体として存在している。加えて，安定な LaH_3 水素化物も共存している。Mg(α) 及び Mg_2Ni(γ) 相は水素の固溶度及び拡散速度が 300℃以下の温度では極めて小さいので，合金中の水素の移動は主として高密度に存在しているナノ粒界を経由して起こると考えられる。これらのナノ構造合金で水素の吸蔵・放出反応が粗大結晶合金に比べて著しく速いのは，このようなナノ粒界が介在する機構が働いているためである。Mg 系合金で水素の粒界拡散や粒界固溶(偏析)が促進されるというデータは特に報告されていないが，Fig.13 の高分

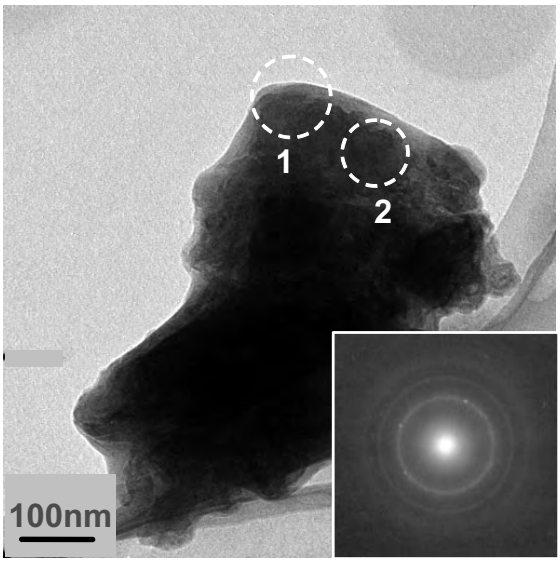


Fig. 14. TEM BF image and corresponding ED pattern of dehydrogenated MgNi alloy particle, showing Mg and Mg_2Ni or $Mg_2NiH_{0.3}$ nano-grains.

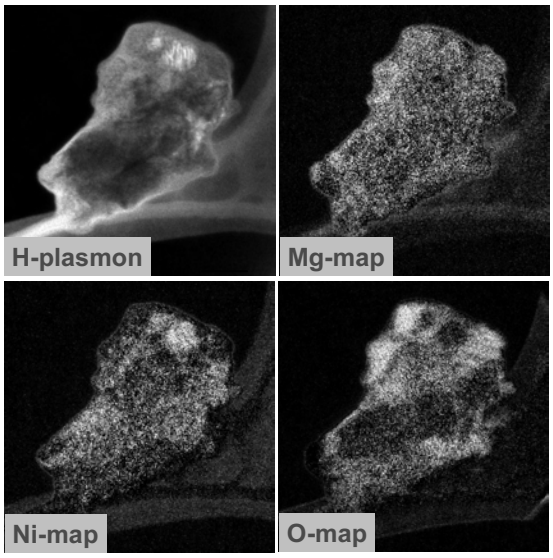


Fig. 15. H-plasmon image of dehydrogenated MgNi alloy particle compared with those of Mg-, Ni-, and O-EELS mapping, showing that hydrogen is partly remaining as $Mg_2NiH_{0.3}$ solid solution.

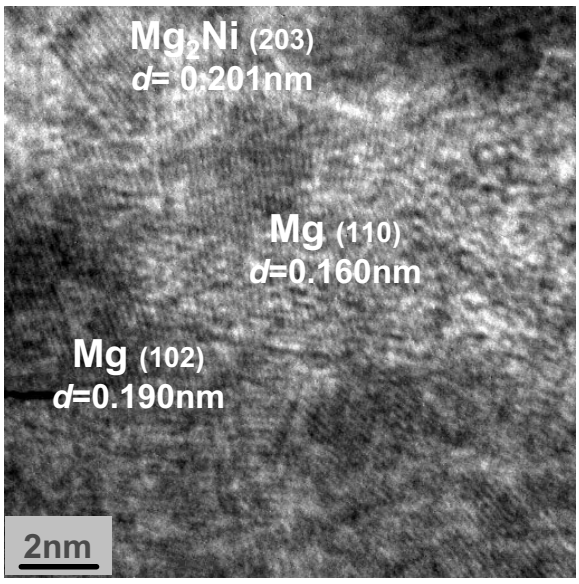


Fig. 16. HRTEM image of dehydrogenated MgNi alloy particle inside the encircled region ① of Fig. 14, showing nano-sized grains of Mg and Mg_2Ni.

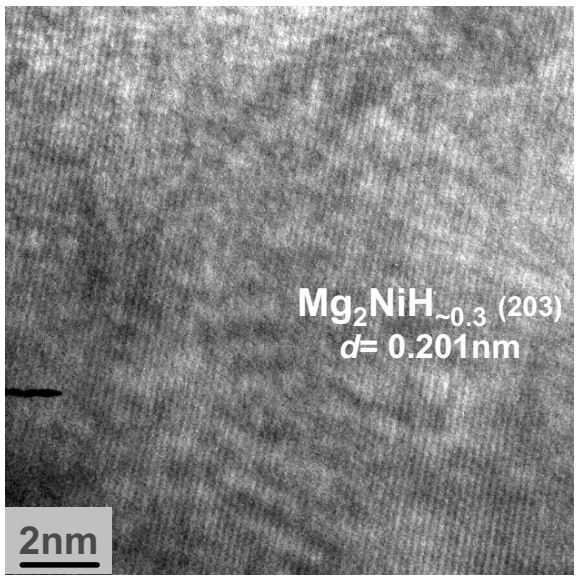


Fig. 17. HRTEM image of dehydrogenated MgNi alloy particle inside the encircled region ② of Fig. 14, showing growth of H-dissolved Mg_2Ni grains and their grain-boundary.

解能観察から分かるように，ナノ粒界の構造は結晶よりもむしろアモルファス相に近いので，水素拡散や水素固溶の促進は十分起こり得る現象である。

さて，TDS 測定のように水素吸蔵試料が真空中で一定の極めて遅い速度で昇温される場合には，まず熱力学的に不安定な水素化物から分解(解離)を始め，次第に安定な水素化物の分解に進むことは，化学平衡の条件下で行われる PCT 測定の場合と同じである。ナノ構造 MgNi 及び MgNiLa 合金では，まず τ 水素化物，次に β 水素化物の分解が起こる。解離した水素原子はナノ粒界に固溶し，粒界に沿って比較的速い速度で拡散して粉末試料表面に到達すると考えられる。H 原子は Mg 結晶表面では安定

な吸着状態を取り得ず，Mg_2Ni 表面上に一旦化学吸着するが，吸着エネルギーと温度に依存したある反応確率で再結合して H_2 分子として真空中に放出される [1, 5]。この放出速度が試料中の移動速度に比べ十分遅い場合には，再結合反応が律速過程となり，試料中の水素分布は擬化学平衡の状態になり，水素濃度勾配がなくなり，実質上均一分布となる。現行の TDS 測定では，この再結合反応律速の条件が満たされていると考えられる。以上の論拠から，Fig.3-8 のピーク *a, b, c, d* は，前述したように，それぞれ τ の分解，β の分解，ナノ粒界水素固溶体の分解，LaH_3 の分解に帰属される。

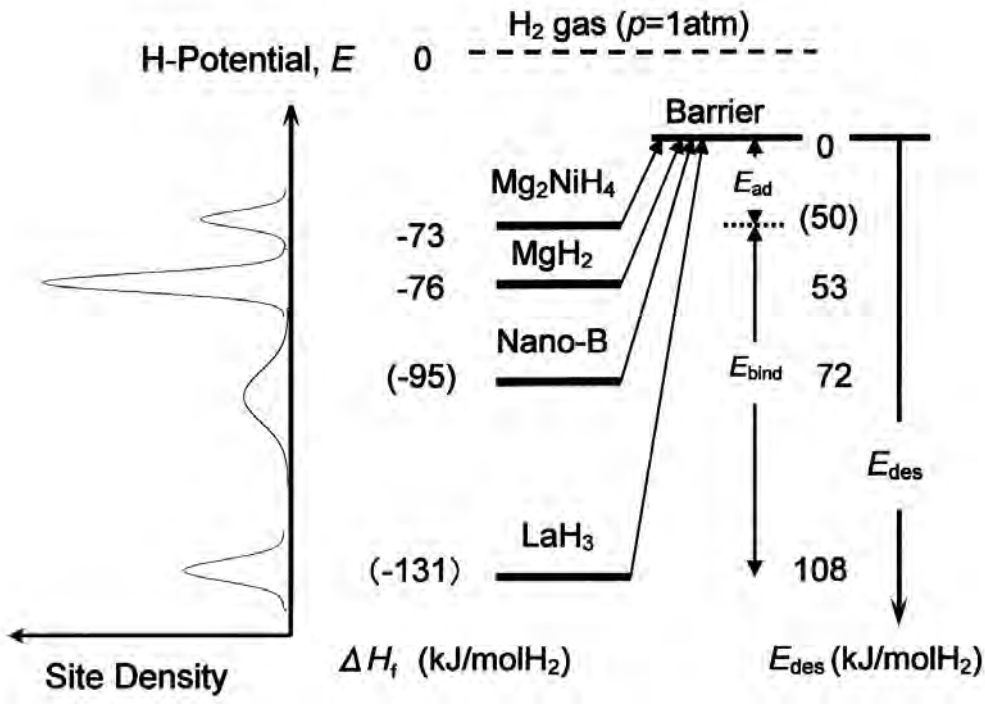


Fig. 18. Hydrogen potential energy diagram for MgH_2 (β), Mg_2NiH_4 (τ), H dissolved in nanoboundary, and LaH_3 in nanostructured MgNi and MgNiLa alloys. Interrelation between the formation enthalpy ΔH_f and the effective desorption energy E_{des} is displayed for each hydride or the dissolved hydrogen. The numbers in parentheses are estimated values.

いま τ，β 相など水素化物の生成熱を ΔH_f とすると，その値は前報 [2] の PCT 測定で求められており，それぞれ ΔH_f = -73.3kJ/molH_2(Mg_2NiH_4)，-76.2kJ/molH_2(MgH_2)である。ΔH_f は合金中の水素のエネルギーポテンシャルを表す一つの指標であるので，これを用いて存在状態の異なる水素の熱的安定性を比較ずることができる。ナノ粒界の固溶水素やナノ結晶の LaH_3 については ΔH_f は求められていないが，TDS の結果からこれらの水素は τ，β 水素化物より深いポテンシャルにあることは明らかである。一方，TDS ピーク温度の昇温速度依存性を表す式(1)から決まる放出の見かけの活性化エネルギーE_{des} は，Mg_2Ni 表面に吸着した水素の脱離エネルギー障壁の大きさ(吸着エネルギー)を E_{ad} とすると，一般に次の関係式が成り立つ。

$$E_{des} = E_{ad} + E_{bind} \qquad (2)$$

ここで E_{bind} は見かけの結合エネルギーで，上述の水素のエネルギーポテンシャルに直接関係する量である。簡単のために，吸着水素自体のポテンシャルが Mg_2NiH_4 のポテンシャルに等しいと仮定すると，E_{bind} は Mg_2NiH_4 の ΔH_f を基準として，それと任意の水素化物の ΔH_f との偏差として与えられる。このように定めた水素ポテンシャルと E_{des} の関係を Fig.18 に示す。MgH_2，粒界固溶水素，及び LaH_3 については TDS から，それぞれ E_{des} = 53.4kJ/molH_2, 71.6kJ/molH_2, 108.3kJ/molH_2 と求められているので，E_{ad}～50kJ/molH_2 とすると，MgH_2 については ΔH_f の偏差と E_{bind} が一致する。この関係は粒界固溶水素や LaH_3 にも成り立つと考えられるので，ΔH_f ～-95 k

J/molH_2（粒界水素），ΔH_f ～-131kJ/molH_2 （LaH_3）と推定される。粒界水素については溶解熱のデータが見当たらないが，LaH_3 については粗大結晶の水素化物について ΔH_f ～-168kJ/molH_2 と報告[6]されており，本研究の推定値はほぼ妥当な値と考えられる。粒界水素の固溶状態は一様ではなく，そのポテンシャルは図のようにサイトエネルギー分布をとって広がっている。上で得られた ΔH_f は分布の平均値という意味である。

5. 総括と結論

Mg 系ナノ構造合金中の水素の存在状態とその放出機構について，主として TDS と TEM 観察により研究した。液体急冷法でアモルファス化後，結晶化して作製した Mg リッチ Mg-Ni 及び Mg-Ni-La 合金では，粒径が 5-10nm の Mg や Mg_2Ni 相からなるナノ構造が形成される。これらの合金（特に Mg-Ni-La 合金）は 100℃以上の温度で～5wt%の水素を短時間に吸蔵し，また 200℃以上でその全量を放出する。この特性は数 10 回に及ぶ吸蔵･放出サイクルによっても劣化しない。これは合金のナノ構造が水素化処理に対して安定であることを意味しており，実際に TEM 観察によって確認された。水素放出の促進は，MgH_2 や Mg_2NiH_4 などの水素化物から解離した水素原子がナノ粒界中に固溶し，粒界を経路として拡散し表面に到達するという機構により起こると考えられる。ナノ粒界の構造や，粒界に固溶した水素の熱力学的性質を，高分解能 TEM 観察と TDS 測定によって明らかにした。3 元系 Mg-Ni-La 合金の TEM 構造観察については，今後も継続実施する予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，試料作製にご協力いただいた名古屋工業大学大学院山田正明助教授，並びに同大学院日比野清秀氏，及び鈴木正則氏に感謝します。また，水素吸蔵実験でご協力いただいた豊田中央研究所砥綿真一博士に御礼申し上げます。さらに，透過電顕観察で共同研究を行った名古屋大学大学院黒田光太郎教授，同佐々木勝寛助教授，並びに同大学院三輪朋宏氏，及び同学生森下桂嗣氏に感謝します。なお，本研究の一部は平成 17～18 年度日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究 C，No.17560588）を受けて実施したものである。

文献

1) 深井有，田中一英，内田裕久：水素と金属（内田老鶴圃，1998）.

2）田中一英：豊田研究報告 No.59 (2007) 29.

3）S. D. Negri, M. Giovannini, A. Saccone: J. Alloys. Compd. **397** (2005) 126.

4) K. Tanaka: J. Alloys Compd. (2006) (in press); doi: 10.1016/j.jallcom.2006.10.160.

5) 山田正明，日比野清秀，鈴木正則，田中一英，山賀敦司，上田一之：日本金属学会誌 **69** (2005) 917.

6) W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Lobowitz (Eds.): *Metal Hydrides* (Academic, New York, 1968).

リン酸塩ガラスにおける耐水性の改善と 3種の１価カチオン混合ガラスの物性

若　林　　肇

Approach to improvement of the water durability in phosphate glasses and some properties of the glasses mixed three kinds of mobile cations

Hajimu　WAKABAYASHI

Structural change of $Na_2O \cdot ZnO \cdot 2P_2O_5$ glasses with increase of B_2O_3 has been investigated by spectroscopic means of ATR FT-IR, Raman, and MAS NMR. In order to improve the water durability in $Na2O \cdot ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2P_2O_3$ glass, a minor quantity of trivalent cations, R^{III}: Al, In, and La, was replaced with boron, and then the durable glasses were screened through a hot water immersion test. The durability reaches a maximum in the composition range of 10-20%B_2O_3 by the reason that the phosphate chain continues to develop into the borophosphate groups until 20%B_2O_3 according to a interpretation on the basis of the spectroscopic analysis. Additions of trivalent cations to the composition of $Na2O \cdot ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2P_2O_3$ were able to depress the corrosion less than one twentieth. A glass selected among the durable glasses has a complicated composition which contains three kinds of mobile monovalent cations, Na, K, and Ag. The constituent of glass network groups does not change to the equimolar replacement with the other cations. The glass properties of density, thermal expansion coefficient, glass transition temperature, refractive indexes, and, water durability were determined in the monovalent-cation ternary system. The changes of density and refractive indexes are roughly controlled by Ag_2O content, while the typical mixed cation (alkali) effect appears in the thermal properties and the durability only on the replacement between Na and K. In these properties of this glass system Ag_2O contributes to decrease in the glass transition temperature and thermal expansion coefficient and to increase in the water durability. Ag_2O is therefore dissimilar attributes from alkali ions in some properties.

1. はじめに

ガラス材料を開発する上で重要な技術の一つに，目的とする物性に合わせ込む組成設計技術がある．リン酸塩ガラスはケイ酸塩系のガラスとは組成設計上，かなり異なった考えを必要とする．その違いは，ガラス網目を形成する基本的な構造単位の電子構造に起因する．ケイ酸塩では電荷 4+の Si 原子が酸素 4 配位をとるのに対して，リン酸塩ガラスでは電荷 5+の P 原子が酸素 4 配位をとる．そのため，リン酸ガラスでは電荷と配位の数の不一致に対して，電荷バランスをとるために二重結合した非架橋酸素 1 個を含む．そして，残り 3 個の酸素を介して 3 次元ネットワークを形成するが，クロスリンクしている結合が不安定で，反応性に富む．したがって，リン酸ガラスに修飾イオンを導入していくと，クロスリンクしている基から優先的に反応が進み，鎖状構造へ移行していく．これは，3 次元構造を保持した状態で架橋の切断が進行するケイ酸塩ガラスとは対照的である．リン酸塩ガラスにアルミナやホウ酸を数%導入すると，画期的に耐水性が向上することはよく知られている．これらの原子はリン原子と架橋酸素を介して結合し，ケイ酸塩ガラスのような 3 次元網目構造をもつようになるからである [1)]

リン酸塩ガラスは，酸化物ガラスの代表的な組成系の一つであるが，材料として実用に到っているものはそれほど多くはない．実用化の障害となっている理由に，耐水性の欠如が挙げられることがしばしばであるが，ガラス溶融に関わる炉材や容器材質にガラスの侵食に耐え得るものが少なく，製造プロセス上の問題も含まれている．反面，侵食性が大きいということは，いろいろの元素に対する溶解性も高く，原子力発電の使用済み核燃料から

2007 年 03 月 31 日　受理

分離された核分裂生成物(これには40元素以上含まれている.)をガラス固化するときの基礎組成ガラスとして検討された経緯もある.

近年，環境問題やエネルギー問題に端を発して，鉛ガラス代替，固体電解質，その他機能性材料の開発に向けてリン酸塩ガラスの高い溶媒性能が注目され，研究が盛んになってきている[2]. 同時に，リン酸塩ガラスの構造を解析するためのラマン分光[3]，赤外分光[4]，NMR[5]，中性子線回折[6]などの装置とそれらの解析技術の発展も著しく，ガラス構造解析の側面から研究を支えている. J.Non-Crystaline Solids に掲載されている論文数をPhosphate glass のキーワードで検索したところ,2000年以降で209件あった.

前報[7]において1価イオンを含むリン酸塩ガラスにホウ酸を添加したときの耐水性と熱的性質に及ぼす変化について述べた.その中で，メタリン酸塩ガラスに 10%程度のB_2O_3を加えると耐水性が画期的に改善されることを報告した.

本報告では，最初にB_2O_3の添加が耐水性改善に及ぼす効果をガラス構造の側面から若干考察を加え，更に耐水性の向上を図るため，主として3価成分の添加が耐水性に与える影響について Na_2O-ZnO-B_2O_3-P_2O_5 系ガラス組成の検討を行った結果を述べる．後半では，リン酸塩ガラスの特性を生かし，銀を多量に含む系を取り上げて，いくつかの物性を測定したので,その結果を報告する. 着色せずに銀を多量に均一溶解銀できるのは，ほとんどリン酸塩系に限られると思われる．そして，銀を多量に含むことによって，高屈折率のガラスが得られ，それは鉛代替ガラスとしての期待もある．銀有リン酸塩ガラスについては，銀イオン固体電解質[8]，光デバイス用の銀イオン交換導波路[9]などの実用に向けた開発目的もあって，いくつかの報告がある．銀イオンはガラス中で1価のイオンとして存在し，アルカリイオンと同様の役割を演じると考えられている．本研究では，1 価イオンとして他にナトリウムとカリウムをそれぞれ等モル置換して，1価イオン3元系の混合カチオンガラスとして扱い，それらの3種の混合がどのような物性変化をもたらすか，結果を3成分系図上にプロットして，3元系としての考察を行った.

2. 実　　験

2.1 ガラスの作製

ガラス原料として化学試薬を用いた.それぞれの成分の化学形は,H_3PO_4, $Zn_2P_2O_7$,H_3BO_3,ZnO,Na_2CO_3, K_2CO_3, Ag_2O, $AgNO_3$，および，その他成分については硝酸塩，酸化物であった．特に，P_2O_5成分については，主として85%正リン酸を用いた．それを他成分と調合することによって反応が始まる.そのバッチを加温しながら反応を促進させ，約 300℃程度まで昇温させて仮焼物を得た．それを白金るつぼに移し，硝酸塩の分解，融解による発泡の状態を判断しながら昇温していき，時々攪拌して最終的には1100～1200℃で約1時間保持して，融液の均質化を図った．銀を含有するガラスバッチの調整や溶融についての要点は，前報に詳しく述べた.

融液は，ガラスの軟化点付近の温度で余熱されたカーボン型に鋳込み,その後,型から取り出したガラス塊は，軟化温度付近から約100℃以上低い温度まで1℃／minの速度で徐冷された.

2.2　ガラス試料

前報で取り扱ったNa_2O-ZnO-B_2O_3-P_2O_5系ガラスが,分光的手法による測定に用いられた.

更に,耐水性における組成的な改善を目的として，$20R_2O\cdot 20ZnO\cdot (20-x)B_2O_3\cdot 40P_2O_5\cdot xR^{III}_2O_3$　(R：Na,K,Ag, R^{III}：3価元素）の組成をもつガラスを作製した.

上記の検討したガラスの中から比較的耐水性に優れている $20R_2O\cdot 20ZnO\cdot 14B_2O_3\cdot 3Al_2O_3\cdot In_2O_3\cdot La_2O_3\cdot Bi_2O_3\cdot 40P_2O_5$組成を基本にして，3 種の 1 価成分(R)，Na,K,そしてAgの含有比率を変えた19種のガラスを作製した.

2.3　熱膨張測定

セイコーインスツルメンツ製,熱分析装置 EXSTAR 6000を用いて，室温から屈伏点を超える温度まで測定した．膨張 - 温度曲線から，ガラス試料の 100～300℃の平均熱膨張係数，ガラス転移温度，および，屈伏点温度を求めた．測定条件は，試料形状は断面4.5mm角，長さ20mmの角柱を用い，荷重は10ｇf，昇温速度は5℃/min であった.

2.4　密度測定

純水を用いてアルキメデス法によって求めた.

2.5　耐水性試験

徐冷済み試料を，約 20mm×20mm×5mm の大きさに切り出し，表面を水に懸濁させた＃1500のアルミナ砥粒を用いて，ガラス板上で研磨して，試料表面粗度を整えた.

試料各辺の長さはマイクロメータで測定し，表面積を算出した.

耐水性試験は，約 10cm^2 の表面積をもったガラス試料を超純水 100ml を満たしたフッ素樹脂製容器中に浸漬し，その容器を熱風循環式のオーブンの中に置いて行った．その間，温度は，容器側面で測温され，93.0～93.5℃に保たれた．浸漬時間は4時間とした.

溶出量は，マイクロ天秤を用いて試験前後の重量変化から求め，減少量を試料表面積で割った単位面積当たりの重量減少量およびそれを密度で除した侵食厚さで耐水性の評価を行った.

2.6　屈折率測定

屈折率測定は，カルニュー光学工業製　デジタル精密屈折計 KPR-30V を用いて行われた.測定試料としてガラスから直角プリズムを作製し，使用した．直角面の加工精度は，±1.7’以内であった．加工誤差の測定値への影響を少なくするために，装置側Vプリズムと試料との間にマッチングオイルを用いた.その加工精度が及ぼす屈

折率測定値への影響は，最大で小数点以下4桁目が1～2変動する程度と見積もられる．

測定波長は，d，C，F，e，そして，g の各線を用い，各波長における屈折率から，アッベ数を求めた．

2.7　FT-IR ATR 測定

測定には，Nicolet 製　Avater 360 FT-IR 装置に，Spectra-Tech製　単一反射型ダイアモンドATRアタッチメントを使用して，ATR法によってスペクトル測定した．測定条件は，スキャン回数32回，分解能4（データ間隔1.929cm^{-1}）であった．

測定試料には板状のガラスを鏡面研磨したものを用いた．

2.8　ラマン分光測定

ラマンスペクトル測定には，日本分光製　マイクロラマン装置　NRS-3300 を用いた．この装置は，ホログラフィック・ノッチフィルター，600 groove/mm ホログラフィックグレーティング，100 倍顕微鏡，ペルチェ冷却装置で-57℃に冷やされたCCD検出器を備えている．励起光波長は532nm である．

2.9　MAS NMR 測定

スペクトル測定にはBruker 製 バイオスピン AV400 を使用し，た．MAS NMR スペクトルは，^{31}P について，測定周波数161.976MHz，試料回転数12kHz，パルス繰り返し時間 600ｓ，積算回数８回，ラインシフトのリファレンスに H_3PO_4 を用いた条件で測定された．また，^{11}B について，測定周波数128.378，試料回転数12kHz，パルス繰り返し時間60ｓ，積算回数16回，リファレンスには H_3BO_3 水溶液を用いた条件で測定された．

2.10　透過率測定

近赤から近紫外領域における分光透過率は，日立製自記分光光度計330形装置を用いて測定された．

3.　Na_2O-ZnO-B_2O_3-P_2O_5 系ガラスの構造

3.1　実験結果

FT-IR　ATR スペクトル

図1に示すように，Na_2O･ZnO･$2P_2O_5$ の組成をもつメタン酸塩ガラスに B_2O_3 を添加したときに，約10%程度 B_2O_3 を含有したガラスの侵食量が極小値をもつ．耐水性の組成依存性について，ガラス構造の側面から考察するために，(100－ｘ)(Na_2O･ZnO･$2P_2O_5$)･$4xB_2O_3$　(x=0～30) ガラスを用いて，ラマン分光，FT-IR　ATR法，MAS NMR のそれぞれの測定を行った．

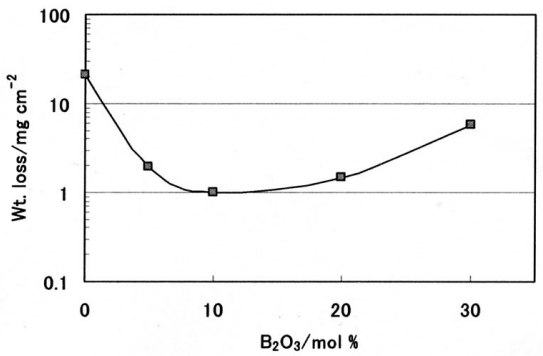


図１．　(100-x)(Na2O･ZnO･2P2O5)･4xB2O3 ガラスの水による単位面積当たりの重量損失．
0≦ｘ≦30，50℃，100ml の水中，4時間浸漬．

図2に B_2O_3 添加量ｘの値を変化させたガラスのATRスペクトルを示す．ホウ素を含まないメタリン酸塩ガラスにおいて，ブロードではあるがいくつかの強い吸収ピークを観測することができる．それらのピークのうち，B_2O_3 を次第に増加していったときに顕著な変化を示すものは，低波数側の 700～800cm^{-1} と 880cm^{-1} 付近のバンド，および高波数側の1250cm^{-1} があり，950～1100cm^{-1} のブロードなスペクトルについても組成依存性の変化が認められる．B_2O_3 を含まないとき，低波数側の吸収は P-O-P の架橋酸素をもつリン酸鎖結合に基づく振動に帰属され，一方，高波数側の吸収は $(PO_2)^-$ の非架橋酸素グループの振動に帰属されている[4,10]．

B_2O_3 の含有量が増加するにつれて，$(PO_2)^-$ のグループが減少し，同時にP-O-Pの架橋酸素をもつリン酸鎖結合による吸収バンドはブロードになり，ピーク位置も低波数側にシフトする．700～1200cm^{-1} の広い波長帯における変化は，P-O-P 振動に基づく吸収に加えて，BO の導入により新たに形成されるネットワークの振動による吸収も重なっていると考えられる．上記の変化は B_2O_3 を20%以上含むときに顕著になることは注目すべきである．また，B_2O_3 を30%含むガラスで1450cm^{-1} 付近に出現するピーク

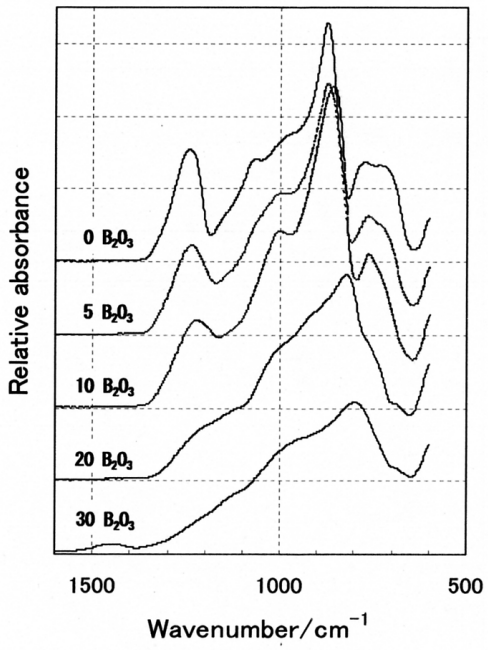


図 2. (100-x)(Na2O･ZnO･2P2O5)･4xB2O3 ガラスの ATR スペクトル．

は環状構造をもつ3配位ホウ素によるものと推定できる[10]．

以上の結果は，Youssef らが CaO-B2O3-P2O5 系のガラスで報告している結果[11]とほぼ一致している．彼らは試料調整に KBr 錠剤法を用いており，一方，本結果は ATR 法を用いている違いがある．

ラマンスペクトル

図3に，(100－x)(Na_2O･ZnO･$2P_2O_5$)･$4xB_2O_3$　(x=0～30) ガラスにおける B_2O_3 量の変化に対するラマンスペクトルの測定結果を示す．結果は FT-IR ATR スペクトルとよく対応しており，最初，B_2O_3 を含まないガラスにおいて，700cm^{-1} 付近にリン酸鎖の対象伸縮振動ν_s(P-O-P)に帰属されているものと，1170cm^{-1} 付近に非架橋酸素に関係した$\nu_s(PO_2)^-$の振動に帰属されるものと，二つの強いピークが認められる．その他に弱いピークとして350cm^{-1}付近のδ(P-O-P)，1270cm^{-1} 付近の$\nu_{as}(PO_2)^-$などが認められ，各種のメタリン酸塩ガラスで観測されている結果と一致する[12]．

B_2O_3 量の増加につれて，1170cm^{-1} のピークはブロードになって低波数側にシフトしていく．また，700cm^{-1}のピークも強さが減少してブロードになり，低波数側にシフトするが B_2O_3 の量が 20%以上になると 750 cm^{-1}付近のピークが明らかになってくる．350cm^{-1}付近のブロードなピークの強度は減少するが，大きな波長シフトはない．以上の B_2O_3 添加量とスペクトル変化の推移は，報告されている結果とよく一致する[10,11,12]．

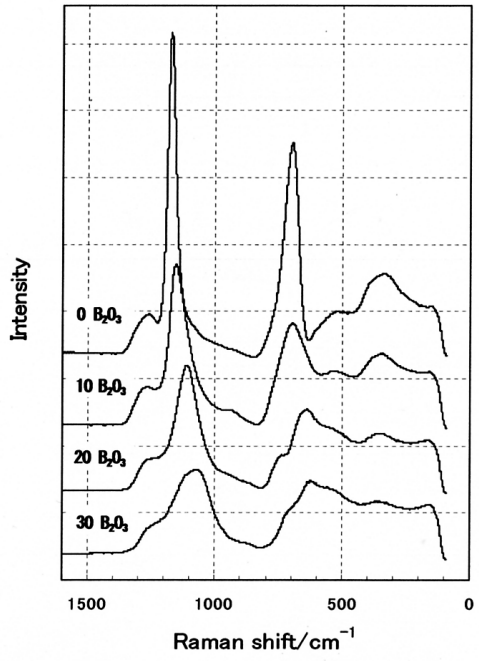


図 3.　(100-x)(Na2O･ZnO･2P2O5)･4xB2O3 ガラスのラマンスペクトル.

MAS NMR スペクトル

(100－x)(Na_2O･ZnO･$2P_2O_5$)･$4xB_2O_3$　(x=0～30) ガラスについての ^{31}P MAS NMR スペクトルの結果を図4に示す．スペクトルはリン原子周りに配位している 4 個の酸素の結合状態を反映している．得られたスペクトルの波形分離を試みたが，系統的な結果を得るには更に検討を要することが分かったので，ここではピーク位置の変化についてのみ議論する．

メタリン酸塩ガラス(x=0)において，-23ppm と-8ppm にピークをもつ．主として，前者はリン酸鎖を形成している架橋酸素2個をもつQ^2サイトによるもので，後者は鎖終端の架橋酸素 1 個をもつQ1 サイトによるシグナルと判断される[5,11,13,14]．

さらに，B_2O_3 量を増加させると，ピークはブロードになり，その位置は量に比例して正にシフトし，30%B_2O_3 で -18ppm になる．ピーク位置の正へのシフトは，P 原子周りの静電遮蔽が小さくなることを意味する．この挙動はリン酸鎖の開裂と解釈されている．

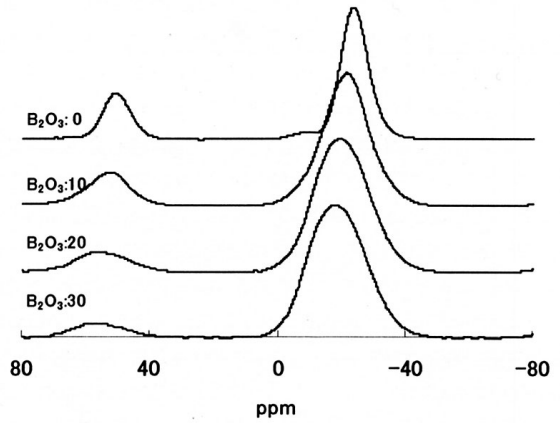


図 4. (100-x)(Na2O･ZnO･2P2O5)･4xB2O3 ガラスの ^{31}P MAS NMR スペクトル.

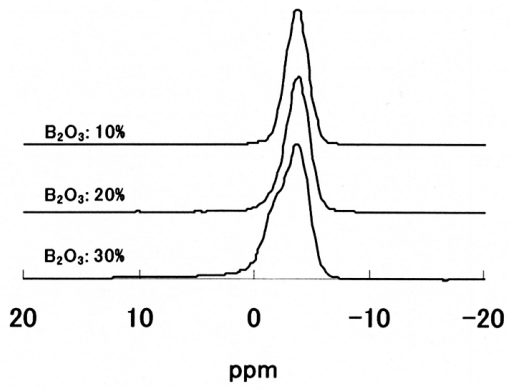


図 5.　(100-x)(Na2O･ZnO･2P2O5)･4xB2O3 ガラス ^{11}B MAS NMR スペクトル.

同系列のガラス試料についての ^{11}B MAS NMR スペクトルを図5に示す.このスペクトルにおいても,^{31}P MAS NMR スペクトルと同様単一のピークを示すが,B_2O_3 量を増加させてもピーク位置の-3.75ppm はほとんど変化しない.ただ,正側のピーク裾野が広がり,30%B_2O_3 で明確なショルダーが現れる.そのピーク位置は-1.6～-2ppm と見積もられる.それらのピークはどちらも酸素4配位ホウ素に基づくとされている.前者は第二近接原子にリンが存在し,すなわちB-O-Pの網目単位を形成していることを示していると報告されている[15].後者は,ホウ酸亜鉛ガラスや分相したホウリン酸塩ガラスに見られ,B_2O_3 の多い領域においてこのピークが出現することから判断して,リン酸とは直接網目を形成していないホウ酸塩の構造単位が生成した結果であると思われる.

3.2　ホウ酸添加に伴うガラス構造変化

メタリン酸ナトリウム･亜鉛ガラス（Na_2O･ZnO･$2P_2O_5$）に少量の B_2O_3 を添加すると耐水性が飛躍的に向上する.これは,リン酸塩ガラスがもつ独特のガラス構造によるものと考えられる.従来からリン酸塩ガラスに B_2O_3 や Al_2O_3 を添加していくと,耐水性が向上することが知られており,それらを加えたときのガラス構造変化について数多くの報告がある[16].ここでは,それらの報告を参照しながら,本ガラス系におけるガラス構造変化を,上記の分光スペクトルの結果をもとに考察を進め,次の段階における耐水性向上を図るための指針を得ることを目的とした.

メタリン酸塩ガラスは,形式的には無限の鎖状構造から成るとされている.しかし,実際には予期しない水の含有や環状構造が存在するので,40～100 程度の鎖状リン酸アニオンからなる構造と考えられている[16].このような鎖状分子を,本ガラス系では,主として亜鉛イオンが架橋していると思われる.また,メタリン酸は,リンと酸素の比,[O]/[P]=3.0 で定義されるが,それに B_2O_3 を添加することは,その比が3.0を超えてポリリン酸塩ガラスの構造に変化していると考えなければならない.そして,[O]/[P]=3.5 となるピロリン酸塩ガラスでは計算上,リン酸2分子の構造となるが,その値は B_2O_3 量10%と 20%の間で超えることになる.すなわち,本ガラス系試料の20% B_2O_3 ガラスと30% B_2O_3 ガラスは,架橋酸素をもたない独立したリン酸アニオン（正リン酸基）を含有することになる.ガラス網目形成アニオンの構成がこのような状態になると,ケイ酸塩ガラスではガラス化が困難になる組成域になるが,リン酸塩ガラスではガラス形成には,リン酸アニオンのみならず,非架橋酸素イオンと結合したカチオンによるアニオン間の架橋が重要な役割を演じる.この系では,亜鉛イオンは4配位をとることが知られており,ガラス形成能が大きい.その上,添加成分である B_2O_3 はガラス網目形成成分であり,耐水性改善にはリン酸アニオンとの相溶性,つまり両者が共通の網目形成に関与するか否かが鍵になる.

メタリン酸塩ガラスに B_2O_3 を加えていくと,最初,リン酸鎖が開裂してP-O-P結合が減少して鎖の長さが短くなり,同時に2個の非架橋酸素からなるQ^2サイト(ラマンスペクトル：1170cm^{-1})の数も減少していくことが,図2～5 に示した各種測定のスペクトル変化から分かる.Ducel らによれば[10],ラマンスペクトルにおける1170cm^{-1} のピークが B_2O_3 量の増大とともに低波数側にシフトしていくのは,$(PO_2)^-$ 単位がホウ酸単位との結合によって種々のP-O-Bのホウリン酸グループが出現し,それらのグループ内のリン酸単位に帰属すると述べている.そして,彼らはP-O-Bの振動モードについては,ラマンスペクトルにおいて630cm^{-1}と720cm^{-1}付近のラインに帰属するとしており,図3に示されるように,B_2O_3量が20%以上のガラスでそれらの存在が認められる.

30% B_2O_3 ガラスにおいて,図 3 に示される 1400～1500cm^{-1} のピークや図 5 における-2ppm 付近のショルダーに認められる環状ホウ酸の存在は,ホウリン酸を構造単位とする網目の生成が止まり,ガラス網目構造の弱化を意味する.また,IR とラマンの各々のスペクトル(図3と4)において,B_2O_3≤10%と B_2O_3≥20%のガラスでは異なるスペクトル変化を示す.$B_2O_3$10～20％の組成域に,[O]/[P]=3.5 となるピロリン酸塩ガラスがあることは前に述べた.したがって,各種のスペクトルの解析結果は,前報で示した耐水性がこの組成域において極大を示すという結果を,ガラス構造において密接な関係あることを示唆している.

以上の考察を,B_2O_3 添加による組成変化と構造単位の変化を模式的に図6に示した.つまり,リン酸鎖の基本単位,$[O_2PO_{2/2}]^-$に B_2O_3 が導入されて,例えばホウリン酸の基本単位,$[O_{3/2}BOP_{3/2}]^-$が生成し,前者が消費されていく様子を単純な仮定による計算を行った.B_2O_3 を 20%含むガラスにおいて前者と後者の数が等しくなることを計算結果は示しており,一方,実験結果はさらに B_2O_3 を添加しても,すべてが B-O-P 結合に消費されないことを示している.

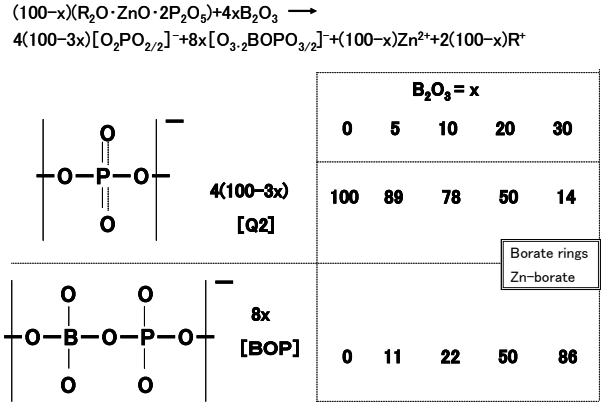


図 6.　B_2O3 添加による組成と網目構造単位の変化の模式図.

4. B_2O_3の一部を他の3価成分で置換したときの耐水性に及ぼす効果

前節で検討した結果から，20% B_2O_3 を含む組成を基本にして，B_2O_3の一部を各種の 3 価成分で置換したときの耐水性に及ぼす効果を調べた.

ガラス組成は，$20Na_2O\cdot 20ZnO\cdot (20-x)B_2O_3\cdot 40P_2O_5\cdot xR^{III}_2O_3$（$R^{III}$: Al, In, La）である．結果を図 7 に示す.実験した 3 元素について，何れも少量の置換で耐水性に及ぼす効果は顕著であった.中でも，Al_2O_3置換の効果は最も大きい.しかしながら，この素材開発の目的の一つである多量の銀イオンを含有したガラスを作製するためには，Al_2O_3の含有量は 4%が限度であり，5%では溶融条件によっては失透する．図中▲で示したものは，3% Al_2O_3，1%In_2O_3，1%La_2O_3 の計 5%を 5%B_2O_3 と置換したガラスについて侵食量を求めたもので，Al_2O_3置換と同等の耐水性をもつことが分かった．B_2O_3 の 5%を $R^{III}_2O_3$ で等モル置換することによって 20 倍以上耐水性を向上させることができた.

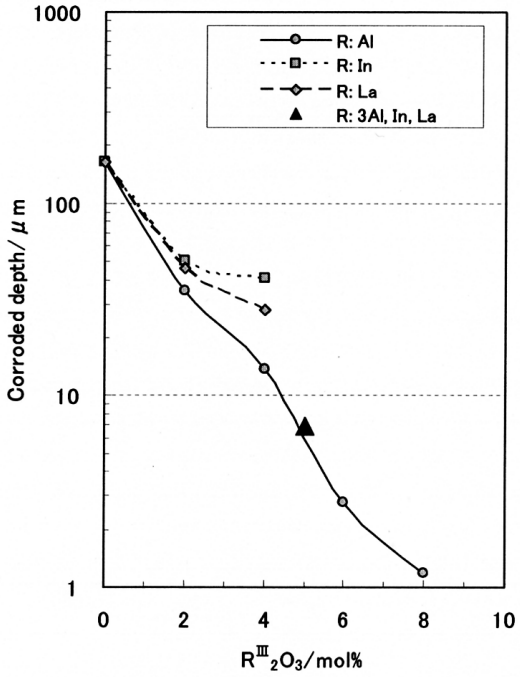


図 7.　$20Na_2O\cdot 20ZnO\cdot (20-x)B_2O_3\cdot 40P_2O_5\cdot xR^{III}_2O_3$ ガラスの水による侵食厚さ.
（R^{III}: Al, In, La），
93℃，100ml の水中，4 時間浸漬.

5. 混合 1 価(可動)カチオンガラス

5.1 混合アルカリ効果

ガラスにおける混合アルカリ効果は，異種のアルカリイオンや 1 価カチオンを混合したときに，物性値が加成性から大きくずれる現象で，特に物質移動現象において顕著である.

リン酸塩ガラスにおける混合アルカリ効果に関する報告は比較的少ないが，ケイ酸塩ガラスなど他のガラス系と本質的に変わりないと判断されている.しかしながら，最近,アルミナ･リン酸塩ガラスの電気伝導性において，Al_2O_3 を 8%含むときに混合アルカリ効果がほとんど現れなくなるという現象が報告されている[17]．本研究において 3 価成分の影響を重点的に耐水性の改善を検討しており，また，アルカリを混合したときの効果の一つに，耐水性の向上があるので，リン酸塩ガラスにおける混合アルカリ（1 価カチオン）効果という側面も加えて結果を考察する.

5.2 実験したガラス組成

実験に供したガラスの組成は，$20R_2O\cdot 20ZnO\cdot 14B_2O_3\cdot 3Al_2O_3\cdot In_2O_3\cdot La_2O_3\cdot Bi_2O_3\cdot 40P_2O_5$ 組成（R:Na, K, そして Ag）であり，19 種の試料は，1 価成分 R はNa, K, Ag のそれぞれを単一に含む組成を頂点とする三角図の中で均等に分布する組成点から選択された． 図 8 に実験試料の組成点を図示した．表 1 に 1 価成分の調合組成と測定したいくつかの物性値を示す.

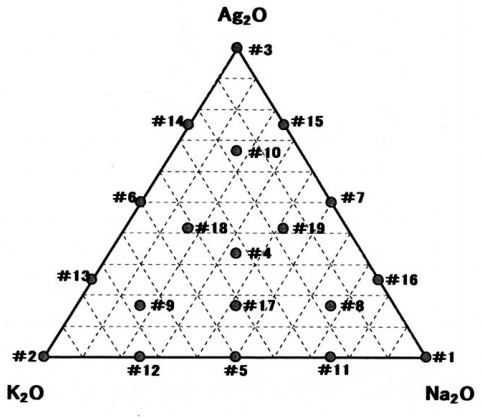


図 8.　Na, K, Ag の 1 価成分を単一に含む組成を頂点にして表した実験試料の組成点.
図中の番号は，表 1 の試料番号.

このガラス組成は，**3.** 節で検討した $20Na_2O\cdot 20ZnO\cdot 20B_2O_3\cdot 40P_2O_5$ の B_2O_3 の一部を他の 3 価成分で置換したものである．また，1 価成分も他に K と Ag が加わっているので，構造を確認するため各 1 価元素を含む#1～#4 のガラスと，**3.** 節で検討した系との ATR スペクトルとラマンスペクトルを比較して，ガラス構造における変化を調べた．その結果を図 9 と図 10 に示す．また，#3 ガラスは 20%の Ag2O を含んでいるので，Fig.11 に示すように，分光透過スペクトルを測定して，吸収端，コロイド生成の有無を調べた． ラマンスペクトルと ATR スペクトルの結果から，先の B_2O_3 を 20%含むガラスと B_2O_3 の一部を他の 3 価元素で置換し，更に 1 価元素の種類や量比を異にするガラスの間には，それらスペクトル

表 1.　ガラス試料の組成，密度，耐水性試験による単位面積当たりの重量減少量，侵食厚さ，熱膨張係数，ガラス転移温度，d 線における屈折率，および，アッベ数.

Glass compositions:　$20R_2O \cdot 20ZnO \cdot 14B_2O_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot In_2O_3 \cdot La_2O_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 40P_2O_5$

Glass	R_2O			Density	Weight loss / $mg \cdot cm^{-2}$	Corrosion depth / μm	Thermal expantion coeff. / $10^{-7}K$	Tg/℃	Refractive index (d:587.6nm)	Abbe number, n_d
	Na_2O	K_2O	Ag_2O							
#1	20			3.0217	2.410	7.973	109.5	456.9	1.55888	60.55
#2		20		2.9119	1.360	4.685	119.8	493.2	1.54299	61.70
#3			20	3.9268	0.010	0.025	104.2	413.6	1.65124	51.00
#4	6.67	6.67	6.67	3.2903	0.118	0.359	116.8	433.8	1.58577	57.32
#5	10	10		2.9746	0.805	2.705	119.6	453.5	1.55247	61.18
#6		10	10	3.4119	0.046	0.135	110.6	426.1	1.59734	55.75
#7	10		10	3.4819	0.147	0.423	113.7	432.1	1.60608	55.20
#8	13.33	3.33	3.33	3.1590	0.318	1.007	117.5	440.9	1.57269	58.92
#9	3.33	13.33	3.33	3.0934	0.205	0.662	116.5	438.8	1.56495	59.66
#10	3.33	3.33	13.33	3.6111	0.035	0.095	111.8	412.1	1.61913	53.98
#11	15	5		3.0005	0.834	2.779	118.2	450.4	1.55599	60.96
#12	5	15		2.9416	0.648	2.204	122.6	458.3	1.54814	61.80
#13		15	5	3.1632	0.132	0.418	115.5	441.2	1.57042	58.44
#14		5	15	3.6679	0.027	0.072	110.1	413.1	1.62425	53.31
#15	5		15	3.7064	0.037	0.099	108.8	419.2	1.62888	53.07
#16	15		5	3.2519	0.578	1.776	112.4	441.2	1.58252	57.79
#17	8.33	8.33	3.33	3.1339	0.165	0.527	118.3	439.7	1.56917	58.98
#18	3.33	8.33	8.33	3.3539	0.099	0.295	118.4	425.9	1.59169	56.57
#19	8.33	3.33	8.33	3.3850	0.124	0.366	117.7	427.9	1.59600	56.23

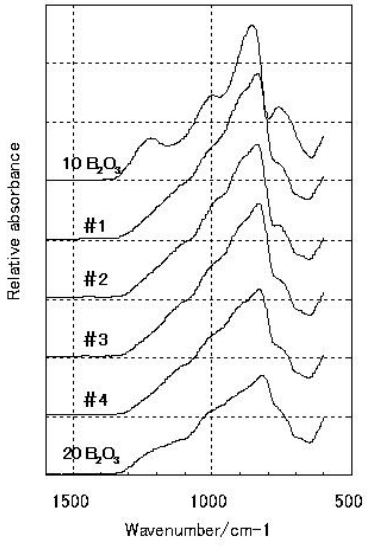


図 9. ガラスの ATR スペクトル.
#1～#4：表 1 参照. xB_2O_3：図 2 参照.

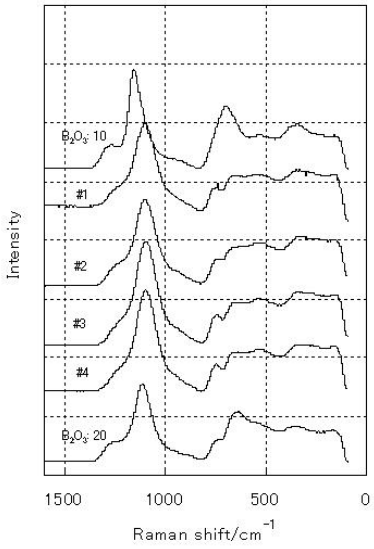


図 10.　ガラスのラマンスペクトル.
図中の key は，図 9 と同様.

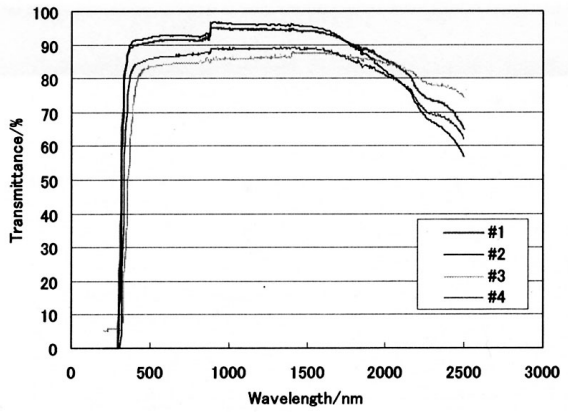


図 11.　ガラスの分光透過率曲線.
試料：#1～#4.

に本質的な違いはなく，したがって，ネットワークの基本構造は同じと判断できる．また，光の透過波長帯についても，銀含有ガラスの場合，若干長波長側にシフトする傾向が見られるが,吸収端について大きな違いはなく，コロイド生成による吸収も見られない.

5.3　測定結果と考察

密　度

当然のことながら，この3元系における密度変化は，原子量の大きい銀の含有量にほぼ比例する．一方，ナトリウムとカリウムの置換については，ほとんど密度変化を及ぼさない．ただ，カリウム置換がわずかに密度を減少させる.

酸素の1モル原子を基準にした分子容，M.V.　を計算した．図11にNa－K（#1と#2のタイラインに沿った組成），およびNa－Ag（#1と#3のタイライン上）のそれぞれの組成に対するM.V.の変化を示す．密度の結果とは反対に，Na－Ag置換ではM.V.変化は小さく，Agに置換するとM.V.もわずかに減少する．一方，Na－K置換ではKに置換していくとM.V.は直線的に増加する．結晶で測定されたイオン半径は，Naが0.97Å，Kが1.33Å，Agが1.26Åである．また，メタリン酸ガラスにおけるそれぞれの配位数は，Naが5.0，5.7，Kが6.7，Agが3.4である[16]．各イオンの密度変化に対応するのは，配位数の違いによるものと考えられる.

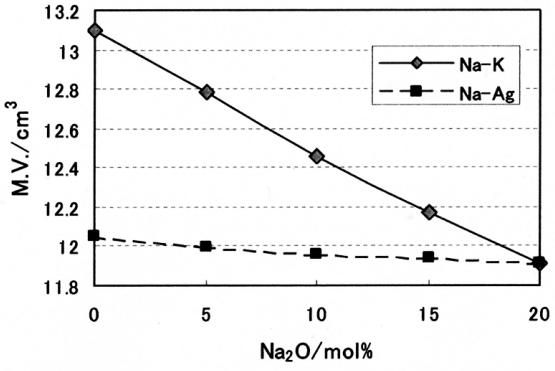


図 12.　1価イオン混合による分子容の組成変化.
タイライン：#1と#2（Na-K），
#1と#3（Na-Ag）.

熱的性質

熱膨張測定から得られた熱膨張係数，α　とガラス転移温度,Tg　の組成変化をそれぞれ図12と図13に示した．両図から推測されるように，熱的性質の組成依存性はかなり複雑である．もう少し詳しく見るために，三角図でNa頂点(#1)からNa頂点（#2），Ag頂点(#3)，そして，底辺の中点(#6)への,それぞれのタイライン,Na-K, Na-Ag, そして，Na-K/Ag,に沿ったαの変化を図15に示した．図から，カチオン混合によって極大値をとる．しかし，Ag頂点からのタイラインに沿った場合には上記のような傾向は示さず極大値をもたない．領域が明らかではなかったので図14には表わさなかったが,420℃の等温線とAg

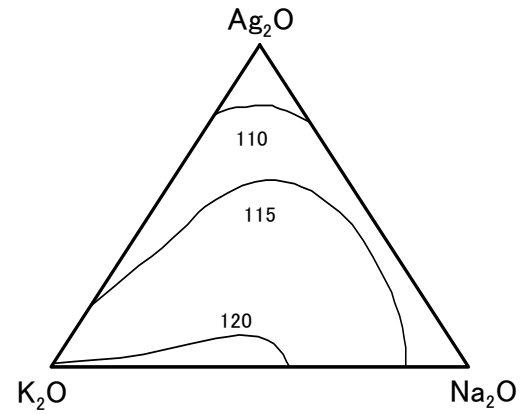


図 13.　熱膨張係数の三角ダイアグラム.
図中の数字の単位は，10^{-7}·K^{-1}.

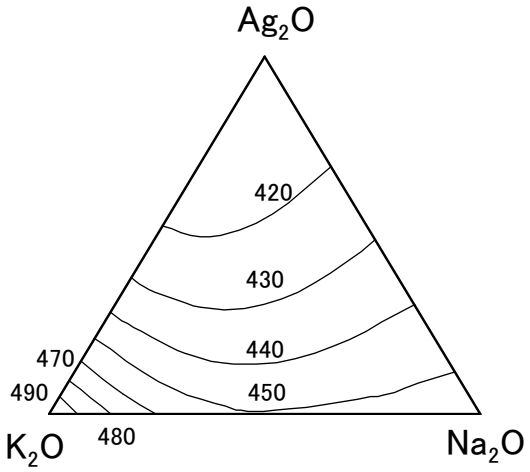


図 14.　ガラス転移温度の三角ダイアグラム.
図中の数字は，温度，℃.

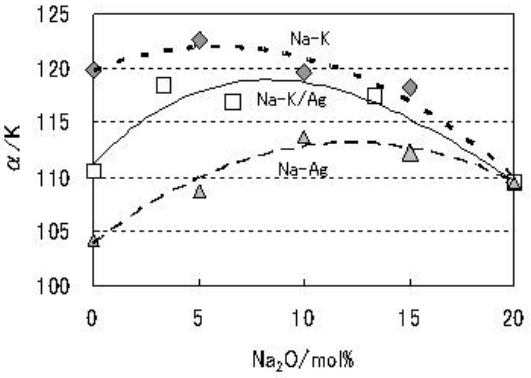


図 15. 1 価イオンを混合したときの熱膨張係数変化.
タイライン：#1 と#2 (Na-K),
#1 と#6 (Na-K/Ag),
#1 と#3 (Na-Ag).

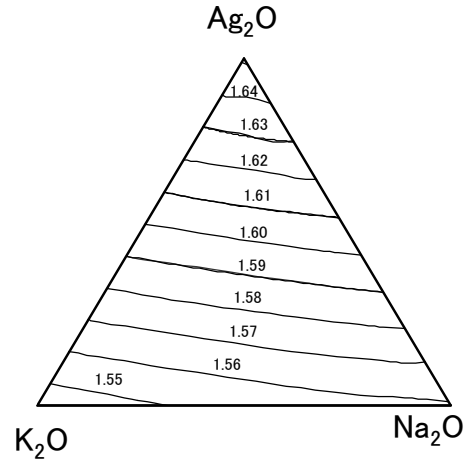


図 16.　屈折率の三角ダイアグラム.

頂点（＃3）で囲まれた組成域に，Tg が極小値となるところが存在すると思われる.

少し観点を変えてこれらの組成依存性を考察してみよう．Ag 濃度を一定にして Na と K を置換する組成変化，すなわち，Fig.13 と Fig.14 において底面に平行なタイラインに沿った物性変化は，α に関しては極大値を Tg に関しては極小値をもつことが分かる.これは一般的に混合アルカリ系に見られる現象である．逆に，Ag とアルカリの置換するラインではこのような傾向は見られず，少なくとも熱物性について，Ag は必ずしもアルカリイオンと同様な役割を演じていないということが言える．そして，Ag が物性に与える大略の傾向は，Ag の量が多くなるとα は減少し，同時に Tg も下がる．これは一般的に見られる傾向とは異なる．通常とは異なった効果を与える元素は，材料設計にあたって貴重な成分となる.

屈折率

この系のガラスに高濃度の銀を含有させることが主要課題の一つである．銀イオンの電子分極率が他のアルカリイオンのそれよりも大きいことから高屈折率が期待される.

組成に依存した屈折率を三角ダイアグラムに等屈折率線プロットして，図 16 に示す．依存性は銀の濃度の増加とともに屈折率が高くなった．一価イオンの置換によって最大約 0.1 の屈折率変化が生じる.ガラス中の Ag^+，Na^+，そして K^+のそれぞれのイオンは．可動性であるのでイオン交換可能である．イオン交換によって作製される屈折率分布型の光学部品設計において，屈折率差を大きく採ることができるのは，設計の自由度を上げることに関係して，重要な要素である.

耐水性

耐水性試験の結果を，純水中で 93℃，4 h 浸漬したときの侵食厚さ（μm）で評価した．その結果を図 17 に示

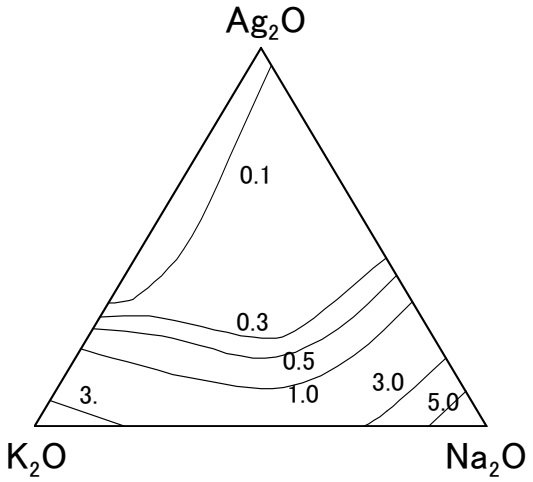


図 17. 侵食厚さの三角ダイアグラム.
図中の数字の単位は，μm.

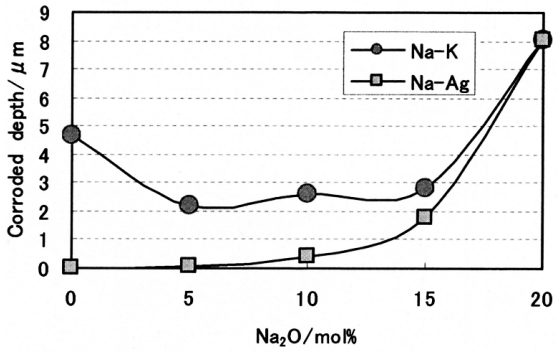


図 18. 1 価イオン混合による侵食厚さの変化.
タイライン：#1 と#2 (Na-K),
#1 と#3 (Na-Ag).

す．1価イオンのうち20%程度Agが含まれると，侵食厚さが数分の一から10分の一程度に減少する．この原因については明らかではないが，ガラス中に進入した水と1価イオンとの反応，そして，反応生成物とガラス網目との反応など，侵食機構に関わる違いがあると考えられるので,詳細な検討が必要である．

図18に耐水性に及ぼす混合アルカリ効果について，Na頂点とK頂点を結んだNa-Kラインと Na頂点とAg頂点を結んだNa-Agライン，両ラインに沿った組成によって侵食厚さを比較した．Na-Kライン上ではNaとKの混合によって侵食厚さが減少しており，すなわち，耐水性が向上しており，一般的な混合アルカリガラスにおける現象と一致する．一方，Na-Agライン上では，Agによって Na を置換していくと急激に侵食厚さが減少しており，混合アルカリ系に現れるような結果とはならない．耐水性に関しても，ガラス中における Ag イオンはアルカリイオンとは異なった効果を与えることが分かった．

5. ま と め

この報告は，前報に続いて耐水性を改善する目的でリン酸塩ガラスの構造を調べて，それに基づいて適正な組成を選択する過程，すなわち，材料開発のプロセスを記述した．その検討を経て，良好な耐水性をもった基本組成を決定し，銀を含む3種の混合1価カチオンガラス系の密度，熱物性，屈折率，耐水性などの性質を測定した．

Na_2O・ZnO・$2P_2O_5$ のメタリン酸塩組成をもつガラスに B_2O_3 を加えていくと10%程度で耐水性が極大になる．各種の分光手法を用いてガラス網目構造を調べたところ，B_2O_3 濃度が10%から20%の間までホウリン酸の分子内結合が進み，耐水性が向上する．それを過ぎると環状ホウ酸やホウ酸亜鉛などリン酸との分子内結合に与らないホウ酸が生成している様子がうかがえ，それにつれて耐水性が悪くなると解釈できた．

さらに耐水性の向上を図るために，B_2O_3 の一部を Al_2O_3, In_2O_3, La_2O3 と置き換えて，侵食量を1/20以下に抑えることができた．

物性測定に供したガラスは $20R_2O$・20ZnO・$14B_2O_3$・$3Al_2O_3$・In_2O_3・La_2O_3・Bi_2O_3・$40P_2O_5$ の組成をもち，1価イオン，Rに Ag を含む Na，K の3種の混合カチオンガラスである．1価イオンについての3元系の扱いで結果を考察して，イオン種の違いはガラス網目構造にほとんど変化を与えず，銀イオンはアルカリイオンと同様の役割を演じることが分かった．一方，熱物性や耐水性には銀とアルカリとは全く異なる組成依存性をもっている．Na と K を互いに置換した系の Tg や耐水性では一般的に認められている，いわゆる混合アルカリ効果を示した．ガラスに銀を多量に含有させることによって，高屈折率で，しかも比較的小さい波長分散性，ガラス転移温度の低下，耐水性の向上など特長ある材料特性が発現することが明らかになった．

謝辞 本研究は，多くの方々の協力を得て実施された．まず，研究協力者としてご尽力頂きました豊田中央研究所　本間隆彦主任研究員，また，いろいろな実験上のアドバイスを頂きました産業技術総合研究所関西センター山下勝氏に謝意を表します．そして，各種測定に関し，FT-IR　および　ラマンの分光測定は江崎泰雄氏,須藤栄一氏，NMR による測定は小岩井明彦氏，屈折率の測定は河崎朱里氏，化学分析は川合祐三氏，各位のご協力を頂き，測定結果の解釈などいろいろと研究を支えて頂きました．豊田理化学研究所　テクニカルスタッフの方々には，研究が迅速に進められるように，広範囲にご支援を頂きました．

以上，お世話になった方々に，紙面をお借りして心より感謝の意を表します．

ここで述べた研究の一部は，科学研究費補助金（基盤研究（C），課題番号：17560647）によって進められた．ここに記して，心より感謝致します．

引用文献

1) N.H.Ray, ‘ ‘Inorganic polymers,’’ Borophosphate glasses in **4&5**. p.79-90 and p.130-135, (1978) Academic press, London.
2) Guest editer : R.K.Brow, J.Non-Crryst.Solids, **263-264** (2000)1-435
3) N.H.Ray, Phys.Chem.Glasses, **16**(1975) 75-80.
4) A.M.Efimov, J.Non-Cryst.Solids, **209**(1997) 209-226.
5) M.Villa, M.Scagliotti, G.Chiodelli, J.Non-Cryst.Solids, 94(1987)101-121.
6) W.Matz, D.Stachel, E.A.Goremychkin, J.Non-Cryst. Solids, **101**(1988) 80-89.
7) 若林　肇, 豊田研究報告，59(2006)37-43.
8) A.Magistris, G.Chiodelli, M.Duclot, Solid State Ionics, **9-10** (1983) 611-616.
9) D.S.Kindred, Applied Optics, **29** (1990) 4051-4055.
10) J.F.Ducel, J.J.Videau, M.Couzi, Phys.Chem..Glasses, **34** (1993) 212-218.
11) N.H.Youssef, M.B.Amara, J.J.Videau, M.Menetrier, M.Couzi, Phys.Chem.Glasses, **45** (2004) 272-280.
12) M.Scagliotti, M.Villa, GChiodelli, J.Non-Cryst.Solids, **93** (1987) 350-360.
13) J.F.Ducel. J.J.Videau, K.S.Suh, J.Senegas, Phys.Chem. Glasses, **35** (1994) 10-16.
14) R.K.Brow, J.Non-Cryst.Solds, **194** (1996) 267-273.
15) R.K.Brow, D.R.Tallant, J.Non-Cryst.Solids, **222** (1997) 396-406.
16) R.K.Brow, J.Non-Cryst.Solids, **263&264** (2000) 1-28.
17) A.Faivre, D.Viviani, J.Phalippou, Solid State Ionics, **176** (2005) 325-332.

複雑構造を持つ Al_8V_5 ガンマ相合金の相安定化機構

水 谷 宇 一 郎

Stabilization mechanism of structurally complex Al_8V_5 gamma-brass

Uichiro MIZUTANI

The mechanism for the stability of the Al_8V_5 gamma-brass containing 52 atoms in its cubic unit cell has been investigated by means of first-principles FLAPW band calculations. We developed the FLAPW-Fourier method to gain a deeper insight into the Hume-Rothery electron concentration rule and revealed the presence of the V-3d states mediated resonance of electrons with different sets of lattice planes. The resonance involved is found to be substantial not only at $|\mathbf{G}|^2 = 18$ or {330} and {411} zones but also at those in the range $14 \leq |\mathbf{G}|^2 \leq 30$. The sp-partial DOS is found to form the pseudogap over the energy range below the Fermi level up to +2.2 eV, being consistent with opening of the window in the energy dependence of the Fourier coefficients. The stabilization mechanism of the structurally complex compound Al_8V_5 has been attributed to the formation of highly condensed bonding states below the Fermi level due to this unique resonance. It is also found that the Al_8V_5 is stabilized at e/a=1.94 rather than 21/13 expected from the conventional Hume-Rothery electron concentration rule and that the valency of V is 0.23. Both the Fermi diameter $2k_F$ and the reciprocal lattice vector $|\mathbf{G}|^2$ of sets of lattice planes participating in the resonance of mobile electrons are deduced from the FLAPW-Fourier method. The $\{2k_F\}^2$ versus $|\mathbf{G}|^2$ plot for a series of gamma-brasses has provided theoretical proof for the Mott and Jones matching condition proposed in 1936 on the basis of the free electron model.

1. はじめに

Al-V 合金系には Al_8V_5 定比化合物が存在する [1]. Brandon et al.はその単結晶を作成して測定した X 線回折スペクトルを解析することで、この合金が空間群 $I\bar{4}3m$ に属し、単位胞に 52 個の原子を含み Cu_5Zn_8 ガンマ相合金と同じ構造であることを明らかにした [2]。具体的には、bcc 格子を *x*, *y* 及び *z* 方向に 3 個づつ積み重ねた後で、中心とコーナーの原子を除き、残った 52 個の原子位置を緩和することで得られる構造である [3].

ガンマ相合金の構造は $I\bar{4}3m$ あるいは $P\bar{4}3m$ の空間群を満たすように立方体の中心とコーナーに 26 個の原子から成るクラスターを配置することでも記述される [4]。26-原子クラスターは、一番内側に 4 つの頂点を持つ 4 面体(Inner Tetrahedron を略して IT)、その外側にもう一つの 4 面体(Outer Tetrahedron を略して OT)と 6 個の頂点を持つ 8 面体(Octahedron を略して OH)、さらにその外側に 12 個の頂点を持つ立方 8 面体(Cubo-Octahedron を略して CO)で形成される。Brandon et al.[2]によれば、IT には 2 個の Al 原子と 2 個の V 原子、OT には 4 個の V 原子、OH には 4 個の V 原子と 2 個の Al 原子が混在し、CO には 12 個の Al 原子が入ると結論している。これで化学量論組成 Al_8V_5 が満たされている。

我々は Al_8V_5 合金を作成し、その構造解析を行った [5]。この化合物は 1670°C という極めて高温で包晶反応を経て生成するため、単相化が極めてむずかしいことがわかった。実際、高周波炉で溶解後の試料には V-rich な bcc 相がデンドライト組織を形成して析出した。しかし、1050°C で 24 時間熱処理することで Al_3V がわずかに残るものの、デンドライト相をほぼ完全に消失させた試料を得ることが出来た。この試料を粉末化して SPring-8 の BL02B2 に設置されている粉末結晶構造解析装置を使って構造解析を行った。Rietveld 解析で得られた構造は Brandon の結果をほぼ支持したが OT 及び CO サイトにもそれぞれ 10%程の Al 原子と 10%程の V 原子が混在する構造を得た [5]。

Cu_5Zn_8 及び Cu_9Al_4 ガンマ相合金は組成比が異なるに

2007 年 03 月 20 日　受理

もかかわらず、1原子あたりの平均価電子数 e/a はともに 21/13 となる。これは Hume-Rothery 電子濃度則として 1920 年代後半より経験的に知られてきた [6]。1936 年、Mott and Jones[7]はガンマ相の X 線回折スペクトルに現れる最強線の{411}と{330}で作られる Brillouin zone に自由電子のフェルミ球が内接する電子濃度が 1.538 となり 21/13 に近いことを指摘し、この Fermi surface-Brillouin zone 相互作用で電子系のエネルギーを下げてガンマ相構造を安定化させると主張した。組成比が違っても特定な電子濃度で特定な構造を安定化させることを見事に説明したこの理論は Hume-Rothery 電子濃度則の理論的解釈として高く評価された。しかし、1957 年、Pippard が Cu のフェルミ面は{111}面にネックを持っており pure Cu ですら自由電子模型が破綻していることを指摘した [8]。Hume-Rothery は貴金属合金に対して自由電子模型が破綻している事実を重く受け止め、自由電子模型を越える新しい理論の必要性を訴えた [9]。しかし、Mott, Jones も含めて当時の理論物理学者は沈黙していた。

1984 年に Al-Mn 系で準結晶が発見された [10]。その後、Tsai らは Al-Cu-TM (TM=Fe, Ru, Os)[11], Al-Pd-TM (TM=Mn, Re)[12]で熱的に安定な準結晶を続々と発見した。彼らは構成元素の e/a を Al=3, Cu=1, Fe=Ru=Os=-2.66, Pd=-0.6, Mn=Re=-3.66 と仮定して、合金の平均の価電子数を計算すると準結晶は常に e/a=1.8 付近で生成していると指摘し、この Hume-Rothery 則を guiding principle として新しい準結晶を探索した。Tsai [13]はこの平均価電子数からフェルミ球の直径 $2k_F$ を計算し、X 線回折スペクトルに現れる強い回折線から逆格子ベクトル K_p を求めて、Mott and Jones が提案したマッチング則 $2k_F=K_p$ が成り立っているかどうかを調べた。図 1 に示すように、マッチング則はある程度成り立っているように見えるが、自由電子模型が破綻している実際の 3 元系合金にこのような単純な解析がどの程度意味があるのか不透明のままであった。

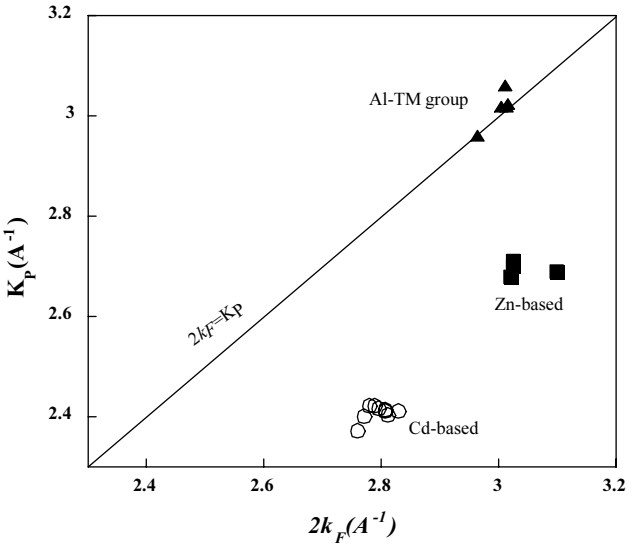


図1. 熱的に安定な準結晶群に対するフェルミ直径 $2k_F$ とX線回折スペクトルの主回折ピーク位置から求めた逆格子ベクトルの大きさ K_p の関係[13]。$2k_F$ の値は遷移金属に対してRaynor[18]が提唱したe/a値を用いて計算されている。

実際の合金の電子構造は自由電子模型では記述出来ない。我々は第一原理のバンド計算を使って①Hume-Rothery 電子濃度則の解釈、②Mott and Jones が自由電子模型で提出したマッチング則 $2k_F=K_p$ の背後にある物理の検討、さらに③遷移金属の e/a を評価する手法の確立を目指す研究を行ってきた。具体的には、Cu_5Zn_8 と Cu_9Al_4 ガンマ相合金は組成比が異なるにもかかわらず共に e/a=21/13 において安定化している機構を解明した [14]。さらに、TM_2Zn_{11}(TM=Ni, Pd, Co, Fe)ガンマ相合金における Ni, Pd, Co, Fe の e/a を評価した [15]。

Al_8V_5 ガンマ相合金の場合、フェルミ準位近傍の電子状態は V-3d バンドが支配していると考えられる。本研究では、自由電子模型が明らかに破綻している Al_8V_5 ガンマ相合金に対する①相安定化機構を考察し、②マッチング則 $2k_F=K_p$ の物理を考察する。さらに、③V の e/a の評価を行うことにする [16]。

2. Al_8V_5 ガンマ相合金の電子構造の計算

2.1 原子構造

‘はじめに’で述べたように、Brandon et al.及び我々が行った Al_8V_5 ガンマ相合金に対する構造解析の結果には各サイトに化学的不規則性が残っている。第一原理のバンド計算では、このような不規則性を排除した規則構造を用いることが要求される。そこで、組成を Al_8V_5 からずらすことなく、実験で得られた原子構造からのずれを最小限に押さえた規則構造として、IT に 4 個の Al, OT に 4 個の V, OH に 6 個の V、そして CO に 12 個の Al を配置した。こうして得られた規則構造を図 2 に示す。格子定数は実験で得られた値 9.223 Å を用いた [2].

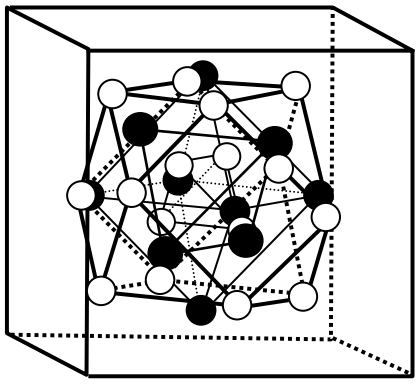


図.2. FLAPW計算に用いたAl_8V_5ガンマ相合金の26-原子クラスター[16]。○: IT (Al) 及び CO (Al). ●:OT(V)及びOH(V).

2.2 第一原理バンド計算 FLAPW 法

FLAPW は Full potential Linearized Augmented Plane Wave の略であり、全電子法による第一原理バンド計算の手法の一つである [17]。結晶の中を伝播する波動関数は

$$\psi_i(\mathbf{r},\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} C^i_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \phi(\mathbf{r},\mathbf{k}+\mathbf{G}) \qquad (1)$$

と書かれる。ここに $\mathbf{k}$ は Bloch の波数ベクトル，$\mathbf{G}$ は逆格子ベクトル、i はバンド指数、$\phi(\mathbf{r},\mathbf{k}+\mathbf{G})$ は FLAPW 基底関数と呼ばれ、半径 a の Muffin-Tin ポテンシャル（Muffin-Tin を以後 MT と略す）の外と内でそれぞれ

$$\phi(\mathbf{r},\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \Omega^{-1/2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \qquad (r \geq a)$$

$$\phi(\mathbf{r},\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \sum_{lm} \left[A_{lm}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) u_l(E_l,r) + B_{lm}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \dot{u}_l(E_l,r) \right] Y_{lm}(\hat{r}) \qquad (r < a) \qquad (2)$$

である。ここに $u(E_l,r)$ 及び $\dot{u}_l(E_l,r)$ は MT 球内で解いたエネルギー E_l における Schrödinger 方程式の動径波動関数及びその微分であり、$Y_{lm}(\hat{r})$ は球面調和関数である。係数 $A_{lm}(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ と $B_{lm}(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ は MT 球の内と外で波動関数とその微分が連続となるように決められる。式(1)では逆格子ベクトルを変数に和を取るが、Al_8V_5 ガンマ相合金の場合、その数は約 2900 個であった。

3. Al_8V_5 ガンマ相合金の安定化機構

3.1 電子構造

図3にFLAPW法で計算したAl_8V_5ガンマ相合金のE-k関係及び全状態密度を示す[16]。フェルミ準位をはさんで-3eV付近から+3eVのエネルギー領域に存在する分散が小さく密集した電子状態はV-3dバンドである。V-3dバンドはフェルミ準位より+0.5eV付近に深い擬ギャップを形成し二つに分裂している。LMTO-ASA法でV-3d/Al-3pの軌道混成項をはずすとこの擬ギャップが消えることから、これはV-3d状態がAl-3p状態と混成して結合、反結合バンドに分裂した結果と理解出来る。しかし、フェルミ準位より上に存在する擬ギャップは電子系のエネルギーの利得に結びつかないので別の安定化機構を考

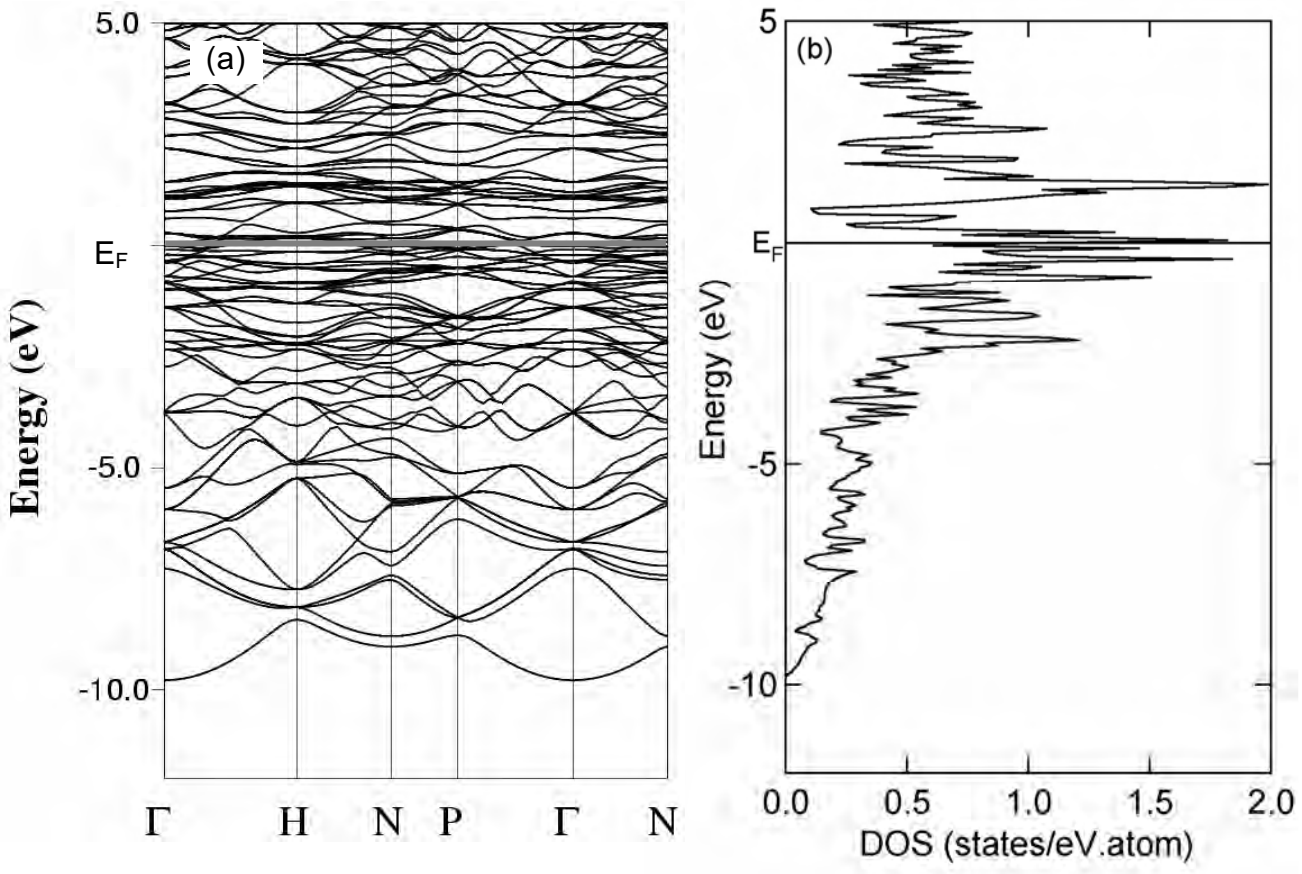


図 3 FLAPW 法で計算した Al_8V_5 ガンマ相合金の(a) E-k 関係と(b) 全状態密度 [16]。

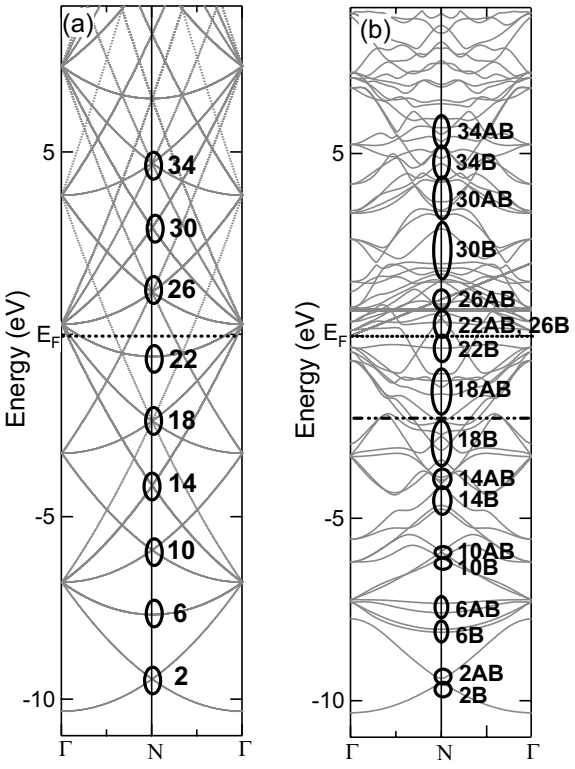


図4 Al_8V_5ガンマ相合金に対して(a)自由電子模型で求めた分散関係、数字は$|G|^2$値を示す。(b) LMTO-ASA法でV-3d/all other statesの軌道混成を強制的にゼロにして求めた分散関係。AB, Bは反結合、結合の略。二点鎖線は$|G|^2$=18による共鳴効果。+0.5eV付近にV-3d準位が存在する[16]。

えなければならない。しかし、この系にはフェルミ準位直下に擬ギャップはない。

図 4(a)は Al_8V_5 ガンマ相合金に対して自由電子模型で作ったΓN 方向の E-k 関係である [16]。ここに、N 点は bcc の Brillouin zone における{110}面の中心であり、ミラー指数 $\{hkl\}$のうち、その２つの整数が奇数のゾーンは還元すると N 点を通過する。図 4(a)において、自由電子を意味する放物線が N 点で何本も交差しているが、その中で最もエネルギーが低い固有値は-9.5eV 付近にある。これは{110}面の中心の N 点における固有値を意味し、$|\mathbf{G}|^2=2$と同定出来る($\mathbf{G}$は $\frac{2\pi}{a}$ の単位であり、$|\mathbf{G}|^2$はミラー指数の２乗和に等しい)。図 4(a)に記入したように、N 点で交差する自由電子のエネルギー固有値は低い方から順番に $|\mathbf{G}|^2=2,6,10,14,18,22,26,30,34\cdots$ と同定される。

図 4(b)は LMTO-ASA 法で V-3d と他の全ての電子状態との混成項を切った場合に得られる E-k 関係である [16]。V-3d バンドは他の電子状態との混成が失われ、その電子状態はフェルミ準位より+1eV 付近に準位(level)となって残る。しかし、その他の電子状態間の相互作用は残っているのでこの分散関係は Al_8V_5 ガンマ相に対する Nearly Free Electron 近似で得られた分散関係を表すと言える。N 点における電子状態の中で $|\mathbf{G}|^2=2$を例に取れば、{110}面上の電子波が格子の周期と共鳴して定在波を生み、結合(Bonding)-反結合(AntiBonding)の状態にわずかだが分裂する様子が見て取れる。図には、これを 2B, 2AB の記号で示した。順次、N 点におけるよりエネルギーの高い電子状態は図 4(a)を参考にして図 4(b)に示すように同定出来る。

図4(b)において、Cu_5Zn_8やCu_9Al_4ガンマ相合金で主役を演じてきた$|\mathbf{G}|^2=18$の電子波は{330}と{411}格子面群との共鳴により18Bと18ABを生むが、その位置はフェルミ準位より2.0eV程下がった位置にあることがわかる。これに対して、フェルミ準位近傍の電子状態は$|\mathbf{G}|^2=22\sim26$で特徴づけられている。図4(b)から計算したAl_8V_5ガンマ相合金の状態密度(DOS)を図5に示す[16]。

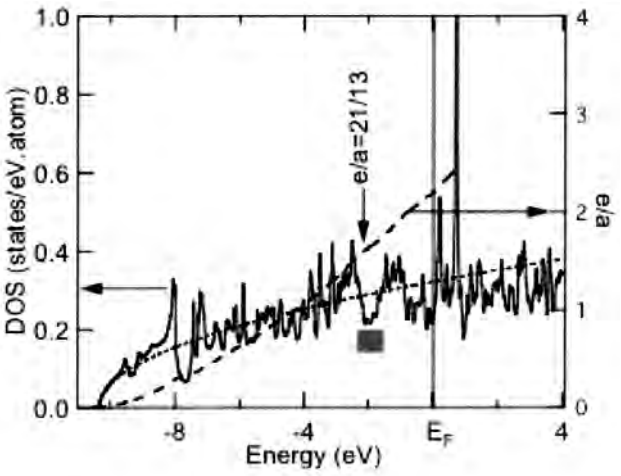


図 5. 図 4(b)から求めた Al_8V_5 ガンマ相合金の状態密度。-2eV 付近に存在する擬ギャップ以下に詰まる電子数は e/a=1.6 であるが、フェルミ準位以下に詰まる電子数は e/a=2.15 となる [16]。

$|\mathbf{G}|^2=18$共鳴効果が生み出す擬ギャップは-2eV付近に存在し、このエネルギー以下に詰められる電子数を数えると確かにe/a=21/13に近いことがわかる。それに対してフェルミ準位まで電子を詰めるとe/a=2.15となり、この系はe/a=21/13電子化合物ではないことが予想される。実際、図3に示したように、Al_8V_5ガンマ相合金のDOSにはフェルミ準位直下に擬ギャップはない。Fig.4(b)に基づいた議論はV-3dバンドを無視している。そこでMT球の外で$\mathbf{G}$を変数に平面波展開をするFLAPW法を活用してV-3d

バンドが存在する下での格子面群と電子波の共鳴条件を詳しく調べることにする。

3.2 FLAPW-Fourier 解析

Brillouin zone の N 点における電子状態は上に述べたように、３つのミラー指数の内の二つが奇数でその二乗和が $|\mathbf{G}|^2 = 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34\cdots$ となる逆格子ベクトルで指定される。従って、N 点上の FLAPW 固有関数は MT 球の外側でこれらの $|\mathbf{G}|^2$ で展開されるフーリエ成分を持つ。そこで各エネルギー固有値でそれぞれの $|\mathbf{G}|^2$ 値におけるフーリエ係数 $|C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(E)|^2$ を抜き出し、$|\mathbf{G}|^2$ 値毎にそのエネルギー依存性を調べた。図 6 は得られた結果を (a) $|\mathbf{G}|^2 = 6$ 、 (b) $|\mathbf{G}|^2 = 10$, (c) $|\mathbf{G}|^2 = 14, 18$, (d) $|\mathbf{G}|^2 = 22, 26, 30$ 及び(e) $|\mathbf{G}|^2 = 34, 38, 42, 46, 50$ の 5 つの領域に色分けして示す [16]。FLAPW 法で計算した全状態密度も合わせて赤で示した。

図 6 の意味を考えよう。まず、図 3 に示した E-k 関係において N 点の電子状態に着目する。例えば-7.4eV 付近の電子状態は図 4(b)の助けを借りて $|\mathbf{G}|^2 = 6$ と特定され、V-3d バンドより深い位置にあるので自由電子的である。これを反映して図 6 における $|\mathbf{G}|^2 = 6$ のエネルギー分布は -7.4eV 付近に集中しシャープなエネルギー分布を呈する。これは MT 球の外側で $|\mathbf{G}|^2 = 6$ の波数を持つ電子波がこの格子面群と共鳴し-7.4eV 付近で結合・反結合状態に小さく分裂することを反映している。$|\mathbf{G}|^2 = 10$ においても、自由電子的でさらにシャープなスペクトルを示している。しかし、図 3 及び図 4 からわかるように、$14 \le |\mathbf{G}|^2 \le 30$ では電子のエネルギーが上がりエネルギー分散の小さい V-3d バンドが混じるため、図 6 の各スペクトルは大きく広がる。さらに興味深い点は緑色で示した $|\mathbf{G}|^2 = 22, 26, 30$ のスペクトルに特に顕著に見られるように、V-3d バンドを避けるように、フェルミ準位をはさんで結合と反結合状態に分布が大きく分裂することである。図 6 のスペクトルは MT 球の外側の電子状態を見ているから、空間的により広がった遍歴的電子が V-3d 状態を介して多くの格子面群と共鳴し結合-反結合バンドを生み

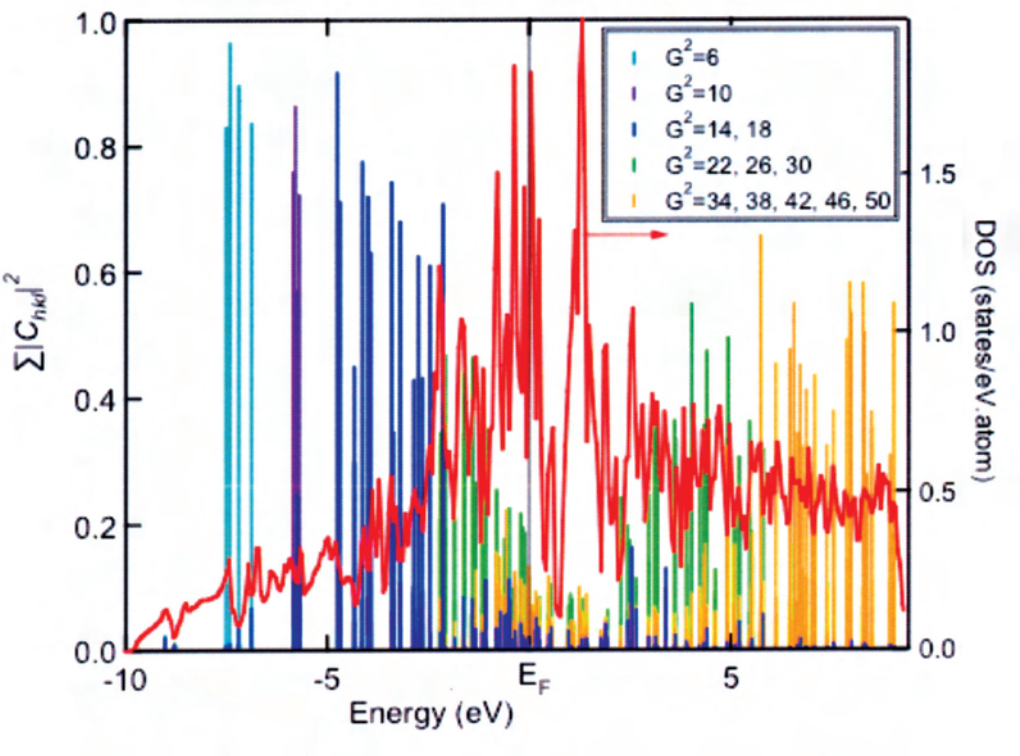


図 6. Al_8V_5 ガンマ相合金の N 点における FLAPW 波のフーリエ成分の２乗値のエネルギー固有値依存性。G^2=6 (水色), G^2=10 (紫), G^2=14, 18 （青）, G^2=22, 24, 30 (緑), G^2=34~50 (黄色)で示す。全状態密度は赤で示す [16]。

出した結果と理解出来る。我々はこの効果を V-3d states mediated resonance と呼ぶことにする。以下にこの d-バンドを介した共鳴効果が電子系のエネルギーを下げていることを示す。

図 6 で $|\mathbf{G}|^2=6$ 及び $|\mathbf{G}|^2=10$ の電子波のエネルギースペクトルはシャープでフェルミ準位より十分に深く沈んでいるのでこれ以上考えなくてもよい。それに対して $|\mathbf{G}|^2=14$ さらに $|\mathbf{G}|^2=18$ の電子波になると、フェルミ準位よりはるかに高い+5eV を越えるエネルギーまでそのスペクトルは広がる。しかし、重要な点はその重心はフェルミ準位よりも-3~-5eV 下がった位置にあり、これらの電子波は電子系のエネルギーを下げる効果が大きいことがわかる。次に、$22\le|\mathbf{G}|^2\le30$ の範囲の電子波では、フェルミ準位より上の+5eV 付近に多くの状態を作るもののフェルミ準位以下-2eV 付近にも沢山の結合状態を残しているので、この範囲の電子も系のエネルギーを低下させる寄与は無視出来ない。しかし、$34\le|\mathbf{G}|^2\le50$ では、結合への寄与はほとんどなくなることがわかる。このように、V-3d states mediated resonance は-2eV 付近からフェルミ準位にかけて遍歴電子の DOS を急激に減少させ、フェルミ準位から+2eV 付近にかけて擬ギャップを生み出していることがわかる。

赤線で描いた全状態密度にはフーリエ成分のエネルギースペクトルに現れた擬ギャップの特徴がない。その理由は-3 から+3eV には MT 球の内側に局在する傾向が強い V-3d バンドが存在しており、遍歴電子が演じる共鳴効果はそれに隠れて見えないからである。V-3d states mediated resonance で主役を演じるのは MT 球の外側に広がる sp-電子であるから、その部分状態密度に反映されるはずである。図 7 は FLAPW 法で計算した sp-電子の部分状態密度(partial DOS)を示す [16]。図 6 に述べた特徴がよく反映しており、-2eV から+2eV にかけて存在する深い擬ギャップこそ Al_8V_5 ガンマ相合金の電子系のエネルギーを下げてこの構造を安定化させる機構であることがわかる。

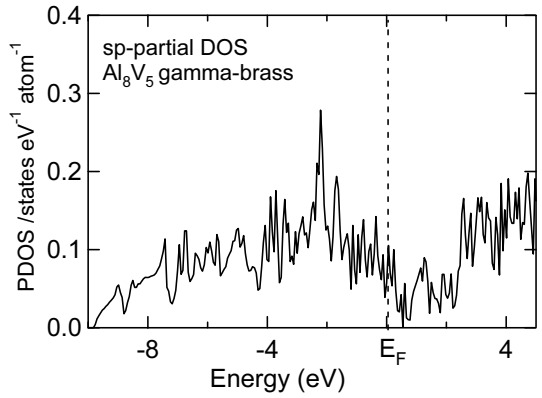


図 7.FLAPW 法で計算した Al_8V_5 ガンマ相合金の sp-部分状態密度 [16]。

これまでの議論で我々は N 点で遍歴型電子が V-3d バンドを介在して $14\le|\mathbf{G}|^2\le30$ の広い範囲の格子面群と共鳴を起こすことを示した。最後に、この共鳴が N 点に限らず起きており、電子系のエネルギーの低下に預かっていることを示すために、以下の 2 式を使って bcc Brillouin zone の N, Γ及び H 点において平均及び占有状態の電子系のエネルギーの $|\mathbf{G}|^2$ 依存性を計算した。

$$U_{av}(\mathbf{G})=\frac{\sum_{E=E_0}^{\infty}|C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(E)|^2E}{\sum_{E=E_0}^{\infty}|C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(E)|^2} \tag{3}$$

$$U_{oc}(\mathbf{G})=\frac{\sum_{E=E_0}^{E_F}|C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(E)|^2E}{\sum_{E=E_0}^{E_F}|C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(E)|^2} \tag{4}$$

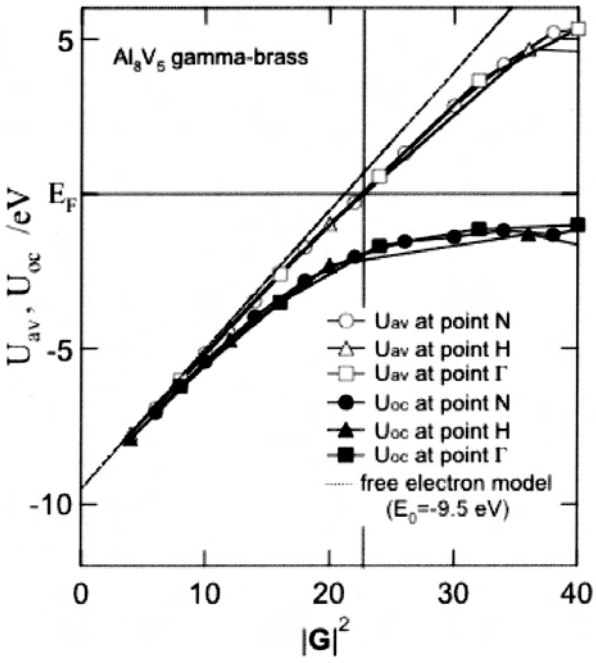


図 8. N, H, Γ点において式(3), (4)を用いて計算した Al_8V_5 ガンマ相合金の電子系のエネルギーの $|G|^2$ 依存性 [16]。

(3)式は占有率が $|C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(E)|^2$ の電子状態のエネルギーを価電子帯の底である E_0 から非占有状態を含めて無限大まで積分し全状態数で規格化したエネルギーであり、ゾーン上の特定な点における状態当りの平均エネルギーを表す。一方、(4)式はフェルミ準位で積分を打ち切るので電子系のエネルギーを求めたことになる。図 8 に示すように、$U_{av}(\mathbf{G})$ そして $U_{oc}(\mathbf{G})$ ともに N, Γ及び H 点で差がなくユニバーサルな振る舞いをしている [16]。また、$U_{av}(\mathbf{G})$ は自由電子値から期待される値に近く、それに対して $U_{oc}(\mathbf{G})$ は $U_{av}(\mathbf{G})$ よりもエネルギーが下がることがわかる。この結果は V-3d states mediated resonance が電子系のエネルギーの利得に大きな貢献をしていることを裏付ける証拠となる。

3.3 Al_8V_5 ガンマ相合金の e/a の評価

bcc の Brillouin zone を 1/48 に分割して得られる規約くさび(iireducible wedge)体積をさらに 200 に分割して得られる体積要素の中心の波数ベクトル $\mathbf{k}_i$ において固有値が E の FLAPW 波動関数に着目する。その MT 球の外側で最も大きなフーリエ成分を持つ平面波 $2(\mathbf{k}_i+\mathbf{G})$ を抽出する。この値を各要素点で求め、エネルギー E におけるゾーン全体の平均値 $2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\big|_E$ を

$$2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\big|_E = 2\sum_{i=1}^{200}\omega_i|\mathbf{k}_i+\mathbf{G}|_E \qquad (5)$$

で計算する [15,16]。ここに ω_i は多重度を表す重みである。エネルギー固有値は等間隔には分布していないので与えられた E における $2(\mathbf{k}_i+\mathbf{G})\big|_E$ の値は隣り合う固有値を線形近似で内挿して求めた。こうして求まる $\{2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\}^2-E$ は拡張ゾーン形式における異方性を持たない単一の分散関係を表し、MT 球の外側を支配する遍歴性の強い電子の運動を記述することになる。この手法では MT 球内に局在する傾向の強い d-電子を切り離したことがみそであり、その影響を受けながら結合に預かる遍歴性の高い電子の電子構造を抽出していることになる。$\{2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\}^2-E$ で表せる分散関係は逆格子空間にフェルミ球を作る。そのフェルミ準位における $\{2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\}^2_{E=E_F}$ はフェルミ直径の２乗 $\{2k_F\}^2$ に他ならないので、この値よりその中に含まれる電子数 $(e/a)_{total}$ が直ちに求められる。

この方法で $(e/a)_{total}$ を求める際に注意が必要である。式(5)ではエネルギー E において $2(\mathbf{k}_i+\mathbf{G})\big|_E$ の平均値を求めているため、その分散(variance)が小さいことが重要である。分散 $\sigma^2(E)$ は次式で定義出来る。

$$\sigma^2(E) = \left[2\{k_G(E)+\sigma_G(E)\}\right]^2 - \{2k_G(E)\}^2$$
$$= 8k_G(E)\sigma_G(E)+4\sigma_G(E)^2 \qquad (7)$$

ここに標準偏差 $\sigma_G(E)$ は

$$\sigma_G(E)\equiv\sqrt{\sum_i \omega_i\left(\mathbf{k}_i+\mathbf{G}\big|_E - k_G(E)\right)^2} \qquad (8)$$

である [15,16]。

Al_8V_5 ガンマ相合金に対する $\{2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\}^2$ 及び分散 $\sigma^2(E)$ のエネルギー依存性を図 9 に示す [16]。フェルミ準位をはさんで-3~+3 eV に V-3d バンドがあるため、その領域では分散が大きく $\{2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\}^2$ は意味を失う。-3eV 以下及び+3eV 以上の領域では分散が十分に小さいのでこの二つの領域のデータをフェルミ準位まで直線で外挿し交点 A, B を求めた。そしてその中点 C における $\{2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\}^2$ を Al_8V_5 ガンマ相合金のフェルミ直径の２乗

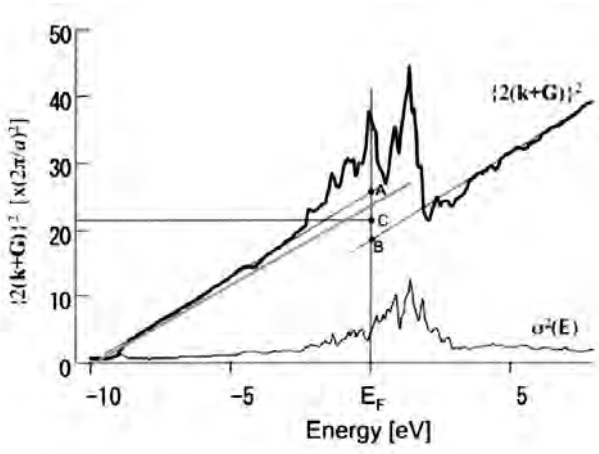


図 9. Al_8V_5 ガンマ相合金における $\{2(\mathbf{k}+\mathbf{G})\}^2$ 及び分散 $\sigma^2(E)$ のエネルギー依存性 [16]。

表1. 種々のガンマ相合金における $(2k_F)^2$, 共鳴に預かる$|G|^2$, $(e/a)_{total}$ 及び$(e/a)_{TM}$

	gamma brass						
	Al_8V_5	Fe_2Zn_{11}	Co_2Zn_{11}	Ni_2Zn_{11}	Pd_2Zn_{11}	Cu_5Zn_8	Cu_9Al_4
$(2k_F)^2$	21.0	20.0	19.5	19.36	19.27	18.47	18.45
$\|G\|^2$ participating in resonance	$14 \le \|G\|^2 \le 30$	not studied	not studied	$\|G\|^2=18$ {411}, {330}	$\|G\|^2=18$ {411}, {330}	$\|G\|^2=18$ {411}, {330}	$\|G\|^2=18$ {411}, {330}
$(e/a)_{total}$	1.94	1.80	1.73	1.72	1.70	1.60	1.60
$(e/a)_{TM}$	0.23	0.70	0.26	0.15	0.07	0.96	0.97
ref	[16]	[16]	[16]	[15]	[15]	[15]	[15]

$\{2k_F\}^2$ とした。すでに、Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, TM_2Zn_{11} (TM=Ni, Pd, Co, Fe)ガンマ相合金について報告してきた値と合わせて、全ての結果を表 1 にまとめた [16]。TM 元素の d-バンドがフェルミ準位に広がっている Co_2Zn_{11}, Fe_2Zn_{11}, Al_5V_8 の場合には外挿法で $\{2k_F\}^2$ を求めざるを得ないので、それ以外の場合に比べてやや信頼性が劣ることは避けられない。

表 1 には、フェルミ直径の２乗、遍歴的電子波と共鳴する格子面群を特定する逆格子ベクトルの２乗 $|\mathbf{G}|^2$、さらに 1 原子あたりの電子数 $(e/a)_{total}$ 及び遷移金属元素の $(e/a)_{TM}$ の値も示した [15, 16]。$(e/a)_{total}$ は得られたフェルミ波数 k_F を関係式 $(e/a)_{total}=\frac{8\pi k_F^3}{3N}$ に代入して求める。ここにガンマ相の単位胞内の原子数 N は 52 であり、k_F は $\frac{2\pi}{a}$ の単位である。$(e/a)_{total}$ の値は Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4 では 21/13 に極めて近い 1.60 となる。また、Ni_2Zn_{11}, Pd_2Zn_{11} では 1.7 とわずかに増え、さらに Co_2Zn_{11}, Fe_2Zn_{11}, Al_8V_5 の順に TM 元素の原子番号が低下するほど 21/13 からのずれは大きくなる。

遷移金属元素の $(e/a)_{TM}$ はパートナー元素である Zn 及び Al の価数をそれぞれ 2 と 3 と仮定することで、表 1 に示す結果を得る [15,16]。Cu は 1 価金属であることを裏づけて 1 に近い値となった。また、Ni, Pd の価数はほとんどゼロに近いことが確かめられた。また、Co, Fe の価数は負ではなく 1 より小さい正の値となった。Al_8V_5 ガンマ相において V は e/a=0.23 であった。正の e/a が得られたことは今回扱った遷移金属元素 TM=V, Fe, Co はいずれも MT 球の外側の電荷密度をわずかに高める作用を持っていることを裏付けたことになる。

4. Mott and Jones マッチング則の物理

図 1 に示したように、Tsai [13]は熱的に安定な Al-TM 系、Cd-系、Zn-系の準結晶に対して実験で得られた X 線回折スペクトルの主ピーク位置からその逆格子ベクトルの大きさ K_p を求め、フェルミ直径 $2k_F$ は関係式 $2k_F=2\left(3\pi^2(N/V)\right)^{1/3}$ に遷移金属に対して Raynor[18]が提唱した e/a を代入して計算し、Mott and Jones のマッチング則 $2k_F=K_p$ [7] が満たされていると述べている。Ishimasa[19] も同様に Zn-Mg-Sc, Zn-Fe-Sc, Zn-Ni-Sc, Zn-Ga-Mg-Sc 準結晶で Zn, Mg, Ga, Sc, Fe, Ni の e/a をそれぞれ 2, 2, 3, 3, 1.0, 0.6 を選ぶことで $2k_F=K_p$ が成立すると述べている。しかし、遷移金属に対する e/a 値に関して、Ishimasa 自身論文の中で"one proposed by Haworth and Hume-Rothery [20] is tentatively used here"と述べ、遷移金属元素に対する e/a 値の選択に物理的根拠があまりないことを認めている。

Mott and Jones が自由電子模型に基づいて最初に提案

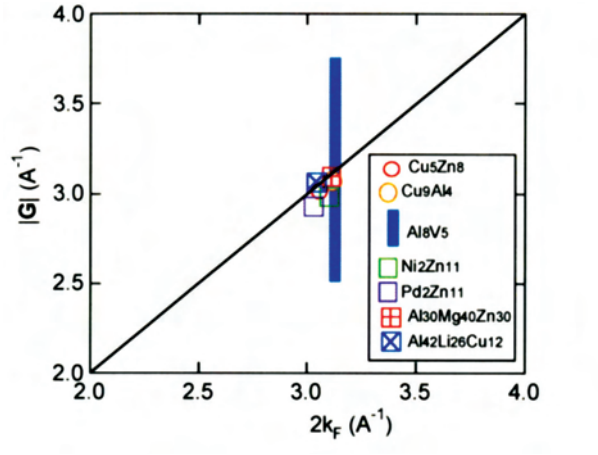


図 10 ガンマ相合金と近似結晶に対して第一原理バンド計算を使って評価した Hume-Rothery 電子濃度則。表 1 に示した共鳴条件を満たす格子面群に対応する逆格子ベクトルの大きさ|G|とフェルミ直径 $2k_F$ の関係 [21]。

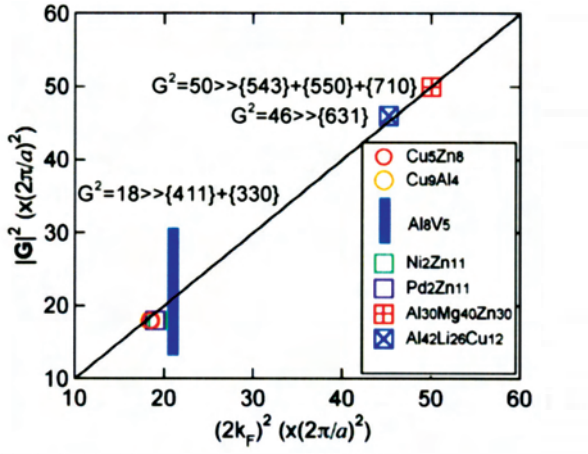


図 11. ガンマ相合金と近似結晶に対して第一原理バンド計算を使って評価した Hume-Rothery 電子濃度則。無次元化した逆格子ベクトルの２乗値とフェルミ直径の２乗値の関係。縦軸はミラー指数の２乗に等しい。この図では、近似結晶とガンマ相合金で共鳴に預かる結晶面群の違いが明快となる。d バンドが関与する Al_8V_5 ガンマ相合金では共鳴条件が拡がる。その意味で Al_8V_5 ガンマ相合金では拡張した Hume-Rothery 電子濃度則が成り立っていると言える [21]。

した Fermi 球と Brillouin zone のマッチング条件の物理的意味を理解する上で、適当に仮定した e/a からフェルミ直径を求めては意味がない。第一原理計算で MT 球の外側の遍歴的電子波が持つフェルミ直径を計算することが先決で e/a はその後についてくる物理量である。また、X 線回折の主ピークをマッチング則を満たす逆格子ベクトルと見なす方法も全く物理的根拠が全くない。

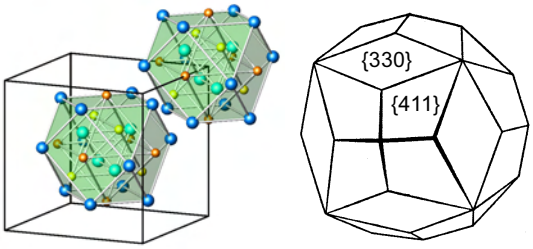
我々は FLAPW-Fourier 法を開発してフェルミ直径の２乗と共鳴に預かる逆格子ベクトルの大きさの２乗値を多くのガンマ相合金について計算し表 1 に示す結果を得た。これを図 1 と類似な形でまとめると図 10 を得る [21]。ここで、縦軸、横軸は図 1 と質的に異なり、いずれも第一原理バンド計算である FLAPW-Fourier 法で求めた物理量である。縦軸の $|\mathbf{G}|$ は擬ギャップ成因に預かる格子面群を特定する逆格子ベクトルの大きさである。横軸の $2k_F$ は MT 球の外側に拡がる遍歴的な電子が作る Fermi 直径である。図には２つの近似結晶 $Al_{30}Mg_{40}Zn_{30}$ [22] 及び $Al_{42}Li_{26}Cu_{12}$ [23] のデータを含めた。残念ながら、この二つの近似結晶に対して FLAPW-Fourier 法による $2k_F$ の評価をしていない。しかし、フェルミ準位に存在する擬ギャップが{543}+{550}+{710}及び{631}格子面群と電子波の共鳴効果であることを LMTO-ASA 法で証明した [22,23]。従って、縦軸の $|\mathbf{G}|$ 値はそれぞれ $\sqrt{50}$ 及び $\sqrt{46}$ に対応する位置における。一方、$2k_F$ は LMTO-ASA 法で得られたフェルミエネルギーを $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ に代入して求めた。

図 10 に示す全てのデータは $2k_F \approx 3.1$ Å^{-1} 付近に集中して現れる。これは波長に換算すると $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} \approx 4$ Å である。言い換えれば、フェルミ準位近傍の電子は常にほぼ 4Å程度の波長を持っており、その電子が単位胞の大きさに関係なく存在する面間隔 $2d \approx 4$ Å の格子面群と共鳴を起こしている事実を反映している [24]。フェルミ直径 $2k_F$ と共鳴を担う K_p が信頼よく特定出来れば、図 1 に示された準結晶のデータも $2k_F \approx 3.1$ Å^{-1} 付近に集中するはずである。この図でもう一つ強調したい点がある。Al_8V_5 ガンマ相のデータが縦長で示してあるが、これは誤差が大きいわけではない。Fermi 準位に d バンドが広がる系では、図に示した範囲に入る格子面群が全て共鳴効果に寄与して電子系のエネルギーを低下させていることを示している。これはフェルミ準位を d-バンドが占有する系に特徴的な挙動であり、Hume-Rothery マッチング則の拡張型と言える。

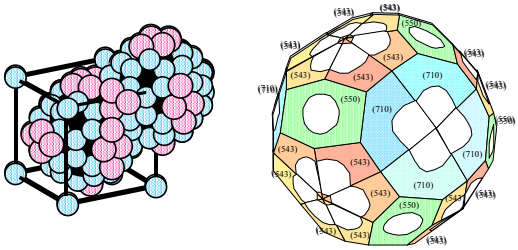
$|\mathbf{G}|^2 = 18$ は{330}と{411}格子面群を表し、ガンマ相における共鳴効果で主役を演じている。単位胞がさらに大きい近似結晶では上に述べたように{543}+{550}+{710}や{631}格子面群が電子波と共鳴する。単位胞が大きくなる程、共鳴に寄与する逆格子ベクトルの２乗値 $|\mathbf{G}|^2$ は大きくなり、従って、共鳴を起こす格子面の多重度が増すのである。

擬ギャップ形成がどの格子面群との共鳴効果で起きるかを見るには図 10 は無力である。そこで物理的な描像を捉えやすくするために、図 10 の縦軸を逆格子ベクトルの２乗値に置き換え $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$ で規格化する。従って、縦軸

(a) ガンマ相合金の単位胞とその Brillouin zone



(b) 1/1-1/1-1/1 近似結晶の単位胞とその Brillouin zone



(c) 準結晶の{222100}ゾーンが作る Brillouin zone

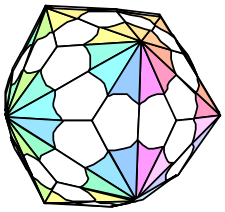


図 12.(a)ガンマ相合金の単位胞と Brillouin zone,
(b) 1/1-1/1-1/1 近似結晶の単位胞と Brillouin zone,
(c)準結晶の Brillouin zone

はミラー指数の２乗和に等しくなる。横軸のフェルミ直径も縦軸に合わせて２乗値にして $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$ で規格化する。

こうして得られた結果を図 11 に示す [21]。単位胞の大きさに依存して電子波が共鳴を起こす格子面群がきれいに分かれ、Hume-Rothery 電子濃度則の物理的描像がより鮮明になる。

図 11 には共鳴を起こす格子面群が記入してある。単位胞に２及び４個の原子を含む bcc と fcc はそれぞれ 12 及び 14 面体の Brillouin zone を持つ。それに対して、単位胞に 52 個の原子を含むガンマ相合金では、12 枚の{330}と 24 枚の{411}面が 36 面体の Brillouin zone を形成する。単位胞に含まれる原子数が増すと、Brillouin zone を形成する多面体の面数が増す。図 12 にはこれまで議論の中心であったガンマ相よりもさらに原子数が多く単位胞に 160 個の原子を含む Al-Mg-Zn 1/1-1/1-1/1 近似結晶の単位胞を示す。また、フェルミ準位近傍において擬ギャップ生成を担う格子面群が作る Brillouin zone も示した [21]。ガンマ相の場合には 24 枚の{411}面と 12 枚の{330}面が作る 36 面体のゾーンであったが、近似結晶の場合に

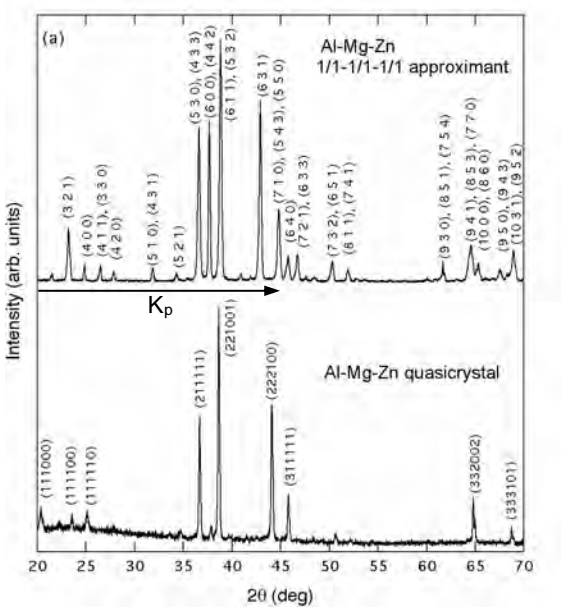


図 13 Al-Mg-Zn1/1-1/1-1/1 近似結晶と準結晶の X 線回折スペクトル [21]。近似結晶と同じ大きさの K_p を持つ格子面群は {221001}であることがわかる。

は、48 枚の{543}、12 枚の{550}そして 24 枚の{710}面からなる 84 面体の Brillouin zone が形成する。Al-Li-Cu 近似結晶の場合はこれに 48 枚からなる{631}面が加わる。準結晶の場合には等価な面数が 60 枚の{222100}面が作る Brillouin zone を示した。単位胞内の原子数の増大により、定在波を形成する空間的な方向の数が増大するため、より深い擬ギャップの形成が可能になり、その結果、電子系のエネルギーはより大きく低下し、複雑な構造を安定化させることになる。

最後に、図 13 には Al-Mg-Zn 近似結晶とその準結晶の X 線回折スペクトルを示す [21,25]。図 11 及び 12(b)で示したように、フェルミ準位近傍の電子と共鳴する格子面群は $|\mathbf{G}|^2 = 50$、すなわち、{543}+{550}+{710}面と同定された。その K_p の大きさを図に記入した。準結晶の場合、その単位胞は無限に大きいため、第一原理の電子構造計算は原理的に不可能である。従って、フェルミ直径と共鳴格子面群を同定出来ない。Al-Mg-Zn 系の場合、準結晶は $Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$ で生成し e/a=2.15 を持つ。近似結晶相は $Al_{60-x}Mg_{40}Zn_x$ (x=10-40) で得られるが、例えば、$Al_{30}Mg_{40}Zn_{30}$ 近似結晶は e/a=2.3 である。準結晶と近似結晶はこのように組成が異なるため、e/a の値は 6%程異なる。この差を無視し、近似結晶とほぼ同じ大きさの K_p を持つ格子面群が共鳴条件を満たすと考えれば、準結晶の場合、それは図 13 から{222100}面群であるとかなり信頼度高く特定出来ることになる。

5. おわりに

本研究は、旭良司（豊田中研）、佐藤洋一（愛知教育大）、竹内恒博（名古屋大学）との共同研究で生まれた。また、試料作成と構造解析において、豊田中央研究所の砥綿真一、則竹達男、青木正和、門浦弘明、野崎洋の諸氏に支えられました。この場を借りて厚くお礼申し上げます。また、ここで述べた研究の一部は，科学研究費補助金「基盤研究 C」（課題番号：17560583）によって進められました．ここに記して感謝いたします.

引用文献

1) H.Okamoto, “Phase Diagrams for Binary Alloys”, (ASM International, OH, 2000)
2) J.K.Brandon, W.B.Pearson, P.W.Riley, C.Chieh and R.Stokhuyzen, Acta Cryst. **B33** (1977) 1088.
3) A.J.Bradley and J.Thewlis, Proc.Roy.Soc. (A) **112** (1926) 678.
4) A.J.Bradley and P.Jones, J.Inst.Met. **51** (1933) 131.
5) 水谷宇一郎，豊田研究報告 No.59 (2006) 45.
6) A.F.Westgren and G.Phragmen, Trans.Farad.Soc. **25** (1929) 379.
7) N.F.Mott and H.Jones, “The Theory of Properties of Metals and Alloys”, (Dover, New York, 1958), pp.168-174
8) A.B.Pippard, Phil.Trans.Roy.Soc. **A250** (1957) 325.
9) W.Hume-Rothery, J.Inst.Met. **9** (1961-62) 42
10) D.Shechtman, I.Blech, D.Gratias and J.W.Cahn, Phys.Rev.Lett. **53** (1984) 1951
11) A.P.Tsai, A.Inoue and T.Masumoto, Jpn.J.Appl.Phys. **27** (1988) L1587; A.P.Tsai, A.Inoue, Y.Yokoyama and T.Masumoto, Mater.Trans.Jpn.Inst.Met. **31** (1990) 98
12) Y.Yokoyama, A.P.Tsai, A.Inoue, T.Masumoto and H.S.Chen, Mater.Trans.Jpn.Inst.Met. **32** (1991) 421
13) A.P.Tsai, “The Science of Complex Alloy Phases”, (Edited by T.B.Massalski and P.E.A.Turchi), TMS (The Minerals, Metals & Materials Society, 2005), p.201-214
14) R.Asahi, H.Sato, T.Takeuchi and U.Mizutani, Phys.Rev.B **71** (2005) 165103
15) R.Asahi, H.Sato, T.Takeuchi and U.Mizutani, Phys.Rev.B **72** (2005) 125102
16) U.Mizutani, R.Asahi, H.Sato and T.Takeuchi, Phys.Rev. B **74** (2006) 235119
17) 水谷宇一郎，まてりあ、第 45 巻、第９及び第１０号 (2006)
18) G.V.Raynor, Prog.Met.Phys. **1** (1949) 1
19) T.Ishimasa, “The Science of Complex Alloy Phases”, (Edited by T.B.Massalski and P.E.A.Turchi), TMS (The Minerals, Metals & Materials Society, 2005), p.231
20) J.B.Haworth and W.Hume-Rothery, Phil.Mag. **43** (1952) 613
21) 水谷宇一郎、まてりあ、第 46 巻、第 2 号(2007)
22) H.Sato, T.Takeuchi and U.Mizutani, Phys.Rev.B **64** (2001) 094207
23) H.Sato, T.Takeuchi and U.Mizutani, Phys.Rev.B **70** (2004) 024210
24) U.Mizutani, “The Science of Complex Alloy Phases”, (Edited by T.B.Massalski and P.E.A.Turchi), TMS (The Minerals, Metals & Materials Society, 2005), p.1
25) T.Takeuchi and U.Mizutani, Phys.Rev. B **52** (1995) 9300-9308

触媒表面反応を統べる分子間相互作用を決定する実験的研究

正 畠 宏 祐

Experimental Determination of Potential Energy Surfaces
that Govern Catalytic Surface Reactions

Kosuke SHOBATAKE

Information on the potential energy surfaces (PES) relevant to the surface reactions is essential in predicting the reaction rates and dynamics of the surface reactions proceeding on the inhomogeneous catalyst surfaces. Experimental determinations of PES parameters for bimolecular catalytic inhomogeneous reactions have been carried out from the measurement of reaction rate constants as a function of temperature. However recently it was been pointed that the surface reactions proceed in the surface environment in which the constituents on the surface are not so simplistically identified and that the surface adsorbates and structures should be determined. It is pointed out here that, although the surface structure determination is important for understanding what is going on the catalytic surfaces, the potential energy surfaces (PES) relevant to the surface bimolecular reactions can be determined experimentally from the studies of chemical reaction dynamics. The examples are presented on the determinations of velocity distributions of the desorbed reaction products for the reduction reactions of NO and N_2O on the single crystal surfaces forming N_2 and N_2O as well as CO_2 in the case of CO as a reducing agent. We also present the present status of the reaction dynamic study on the Eley-Rideal reaction of hyperthermal gaseous CO molecules with O or O_2 adsorbed on Pt(111) surface.

1. はじめに

触媒反応が，どの部位で，どのように進んでいるかを明らかにするのは容易ではない．それを明らかにするために，反応速度の，反応物の濃度・温度依存性を測定することによって，反応速度定数を求め，反応機構を推定してきた[1]．ところが，このような手段によって反応機構を決めることは困難であることが明らかになった．Ertl らの分子線法による反応物入射時間と生成物の時間依存性の測定によって[2]，CO の金属表面上の酸化反応が Langmuir-Hinshelwood(LH)機構によって進むことが明らかとなった．その後，特に表面上の分子吸着状態を STM による直接観測できるようになって以来，表面吸着原子・分子が統計的に分布するのではないことがあることが判明してきた[3]．表面過程は極めて複雑であることが明らかとなり，極論するとどういう物理量が反応性を決めるかが分からないとまで言わしめる状況が出現している．しかし，表面過程を物理化学の観点から，明らかにするという努力は着々と進められている．D. A. King は，表面で何が起こった結果反応が進むかを結論づけるためには，表面状態を明らかにしなければならないことを強調している[4]．低速電子線回折法(LEED)のような表面分析法は，種々の配列を有する表面ドメインが存在している場合に得られる回折像からは，表面配列状態を一義的に決定することは不可能である．よって，表面の吸着状態を種々の方法によって測定することは，何が吸着種として存在するかを決定することが必要である．しかし，それが観測されたからと言って，表面反応がどこで，どの吸着種が反応しているかは，決まらない．表面反応の遷移状態は，そのような静的な原子配置を決定する方法によっては決まるとは限らない．何故ならば，通常は，反応系が遷移状態にある時間，これを遷移状態の寿命というならば，これが極めて短いからである．よって，極論すれば，「反応のことは，反応に聴く」より他はないのである[5]．

表面反応に関与する反応物が，どの部位で，どのように相互作用して反応が進むかを明らかにするためには，その生成物の状態を詳しく測定することが重要となる．

その重要性から，固体表面で進む固気相の触媒反応について考えることとする．気相と固体表面が関与する触媒反応は，反応物の固体表面との衝突(collision)，吸着(adsorption)，解離(dissociation)，表面上における移動(migration)，反応物どうし間の衝突(collision)，反応(reaction)，吸着物または生成物の脱離(desorption)とに別れると考えてよい．その他に，電子のやり取りによってイオン化過程もあるであろう．

本報告書では，２つの反応物が表面上で衝突して生成物を生成する過程を論ずる．触媒表面上における反応過程を，

2007 年 03 月 31 日　受理

理論的にも予想できるようにするためには，どうしても反応物が関与する分子間相互作用，またはポテンシャルエネルギー面(PES)についての知見を得ることが必要となる．そのポテンシャルエネルギー面上で，関与する原子がどのように動き回り反応に至るかを論ずるのが，表面反応動力学(surface reaction dynamics)である．

他方，反応の関与するポテンシャルエネルギー面を理論的に求めるのには，密度汎関数法(density functional theory; DFT)，またはクラスター近似による分子軌道計算法が用いられている．いずれの方法でも，無限大の原子系を取り扱うために近似法が必要であり，その信頼性に関しては，単分子の分子軌道法による計算ほど精度があるとは言えない．しかし，より信頼性があるとされ，よく使われているのは DFT 計算法である．遠い将来には，理論的な計算によって触媒表面過程を信頼性高く見積もることが可能となるであろうが，そのためには，直接的に PES に関する情報を与える反応動力学に関する実験的な知見が重要となる．

そこで，「反応のことは反応に聴く」には，どうすればよいであろうか[5]．表面素反応が LH 機構によって進む場合には，反応物の衝突の方向を制御することは不可能である．ところが，明らかに方位が規定された表面上で起こる反応が見出されるならば，そのような反応について詳しく研究することは意味がある．物理吸着した分子が，表面原子が密に配列した(111)表面から脱離する場合には，脱離分子強度 $I(\theta)$は，法線方向からの脱離角 θ の余弦関数 $\cos\theta$ に比例することが知られている．

$$I(\theta) \propto \cos\theta \qquad (1)$$

このような脱離は，表面温度 T_s で決まる Maxwell-Boltzmann 分布を与え，脱離する分子の平均並進エネルギーは，$2kT_s$ と計算される．厳密には，表面に入射する分子と表面から脱離する分子の微視的可逆性(microscopic reversibility)の原理から，表面から脱離する分子の並進エネルギーは，$2kT_s$ よりも少し低いことが知られている．

また，金属表面吸着水素原子の会合脱離反応のように表面反応生成物が，$\cos\theta$ とは異なる分布を示す系も多く見出されている．表面構造に敏感でないが，$\cos\theta$ とは異なる分布を示す．水素原子や窒素原子のような分子では，表面上の金属原子間距離に比較して原子間距離が短いので，会合反応は，表面構造に敏感な分布を示さない[6]．

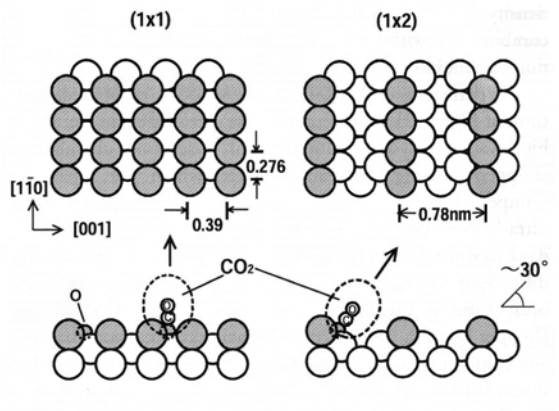


図 1. (110)面の(1×1)及び(1×2)再構成面の平面図（上）並びに側面図（下）

ところが，金属表面上における CO の酸化反応では，CO_2 生成物が $2kT_s$ よりも高い並進エネルギーを有する分布を与え，角度分布は $\cos\theta$ よりもシャープな角度分布 $\cos^n\theta$ ($n>1$)を与える[7]．表面の金属密度が高い(111)面や，表面の方向によって原子間距離が異なる(110)(1×1)（図 1 参照）でも法線方向に最大強度を有する角度分布を与える．(110)(1×1)面からの生成物は，法線方向に最大強度を有する角度分布を与えるが，完全に法線軸対象な分布を与えるわけではない．それに対して，図 1 に示した表面再構成した Pt(110)(1×2)面からは，表面の局所構造に敏感な分布を示すことが，松島による一連の研究によって明らかにされた[8]．すなわち，生成して脱離する CO_2 の速度ベクトルの方向は表面に垂直な方向ではなくて，法線から約 30°だけ[001]方向に傾いた方向に飛んでいく．これは，吸着した O 原子が局所的に 30°だけ傾いた面に吸着しており，そこに吸着した CO が移動し，衝突して反応し，その局所面に垂直な方向に脱離すると説明するのが合理的である．その結果，生成物は，全表面の法線方向から 30°だけずれた方向にピークをもつ分布をする．

その他の触媒表面反応系において，表面の局所構造を直接的に反映する系はある．自動車からの排ガスにある NOx の還元反応に関係する反応である．清浄金属表面上で進む反応に関して得られた知見の一部は昨年の報告書で述べた[1]．NOx の還元反応で生じた N_2 の角度分布はきわめて特異な分布をし，脱離生成物の角度分布や速度分布が，反応場の局所構造に強く反映することが明らかにされた例はまだきわめて少ないので，次節でその結果について簡単に報告する．

また，最後の節では，気相分子と表面吸着化学種との直接衝突によって進む反応，すなわち，Eley-Rideal(ER)機構によって反応の実験的な研究の準備状況について説明する．ER 反応では，衝突させる分子の衝突ベクトルによって，反応のベクトル性が生ずることとなるので，これによって生成する生成物が観測されるならば，触媒反応において重要な CO 酸化反応の PES を実験的にプローブすることとなるので，その研究の意義は大きいと考えている．

2. NOx の還元反応の動力学

表面の原子配列が分かった単結晶表面における LH 反応の動力学を研究するために，２種類の実験方法が用いられている．その１つは，昇温脱離法（TPD: Temperature Programmed Desorption）である．この方法は，超高真空下で清浄な表面上に低温で反応物を吸着させ，表面反応を加熱・上昇させながら，表面から脱離する生成物を含む脱離種を検出するものである．通常は，検出器としては電子衝撃イオン化質量分析器を用いる．結晶面を回転して角度依存性を求める方法は，Angle-resolved TPD(ARTPD)と呼ばれており．さらに，試料室とは別の真空室に検出器を置き，飛行時間(Time-of-Flight: TOF)法によって，速度ベクトル分布を測定するものである[9]．２番目の方法は，表面温度を保ちながら，反応物を連続的に吸着させる定常状態において，表面からの脱離種の速度ベクトル分布や内部状態分布を測定するものである．反応が連続的に進行する反応条件である定常状態を見出すことは意味がある．なぜならば，測定時間を延長すれば強度が積算できるからである．通常の昇温脱離法では，表面吸着量が高々10^{15}個/cm^2程度であるが，反応物を吸着させた試料を加熱した後には，反

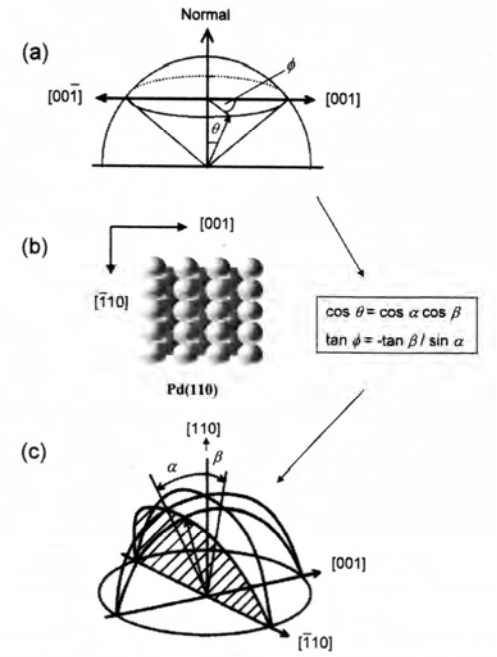


図 2. 結晶表面と脱離分子の進む方向との関係を定義する図. (a) 脱離方向の, 結晶の[001]方向からの法線軸の周りの回転角を表す方位角をφで, また法線方向からの傾き角である天頂角をθで定義する. (b) Pd(110)面の下視図. (c)得られた角度分布を表すための新しい角度α, βである. (b)の囲みの中の式は, (θ, φ)と(α, β)の間の関係式である.

応物が無くなる. Signal/Noise 比を上げるためには, 反応物の吸着－加熱測定サイクルを繰り返えさなければならないという欠点がある.

Pd(110)面上で NO の還元反応を起こすと, 表面と垂直方向から41°も傾いた方向に放出されることを最初に発見したのは Ikai と Tanaka である [10]. 彼らは, 脱離生成物の角度分布は測定したが, 速度分布までは測定できなかった. TPD 法は反応条件の選択に制限があるので, より実用に近い条件としての定常状態法で行った研究を示す.

その場合に, 決めるべき実験条件パラメーターは, 反応物の圧力, 温度, もちろん金属, および表面方位である. 主として, Pd(110)表面における NO および N_2O の還元反応について述べる. NO の反応式は,

$$NO + CO \rightarrow (1/2)\ N_2 + CO_2 \qquad (2)$$

$$-\Delta_r H^\circ = 373.24\ \mathrm{kJ/mol}$$

NO の反応からほんの少しであるが N_2O が生成する.

$$2NO + CO \rightarrow N_2O + CO_2 \qquad (3)$$

$$-\Delta_r H^\circ = 381.44\ \mathrm{kJ/mol}$$

問題は, 反応が表面のどの部位でどのように進むかである.

定常状態法による NOx の還元反応

Pd(110)面上における, NO および N_2O の CO ガスによる還元反応によって脱離する生成物の空間分布の測定について述べる [11]. 装置は, 回転可能な単結晶金属試料のある反応室, 表面から脱離する分子をパルス化するチョッパー室, 及び四重極質量分析器を設置した検出器室の３段に差

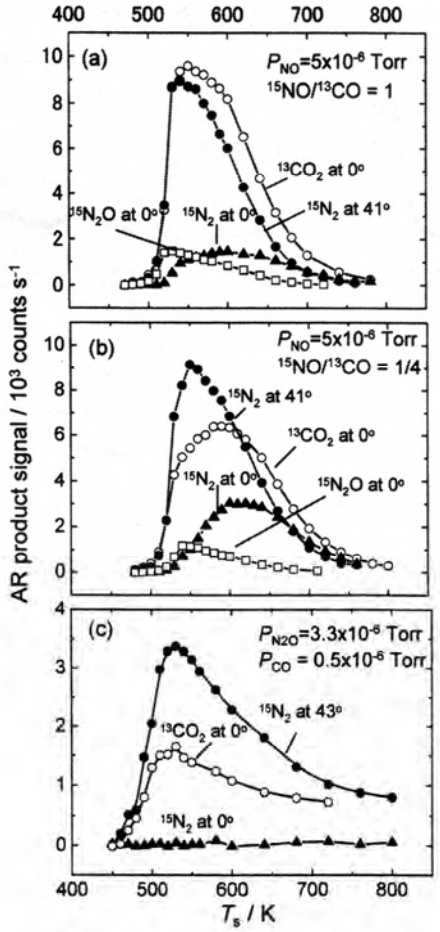


図 3. 脱離種の角度依存強度の温度依存性(説明は本文参照).

圧排気された装置を用いた. 試料ガスは, バックグランドの低い質量で検出するために, 窒素の同位体 ^{15}N を含む $^{15}N_2O$ および ^{15}NO ガスを, また炭素の同位体 ^{13}C に富む ^{13}CO ガスを用いている.

結晶表面と脱離分子の進む方向との関係を定義する概念図を図 2 に示す.

図 3 には, 得られた脱離種の角度依存強度の温度依存性を示す. (a)と(b)は, NO+CO の反応による脱離生成物, また(c)は, N_2O+CO による脱離生成物の温度依存スペクトルである. (a)と(b)の違いは, NO/CO の圧力比がそれぞれ 1 と 1/4 にある. ○:$^{13}CO_2$ の法線方向 θ = 0°の強度. ●: $^{15}N_2$ の φ = 0°, θ = 41°($^{15}N_2O$ の還元反応では 43°)方向の強度. ▲: $^{15}N_2$ の θ = 0°の強度. ■: $^{15}N_2O$ の θ = 0°の強度. この結果から, NO の還元反応は, 500 K で立ち上がり, ^{15}NO の反応は 450 K より高い温度で起こる. $^{15}N_2$ の φ = 0°, θ = 41°方向の強度の最大値は, 540 K 付近にあり, ピークより高い温度では, 強度が急速に減少するに対して, 法線方向強度の最大値は 600 K 付近にあることがわかる. この結果から, 同じ $^{15}N_2$ でも生成する機構が異なることがわかる. ^{15}NO の反応から得られる $^{15}N_2O$ は, さらに低い 530～550 K にピークがある. ^{15}NO の反応によって得られた $^{15}N_2$ 強度の角度依存性を表面温度 T_s = 550 K および 640 K で測定すると, それぞれ図 4 および図 5 となる. これらの分布は,

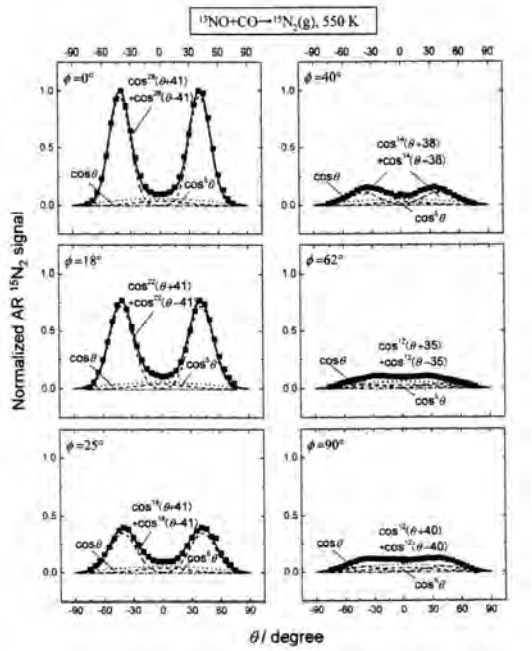


図 4. 表面温度 T_s = 550 K における ^{15}NO の反応によって得られた $^{15}N_2$ 強度の方位角 ϕ = 0, 18, 25, 40, 62, 90° における天頂角 θ 依存性. ^{15}NO および ^{12}CO の圧力は, $P_{NO} = P_{CO} = 5\times10^{-6}$ Torr. 点線は、実測値がいくつかの角度分布成分の和より成ると仮定して関数よりなると仮定して得た曲線で、実線はその成分の和である。

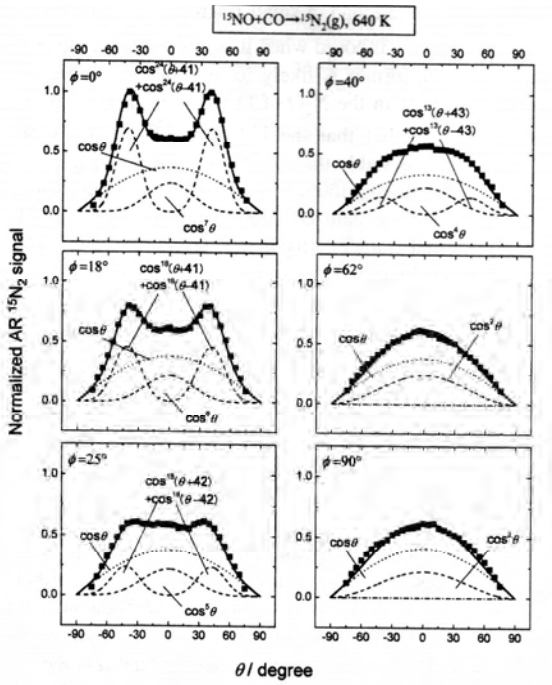


図 5. 表面温度 T_s = 640 K における ^{15}NO の反応によって得られた $^{15}N_2$ 強度の方位角 ϕ = 0, 18, 25, 40, 62, 90° における天頂角 θ 依存性. ^{15}NO および ^{12}CO の圧力は, $P_{NO} = 5\times10^{-6}$ Torr, $P_{CO} = 2\times10^{-5}$ Torr. 点線は、実測値がいくつかの角度分布成分の和より成ると仮定して関数よりなると仮定して得た曲線で、実線はその成分の和である。

それぞれの温度の最大値を 1 となるように表している. この結果から明らかなように, T_s = 640 K においては, 法線方向の成分の強度が, 550 K のそれよりも強い. すなわち, 550 K の低温では, 法線方向から傾いた ϕ = 0°, θ = ±41° に最大値をもって脱離する成分が主成分で, 法線方向への成分は極めて弱い.

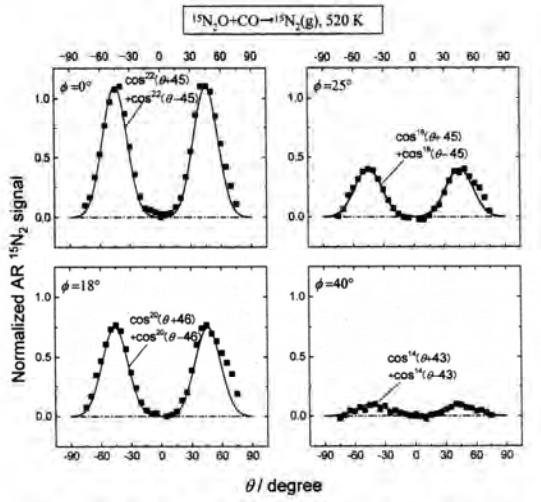


図 6. 表面温度 T_s = 520 K における $^{15}N_2O$ の ^{13}CO による還元反応によって得られた $^{15}N_2$ 強度の, 方位角 ϕ = 0, 18, 25, 40° における天頂角 θ 依存性. $^{15}N_2O$ および ^{13}CO の圧力は, $P_{N2O} = 3.3\times10^{-6}$ Torr, $P_{CO} = 0.5\times10^{-6}$ Torr.

$^{15}N_2O$ の還元反応において測定された ^{15}NO と同様の角度分布を図 6 に示す. θ = ±45°, ϕ = 0° 方向にピークを有する成分のみで, 法線方向の成分は全くない. この結果から, 法線方向から 41° (NO の反応) または 45° (N_2O の反応) 傾いた方向に脱離する N_2 成分は, N_2O の分解によって生成すると考えられる.

ここでは示さないが, 各脱離方向における速度分布が測定された. その結果, 天頂角 θ = ±41° の方向には, 表面温度よりも格段に高い速度 (並進温度にすると, 約 3300 K) の成分が強く, 表面温度の並進温度を有する Maxwell-Boltzmann の成分は弱い. 表面温度が 640 K とやや高い表面温度では, 法線方向の強度が強くなり, 表面温度の Maxwell-Boltzmann の成分は強い.

そのようにして実験的に得られた角度分布を, 成分に分けて得た分布を新しい座標系である (α, β) を用いて表すと, 図 7 及び図 8 のようになる. 図 7(a) は, 表面法線方向から α =45° (□: N_2O による反応), または α = 41° (○, ●: NO 反応) だけ傾いた面内で, N_2 強度の β 依存性そ示す. 図 7(b) は, (b) 550 K において, N_2O + CO の反応で得られた 2 つのローブをもつ成分の 3 次元分布である.

図 8 は, 法線方向に最大値を有する成分の 3 次元分布で, 表面温度 T_s = 640 K において, NO+CO の反応で生成した (a) N_2 強度, および (b) CO_2 の 3 次元分布である. それぞれの分布が, 表面温度で表される $\cos\theta$ 分布と, それよりもシャープな分布を有する分布からなる.

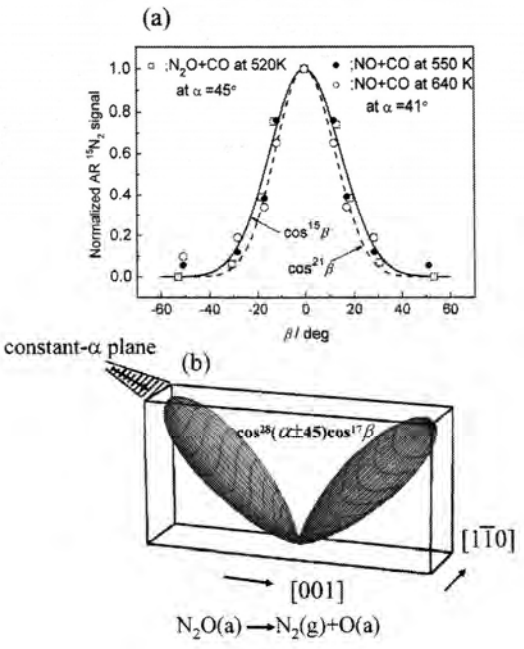


図 7. (a) 表面法線方向から α=45°(□: N_2O 反応)または，α=41°(○，●: NO 反応)だけ傾いた面内で，N_2 強度の β 依存性．(b) 550 K において，N_2O + CO の反応で得られた２つのローブをもつ成分の３次元分布．

このように得られた分布は，金属によって大きく変わることが知られている．例えば，Rh(110)面で進む N_2O の CO 分子による還元反応では，傾き角が実験条件によって，θ =70°から 45°まで変化する．特に，表面に吸着した CO の被覆率によって変わることがわかった．すなわち，CO 濃

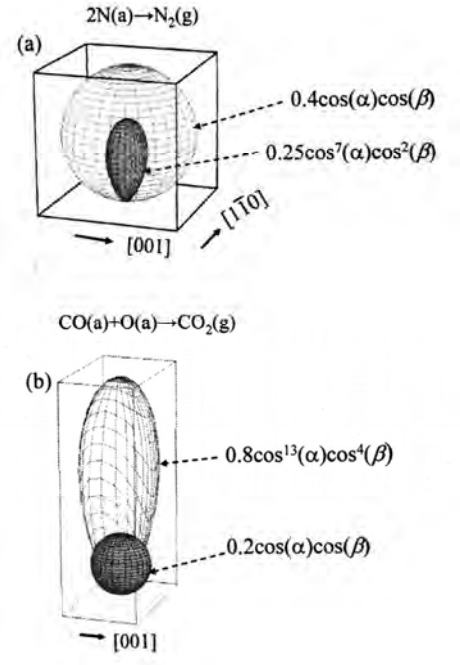


図 8. 表面温度 T_s = 640 K において，NO+CO の反応で生成した(a) N_2 強度の，法線方向に軸対称の成分，および(b) CO_2 の３次元分布．

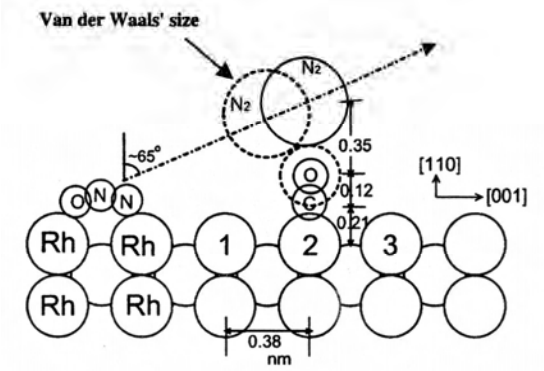


図 9. Rh(110)面上の N_2O 分解によって生成した N_2 分子の吸着 CO 分子との衝突モデル．点線の円は，ファンデルワールス球面である．

度が高い，CO の被覆率が高い場合には，傾いた成分のピーク位置は法線方向に近くなる．θ =70°の方向に進むと，表面にほぼ平行に進んでいることとなる．したがって，金属原子上に立って吸着している CO 分子と衝突し，運動量を失ってしまい，速い速度成分の割合が少なくなると説明することができる．実際にそうかどうかを証明するには，還元剤として CO のように金属表面から上に突き出て吸着していない水素分子を使うと，ピークの傾き角が大きいままであると考えられる．その証明は，松島が行った [13]．

松島らは，法線方向から大きく傾いた方向に N_2 分子を脱離させる化学種は表面に吸着した N_2O 分子であると考えている．ところが，N_2O 分子は(110)面上では，N 端が結合するのか，または O 端が結合するのかが問題となる．しかし，N_2O 分子と金属表面が反応した際に最も発熱であるのは，反応 N_2O(a) → N_2+ O(a)であるから，N-N-O 軸が[001]方向にほぼ平行で，[1$\bar{1}$0]方向に並ぶ表面第１層の Rh 原子列をまたがって吸着した状態から，N_2 分子を射出するというのが，反応の遷移状態の配置であると考えるのが合理的である（図 9 参照）．Pd(110)面上の STM 像からは，N_2O の吸着構造が観測されている [14]．

3. Eley-Rideal 機構 による CO 酸化反応の実験

気相 CO 分子と金属触媒表面吸着 O_2 分子・O 原子との反応の研究のために装置の準備状況について報告する．昨年も報告したが [1]，自家製の分子線－表面反応散乱解析装置 [15]の平面図（図 10 参照）に示したように，分子線源と，回転型検出器が入っている主室及び金属試料のある試料室とからなる．本報告では，本装置の仕様について述べる．

主室と試料室の隔離

清浄金属表面における反応の動力学的な研究を進めるには，金属表面サンプルを１×10^{-10} Torr 以下の超高真空にある試料室に置く必要がある．これまで本装置でルーチンに得られた真空度の約 10 倍の到達真空度である．試料室の真空度を上げるための方策を進めてきた．図 10 の点線で表した半円部分は，サンプル表面から脱離する化学種が通る幅 5.5 mm の半円形のスリットであった(図 11 参照)．このスリットの上下にレールを取り付け，ステンレス製テープ（幅 12.70 mm，厚さ 0.10 mm）を通した．そのテープには回転検出器の入り口の前に 5.0 mm×5.0 mm のアパチ

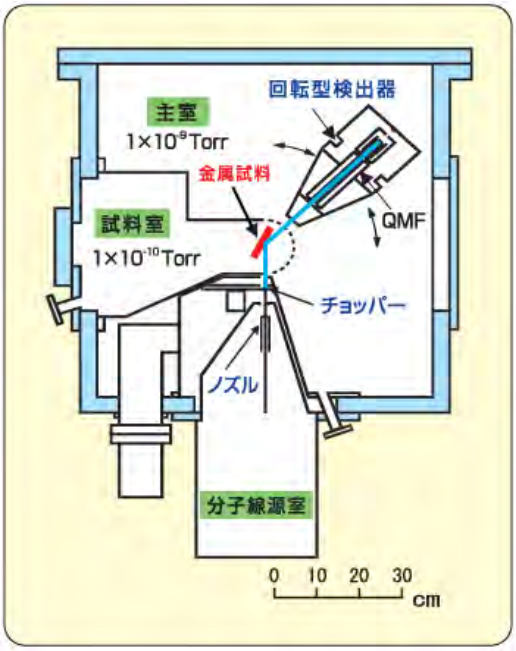


図 10 分子線－表面反応散乱解析装置の概念的平面図．QMF：四重電極質量分析器，

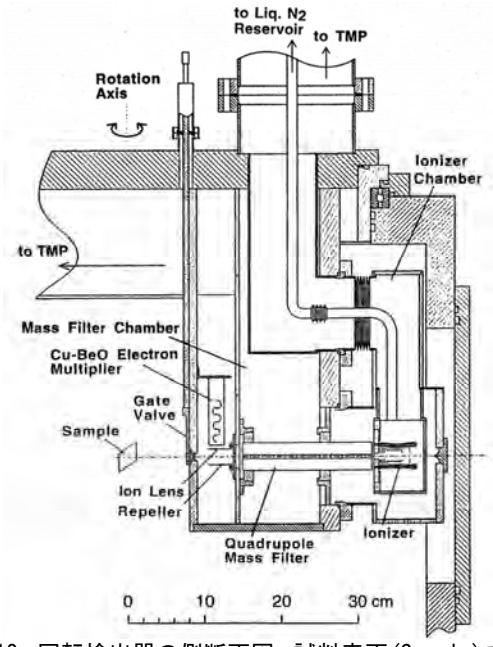


図 12．回転検出器の側断面図．試料表面(Sample)を離れた分子はアパーチャーを通って，イオン検出器室に入り，質量フィルター室(Mass Filter Chamber)を通ってイオン化室(Ionizer Chamber)に入る．電子衝撃イオン化器に入ってイオン化された分子イオンは試料の方向，すなわち中性分子が進んで来た方向とは逆方向に引き出され，四重極質量フィルター（Quadrupole Mass Filter：QMF）を通って，質量分析されたイオンが，イオン検出器室に入り，分子線軸の上にある電子増倍管(Electron Multiplier)で検出される．

ャーが開いている．検出器の前面にこのテープを固定し，検出器が回転するとテープは回転に連動して動き，検出器の位置がどこであっても，表面から脱離した分子が検出器に入れるようにした．これによって，主室と試料室間を真空的に隔離できるようにした．このステンレステープには，同じく 5.0 mm×5.0 mm の２個の穴が開いている．お互いの位置が，90° だけずれており，回転検出器の位置を分子線の方向から 72° だけ回転すると，2 つの方向から望遠鏡を用いて試料表面位置を観測することにより，試料表面が検出器軸上にあるように位置合わせをすることができる．主室および試料室は，排気速度がそれぞれ 1000 L/s および 400 L/s のターボ分子ポンプで排気しているので，テープに取り付けた３個のアパーチャーによるコンダクタンスを考慮して，1×10^{-9} Torr にある主室から試料室への残留ガス流入による圧力上昇は 2.4×10^{-11} Torr と計算される．2007 年 1 月現在で，到達真空度は，主室で 6.7×10^{-10} Torr，試料室は 3.0×10^{-10} Torr である．

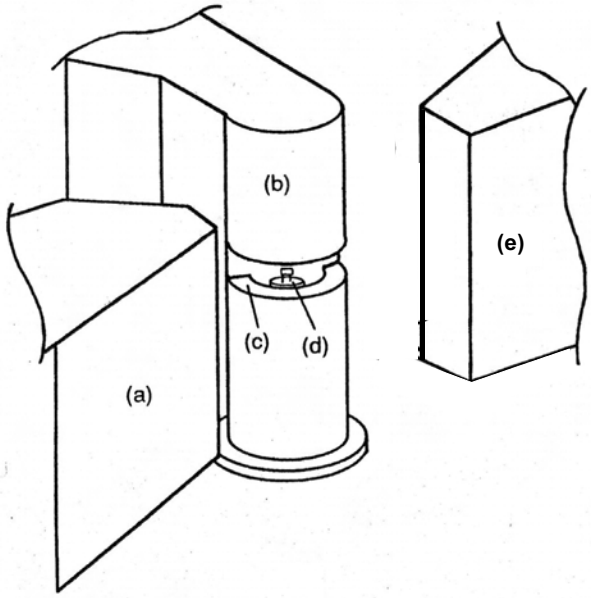


図 11．改良前の試料室及び分子線源室の外観図．(a) 分子線源，(b) 試料室，(c) 半円形のスリット（上下にある），(d) マニピュレーターに固定した試料金属片，(e) 回転検出器室．

分子線源

分子線源は，分子線源室，チョッパー室，及び分子線差圧排気室の３段に差圧排気されている．超音速ノズルのある分子線源室は，排気速度が 5000L/s の拡散ポンプで排気される．スキマーを通った連続分子線は，チョッパー室に入り，直径が 168 mm の高速回転する円盤の周りに等間隔の幅 1.00 mm のスリット(4 個)を切ったチョッパーでパルス化した後に，第３の分子線差圧排気室に入る．このチェンバーのアパーチャーを通った後に主室に入り，さらに試料室のアパーチャーを通った後に，試料室に入る．チョッパー室および分子線差圧排気室は，それぞれ排気速度が 400 および 300 L/s の磁気浮上型ターボ分子ポンプで排気されている．

超音速自由噴流ノズルの位置は，x，y，z 方向と水平方向の回転に調節可能であるように設計されている．ノズル

(孔直径 50～100 μm)とスキマー孔(直径≈0.6 mm)の位置合わせは,分子線の下流に質量検出器を置いて分子線強度をモニターしながら,その強度が最大となるように調節して行う[16]．分子線源を加熱すると，その熱によって支えるアームの温度が上昇し,時間の経過とともにノズル位置がずれる．これを回避するために，アームを冷却できるようにした．

真空排気安全装置

分子線源室を排気する拡散ポンプポンプの上にゲートバルブが取り付けられており,分子線のノズルから試料ガスを流すとき以外はこのゲートバルブは閉じられている．図 11 には示していないが，分子線源室の側面に小型ゲートバルブを取り付けて,通常はこれを通して磁気浮上型ターボ分子ポンプ（排気速度 300 L/s）で排気する．その他のターボ分子ポンプの排気口の上流側には,ゲートバルブを設置していない．これは，ゲートバルブが往々にして真空室を汚す原因となるからである．真空排気系は，３段に排気された回転検出器室系と,アパチャーで繋がっている主室，分子線源，試料室の主室・分子線源系の二系統に分割されている．夜間に連続排気を行うために，それぞれの排気系に安全装置を設置した．各系で，いずれかのターボ分子ポンプまたは真空回転ポンプが停止した際には,ターボ分子ポンプの前段排気をしているターボ分子ポンプ(ピボット型のターボ分子ポンプ;大阪真空 ST300 型）の上流側に設置したニューマチックバルブを閉じて,清浄であるべき各チェンバーが,回転ポンプ油またはターボ分子ポンプの潤滑油の蒸気に晒されないようにした．なお，分子線を生成するために，ノズルからガスを流している際には,必ず運転者がいるようにしている．

回転検出器

回転検出器は図 12 に示したようになっている．この,検出器の特徴は，通常の回転型検出器とは異なって，イオン化領域が試料表面から最も遠い位置にある．したがって,イオン化器内で電子衝撃によって生じた分子イオンは,中性分子が進んでいた方向とは,全く逆方向に引き出される[15]．中性分子の質量が小さく，また運動エネルギーの小さい場合には,イオン化器内のレンズ系によって効率よく引き出される．ところが，分子の運動エネルギーが大きい場合には，電子衝撃された瞬間に生成されるイオンは，中性分子のもっている運動量をもっている．したがって，イオン化室内の分子線の下流側に,イオンエネルギーを跳ね返すだけの電気的ポテンシャル障壁を設けない限り,イオンはグリッドを通り抜けてしまう.中性ビームが進んでいた方向とは逆方向にイオンを跳ね返すために,イオン化器のグリッドの後ろ側に，リペラーを取り付けた（図 13 参照）[16]．これによって，熱エネルギーよりも高い運動エネルギーを有するイオンを効率よく跳ね返すことができるようになり，数 eV の運動エネルギーを有する超熱原子・分子線の散乱実験が可能となった．

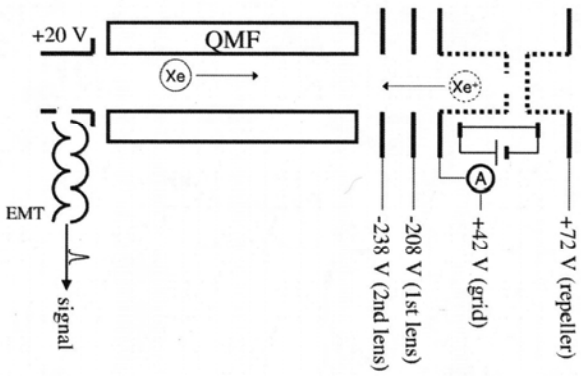


図 13．質量分析器のイオン検出系の模式図．+42 V にバイアスされたグリッド(grid)を通り抜けたイオンは，リペラーによって跳ね返されて中性分子とは逆の方向に進み，質量分析された後に電子増倍管で増幅される．

飛行時間測定による速度分布測定

本装置では，原子や分子の速度分布を測定するために,飛行時間(Time-of-Flight: TOF)法を用いる．チョッパーは，hysteresis synchronous モーター（Globe 社）の回転子に固定されている．本実験では，速い中性分子のエネルギーを正確に測定するために,なるたけ時間的に短いパルスを生ずる必要がある.高いチョッパーの回転速度を可能とするために，その動的バランスをとった．その結果，回転数を 180 回転/s まで上げることができるようになった．ちなみに，ビームの通る中心はチョッパー円盤の円周が 510 mm 上にあり，スリット幅は 1 mm であるから,ビームの開口時間は，180 回転/s で，1/(180×510) s = 10.9 μs となる．

本実験では,超音速自由噴流シードビーム法を用いて加速した CO 分子線を用いる．分子線の速さを正確に測定するためには,チョッパーから検出器までの飛行時間を正確に測定する必要がある．そのためには，1）分子線がチョッパーのスリットを通過した時間を正確に決定すること，および 2)イオン化されてからイオン検出器である電子増倍管までのイオンのドリフトタイム(ion drift time: t_{ion})を正確に求める必要がある.分子線がチョッパーを通過した時間を求めるために,分子線の代わりに光ビームを通した．フォトンの検出には，光電子増倍管を用いた．分子線の通るスリット位置から 180 度回転した位置に豆電球を置き,円盤の周りに対称に取り付けた４つのスリットを通った光を PIN フォトダイオード(Hamamatsu 社製)で検出し，これをトリガーとした．この PIN フォトダイオードのシグナルから TTL パルスをつくり，この立ち上がりで,マルチチャネルアベレッジャーの積算開始のスタートトリガーとした．また，このトリガーとビーム強度最大時間との関係を測定するために,実質的に速度無限大の光ビームの飛行時間スペクトルを測定した．その結果，ビーム最大は，PIN フォトダイオードからのスタートトリガーから 8.0μs 後と決定した．

また,イオンドリフトタイム t_{ion} を測定するために図 10 の第２レンズ(2nd lens)に，幅が 1.0μs，15 V のパルスを印可し，グリッドからのイオンを一時的に遮り，その結果 EMT で測定されるイオンディップの時間スペクトルを測定した.その結果，t_{ion} の測定値は次式でよく表される．

$$t_{\mathrm{ion}} = 0.234/\sqrt{\frac{m}{2E_{\mathrm{ion}}}}\,(s) = 16.8\sqrt{\frac{m\,(\mathrm{amu})}{E_{\mathrm{ion}}\,(\mathrm{eV})}}\,(\mu\mathrm{s}) \qquad (4)$$

この式で，E_{ion} は，グリッドにかけるイオン電圧（またはイオンエネルギー）で，m はイオンの質量であり，L_{ion} = 0.234 m は，イオンの有効飛行距離である．質量分析フィ

ルターの物理的長さが，17 cm であることを考慮すると，その両側に5.34 cmの飛行距離が加わることを示している．

試料室

図 10 の試料室には示してはいないが，金属試料のクリーニングのためのイオンガン（山本真空研究所製）および表面構造測定のための低速電子線回折装置(OCI 社製)を設置している．サンプルマニピュレーター(誠南工業社製)に取り付けた金属試料は，検出器室の回転軸の周りに回転可能で，液体窒素を流すことによって冷却する．厚さ 1 mm，直径 10 mm の Pt(111)試料は，２本の直径 0.3 mm の Ta 線にスポット溶接で取り付け，抵抗加熱によって試料のアニーリングを行う．

ガス試料の選択

CO 分子の酸化反応によって生成する CO_2 分子を電子衝撃型質量分析器による検出において，装置壁から放出される CO_2 バックグランド（$^{12}C^{16}O_2^+$，m/e = 44）を避けるために，金属表面に吸着した酸素原子として酸素の同位体 ^{18}O を用いる（$^{12}C^{16}O^{18}O^+$，m/e = 46）．さらに，CO 分子が ^{18}O(a)との直接衝突の結果，$^{12}C^{16}O^{18}O$ が生成することの証明は，容易ではない．そのために，高速で回転するチョッパーで，時間幅が約 10 μs にパルス化した CO 分子線を，吸着 ^{18}O 原子に衝突させ，衝突によって生成した後に表面から離れる $^{12}C^{16}O^{18}O$ 分子の角度分布及び速度分布を飛行時間（TOF）法を用いて測定する．

超熱 CO 分子線の生成

高い並進エネルギーを有する気相 CO 分子との衝突によって反応を誘起させるために，加速した CO 分子を生成する．そのために，He に 1%の CO を希釈した混合ガスを，直径30 μmのPt 製のアパチャーを通して自由噴流させた[17]．

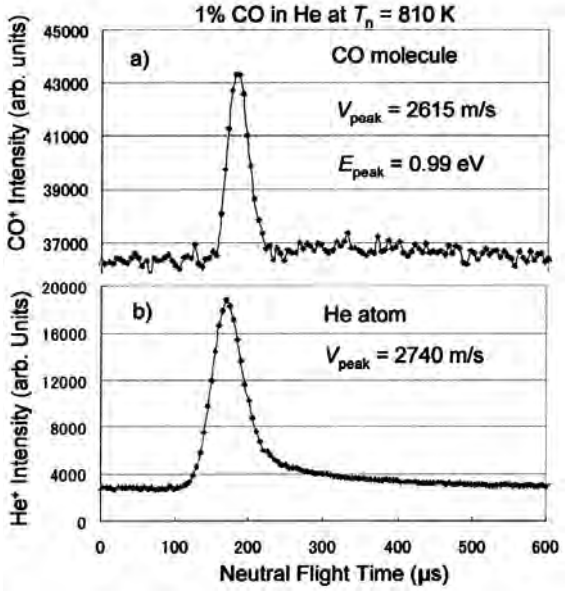


図 14. 1%CO/99%He 混合ガスの超音速自由噴流法によって生成した CO シードビームの速度分布．ノズル温度 T_n = 810 K，押し圧 P_0 = 3.0 atm，飛行距離 L = 47.4 cm，ノズル直径 D_n = 30 μm． a) CO ビームの TOF スペクトル，b) He ビームの TOF スペクトル．

分子線源をシースヒーターで抵抗加熱した．ノズル温度は，押し圧２atmで純アルゴンガスを自由噴流させて生じた分子線の速度分布を測定して校正した．

図 14 に，ノズル温度 T_n = 810 K，押し圧 P_0 =3 atm で，1% CO/He を超音速自由噴流によって生成した a) CO ビーム及び b) He ビームの速度分布を示す．それぞれのピーク速度は，2615 m/s 及び 2740 m/s である．押し圧が比較的低いために，CO 分子線の速度が He のそれの 95.4%と若干低い．すなわち，いわゆる滑り(slippage)が起こっている．CO 分子の並進エネルギーは，0.99 eV である．ノズル温度 810 K の理想的なシード分子線ができた場合の計算値は，1.16 eV であるから，実測値は，理想的な値の約 86 %となった．この値は，さらに混合ガスの押し圧を上昇することによって上昇可能であると考えている．現在，使用中のノズルは，Pt 製の電子顕微鏡用のアパチャーを使用している．ところが，SUS 管とこのアパチャーとのシールは，銅ガスケットを用いているが，加熱によってリークがあることを経験している．よって，経験から 600 ℃よりも高温ではこのビームソースを使うことができない．ノズルの温度をさらに上昇させるために，現在，750℃まで加熱可能な分子線源を設置中である．これは，ステンレス製で，機械加工によって得たノズルの孔径が 60 μm の分子線源である．

さらに高い温度まで加熱可能な分子線源として，グラファイト製分子線源の製作を計画している[18]．Stampfl と Scheffler が行った DFT 計算結果によると，Ru(0001)面上 CO の ER 機構による反応の遷移状態は，CO の原子間距離が遊離分子のそれよりも伸びた状態にあると予想されている[19]．したがって，反応系の全エネルギーを高くするだけではなく，振動励起によって C－O 原子間距離を長くすると，反応が誘起され易いと予想されるために，振動励起もされた CO 分子線を生成する必要があるためからである．

金属触媒表面試料

本実験には，Pt(111)面を用いる．Pt(111)単結晶試料は，Surface Preparation Laboratory 社によって法線軸が 0.2°以内の精度で一致するように研磨された．

表面温度が 150 K よりも高い場合には，吸着した反応物どうしが熱反応を起し得るので，熱反応が起こらない実験条件として，金属表面は液体窒素温度（77 K）に保つ．超熱エネルギーを有する CO 分子が衝突しなければ反応が起こらないようにするためである．ただし，最初の反応実験は，表面温度が 300 K よりも若干低い温度領域でも行い，LH 機構で進む反応生成物強度から，ER 反応による効果が観測できるかどうかを検討するつもりである．

本課題の主な実験は，Pt(111)表面に吸着した O(a)原子と気相 CO 分子との直接衝突による CO_2 反応生成物の検出をめざす．Ru(0001)表面では，触媒反応の通常の圧力条件下で行われた CO の酸化反応の反応速度は，低圧力条件下で観測された反応速度から予想される値よりも，はるかに高くなることが観測されている．高い圧力範囲では，吸着した O_2 分子が反応する可能性も提案されている．その違いが，吸着 O_2 分子と気相 CO 分子との ER 反応によるのではないかと提案されている[20]．

また，TPD 実験では，吸着した O_2 分子による酸化反応 CO_2 生成物の現れる表面温度は，O(a)による温度よりも低いことが報告されている[21]．したがって，ER 機構による

気相 CO と吸着 O_2 分子との反応もきわめて興味があり，この反応系についても試みるつもりである．

謝辞 本研究に用いられる分子線－表面反応散乱解析装置の立ち上げに多くの方々に支援して頂いた． 特に，本研究所のテクニカルスタッフの石黒陸雄氏，鈴木康彦氏の支援無くしては装置の準備ができなかった. 清浄金属表面の調製と取扱に関して, 北海道大学触媒化学研究センターの松島龍夫教授から丁寧にご教示と支援を頂いた. また，名古屋大学全学技術センター工学技術系の小塚基樹，増田俊雄，佐々木敏幸技術職員をはじめ多くの方々に感謝します．豊田中央研究所の試作開発部の方々にも装置の改良について貴重なアイデアと支援をいただいた. 分子科学研究所の堀米技官，鈴井技官には本装置の製作と，その後の改良に支援をいただいた.

引用文献

1) 正畠宏祐, 豊田研究報告, **59** (2006) 57.
2) T. Engel, G. Ertl, Chem. Phys. Lett. **54**, 443(1978); J. Chem. Phys. **69** (1978) 1267.
3) J. Wintterlin, S. Volkening, T. V. W. Hanssens, T. Zambelli, G. Ertl, Science, **278** (1997) 1931.
4) W. A. Brown, D. A. King, J. Phys. Chem. **109** B(1998)2578.
5) 松島龍夫，触媒，**46** (2004) 31.
6) C. T. Rettner, H. A. Michelson, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **102** (1995) 4625.
7) T. Matsushima, I. Rzeznicka, Y. Ma, Chem. Rec. **5** (2005) 81-93.
8) Y. Ohno, T. Matsushima, H. Uetsuka, J. Chem. Phys. **101** (1994) 5319.
9) T. Matsushima, K. Shobatake, Y. Ohno, K. Nagai, and K. Tabayashi, J. Chem. Phys. **97** (1992) 2783-2789.
10) (a) M. Ikai, K.-I. Tanaka, Surf. Sci. **357**/**358** (1996) 781; (b) J. Phys. Chem. **103** B (1999) 8277-8282.
11) Y. Ma, T. Matsushima, K. Shobatake, A. Kokalj, J. Chem. Phys. **124** (2006) 144711-1-11.
12) T. Matsushima, O. Nakagoe, K. Shobatake, A. Kokalj, J. Chem. Phys. **125** (2006) 133402-1-10.
13) T. Matsushima, Chem. Phys. Phys. Chem. （投稿中）
14) (a) K. Watanabe, A. Kokalj, Y. Inokuchi, I. Rzeznicka, K. Ohshimo, N. Nishi, T. Matsushima, Chem. Phys. Lett. **406** (2005) 474; (b) K. Watanabe, A. Kokalj, H. Horino, I. Rzenicka, K. Takahashi, N. Nishi, T. Matsushima, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 2290.
15) H. Yoshikawa, H. Ohashi, K. Shobatake, Rev. Sci. Instrum. **70**, (1999) 1806-1815.
16) Y. Watanabe, H. Yamaguchi, M Hashinokuchi, K. Sawabe, S. Maruyama, Y. Matsumoto, K. Shobatake, Eur. Phys. J. D **38** (2006) 103-111.
17) H. Pauly, High-Energy Beam Sources, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. By G. Scoles, Vol. I (Oxfor University Press, 1988), p. 124
18) J. J. Valentini, M.J. Coggiola, Y. T. Lee, Rev. Sci. Instrum. **48** (1977) 58.
19) C. Stampfl, M. Scheffler, Surf. Sci. **337-379** (1997) 808.
20) A. Böttcher, H. Niehaus, S. Schwegmann, H. Over, G. Ertl, J. Phys. Chem. **B 101** (1997) 11185.
21) J. Yoshinobu, M. Kawai, J. Chem. Phys. **103** (1995) 3220.

ミクロな光学応答理論の最近の展開: キャビティにおける共鳴光学過程および 巨視的 Maxwell 方程式の完全形

張 紀久夫

Recent development of microscopic optical response theory:
Resonant optical processes in a cavity,
Complete form of macroscopic Maxwell equations

Kikuo CHO

Summary is given in three parts about the series of the author's talks in Toyota Phys. & Chem. Res. Inst. since 2004, covering (a) Optical response theory of nanostructures, (b) Optical processes of a resonant medium in a cavity; coupled modes, radiative lifetime, enhancement of coupling, (c) SAW induced Bragg scattering of multilayer cavity polaritons, (d) Incompleteness of macroscopic Maxwell equations; Lack of uniqueness and a problem about defining left handed materials. The first part is a compact description of the characteristic aspects of microscopic nonlocal response theory. The second part deals with the optial response of resonant matter in a cavity in terms of cavity Green function, and discussions are given about the coupled modes of light and matter resonances and the modulation effect of multilayer cavity polaritons. In the third part, a model independent derivation of macroscopic Maxwell equations is made on the basis of microscopic nonlocal susceptibility. The new form is shown to be more general than the traditional one in terms of ϵ and μ, and free from the problems about the lack of uniqueness and consistency in the latter.

1 微視的非局所応答理論の特徴

1.1 はじめに

物質の光学応答における基本的な過程は「光による振動分極の発生」と「振動分極による光の放出」の組み合わさったものである．分極から放出された光はさらに物質を分極させるので，このやりとりが無限に繰り返されて収束したところが実際の応答として観測される光であり誘起分極である．これを記述する理論には物質も電磁場も量子論的に扱う量子電磁気学（QED) と，物質だけを量子力学的に扱う半古典論があり，さらに後者は空間構造を微視的に扱うか巨視的成分だけを扱うかによって微視的理論と巨視的理論に分けられる．すなわち厳密さの順に,

1. QED,
2. 微視的半古典論,
3. 巨視的半古典論

の３つが階層構造を作っている．QED は物理の中でも最も精密な理論の一つであるが，問題によっては半古典論で正しい答が求められるものも多いし，また，QED の精密さをきちんと発揮させることは数学的な煩雑さにより（簡単な系を除いて）難しい．一方，伝統的な巨視的半古典論は巨視化の近似範囲内できちんとできあがっているように見えるが，本稿の第３章で述べるようにまだ不完全な部分があると考えられる．またナノ物質系に当てはめようとすると，本来あるはずの微視的応答を巨視的平均化の過程で落としているために，ナノ物質系に特有の応答を議論するには不十分である

巨視的半古典論では，巨視的感受率は電場のかかったところにだけ分極が生じるという局所的なものであるが，量子力学を忠実に実行すると微視的分極率は「非局所的」なものになる．弦楽器を鳴らすとき弦に力を加えた点だけでなく弦の他の部分も振動するが，これが非局所応答である．弓が電場，弦の振動が量子論的分極と見れば物質の光応答とよく対応している．量子力学から導かれる微視的・非局所分極率に長波長近似をすれば巨視的・局所感受率が得られることを第３章で詳しく議論する．非共鳴の場合とか局在不純物などによる共鳴の場合などの限られた条件では，長波長近似が許されるであろうが，一般の共鳴過程では正当化されるとは考えにくい．共鳴条件下では微視的・非局所的感受率を使うのが妥当である．

光が物質を分極する際の「非局所応答」をなじみが薄いと思う読者は，逆過程である「振動分極による光の放出」を記述する Maxwell 方程式の解が非局所的な形に書かれていることを思い出すとよい．光は分極の存在する場所にだけ生じるのではなく，全空間に広がって生じているのである．分極した物質中の電場を「局所場」と呼ぶが，それはまわりの分極が作る「非局所的な電場」を入射場に加えたものである．これまで我々が微視的非局所応答理論 [1] として提唱してきたことは，Maxwell 方程式の解の非局所性だけでなく，量子力学的に計算される微視的分極率の「非局所性」もきちんと考慮しよう，ということに過ぎない．また「非局所的」なのは場ではなく，応答の形であることも強調しておく必要がある．

以下では「微視的非局所応答理論」の基本的な特徴をまとめ，次いで電磁場がキャビティによって変調されている場合の興味ある問題を議論しよう．

1.2　電磁場の境界条件

巨視的応答理論では物質の表面や界面で電磁場の境界条件を設定することが応答を一意的に決めるための必須の手続きであった．その数学的理由は感受率に位置依存性が含まれていないためである．しかし微視的応答理論では感受率自体に「物質中で分極を観測する点と電磁場を印加する点」の情報が含まれているため，Maxwell 方程式は電磁場の境界条件を考慮することなく散乱問題の形（入射光を与えると応答光が求められる形）で解ける．別な言い方をすれば，境界条件は物質の固有状態を求める段階で考慮済みなので，それが反映されている感受率を使う限り，電磁場に対する境界条件を考慮する必要はない，ということである．１個の原子に対して電磁場の境界条件などを持ち出すのは明らかにおかしいが，微視的非局所応答理論では１個の原子からバルク結晶まで電磁場の境界条件なしに応答が求められる．

1.3　輻射シフトと幅

非局所応答理論で応答電磁場を計算するとその振動数依存性の中に輻射補正の効果が現れる．この輻射補正は「個々の物質励起に伴う振動分極が互いに光を介して相互作用するエネルギー」（一般に複素数）として定義され，物質励起の固有エネルギーに幅とシフトを与える．この幅は励起状態の輻射寿命に逆比例する．ナノ物質系のサイズや形が変わると物質励起の固有エネルギー $E_{\nu 0}$ が変化するが，それに加えて輻射補正 $\mathcal{A}$ の大きさも変化する．ナノ物質系では隣り合う $E_{\nu 0}$ の間隔と $\mathcal{A}$ の大きさが同じ程度になるので，$\mathcal{A}$ を正しく考慮することが是非とも必要である．(一般に $\mathcal{A}$ は励起状態を表す量子数に関する行列である．) また，この輻射補正は応答スペクトルの形に影響を与えるが，感受率の中には（物質由来の) 非輻射寿命の効果だけが存在し，この輻射補正は現れないことに注意すべきである．

1.4　内部電場の空間構造

非局所応答理論では分極と電場（または電流密度とベクトルポテンシャル）をセルコンシステントに決めるため，両者の関係を反映している Maxwell 方程式の解と量子力学の解を連立させて（与えられた初期条件に応じて）解く．光の振動数が物質の共鳴条件に近いとき，このようにして得られた物質中の応答電磁場は真空中と比べて大きな空間変動を示すが，これは共鳴に寄与する分極モードの空間構造を反映している．振動数を変えてゆくと，このような空間構造が極大になるのは物質の励起エネルギーから輻射シフト分だけずれた振動数においてであるが，試料サイズを変えるとその極大値は共鳴準位ごとに特徴的なサイズで共鳴的に大きくなる．このような共鳴増大を非線形過程に用いると，巨視的局所応答にはない全く新しいタイプの「多重共鳴増大した非線形信号」が現れる．これは GaAs 薄膜（量子井戸ではない！）において実験的にも見いだされ，非局所理論の正当性を実験的にも示している．[2]

1.5　相互作用する光・物質系の固有モード

励起子ポラリトンのような「結合系の固有モード」という概念を任意の結合系に拡張することができる．線形応答の範囲で応答を記述するとき，外場が無くても振幅有限の電場や分極が現れる条件として, $\det|E+\mathcal{A}-\hbar\omega| = 0$ という方程式を得る．E は物質励起のエネルギー，$\mathcal{A}$ は輻射補正項，$\hbar\omega$ は光のエネルギーである．孤立した準位の場合は１行１列の行列を考えればいいが，近接した励起エネルギーがあるときには，輻射補正の非対角項も効くことがある．この条件を満たす（複素）振動数が結合系の固有振動数で，入射光が共鳴するとき，これに寄与する励起準位の空間変動を反映した内部電場が共鳴増大する．この条件式はバルクや表面のポラリトンモードや，X線の動的回折，キャビティモード，フォトニックバンドのバンド構造，輻射寿命をもつ原子や量子ドットの励起準位，等々広範な固有モードを統一的に表現する．

1.6　ＱＥＤとの比較

「ＱＥＤから半古典論の方程式を導出する」にはどういう近似をすればよいか，という立場でＱＥＤと非局所理論を比較してみることは興味深い．ベクトルポテンシャルと電流密度の運動を連立方程式の形で解く，という段階までは両者は全く同じ形をしていることが示される．ＱＥＤにおける光は各モードごとにあるアンサンブルで表されるフォトンの統計集団になっている．これを古典論で表現するときには，各モードの力学変数を（平均の）振幅と位相，という２つの量で表す．これは「各モードのアンサンブルにおける平均的振幅と位相を表す (Glauber の) コヒーレント状態」でＱＥＤの運動方程式（におけるベクトルポテンシャルの部分）の期待値をとることに相当する．この段階ではこれらの振幅と位相の値は未定で，後から初期条件に応じて決める．さらに，演算子の方程式中でフォトンの演算子の交換関係から生じるお釣りの項をすべて無視して，物質の固有状態で電流密度演算子の行列要素をとると古典量で書いた電流密度とベクトルポテンシャルの連立方程式になる．ここから初期条件に応じて残る行列要素を集めてくると非局所理論に相当する連立方程式が得られると，考えられる．

1.7　背景誘電率の扱い

どのような応答理論においても物質系に含まれる全ての（無限に多くの）励起状態を考慮することはできないし，あまり意味のあることでもない．そこで昔から行われていることは，共鳴準位として考慮する有限個の励起状態以外はすべてひとまとめにして「背景分極」をつくる非共鳴状態として扱い，あらわな力学変数としては考慮しない．その代わりとしてその効果を局所的な背景感受率（一定値）で表すのが普通である．このようにすると，非局所応答理論において分極を表す力学変数の数が大幅に減るので，セルフコンシステントな電磁場と分極を決めるための方程式は共鳴に関与する有限個の変数に対する連立方程式になる．ここに現れる輻射補正は，相互作用を媒介する電磁場として（自由場ではなく）背景誘電率をもつ媒質に対して定義される電磁場を用いたものである．このような定義による電磁場は２章で述べるように数学的にきちんと定義されたものであると同時に，多層平板や多層球の場合には解析的な表式を与えることもできる

上記の内容は光物性研究会」(2003.12.5) おける著者のチュートリアル講演 [3] の内容に追加を加えたものである．

2　キャビティにおける共鳴光学過程

2.1　キャビティモード

キャビティは一定の巨視的感受率をもつ物質の組み合わせで電磁場のモード構造を変調したものである．たとえば，ある空間を鏡で囲むと電磁場はその中に完全に閉じ込められるため，鏡の表面で完全反射という境界条件を満たすモードだけが存在できることになる．このようなモードはキャビティモードと呼ばれ，とびとびの振動数分布を持つ．実際には反射率１００％の鏡は無いのでキャビティモードの振動数は有限の幅を持ち，外部への電磁場のしみ出し，外部からのしみ込みが起こる．キャビティモードは各モードごとに特徴的な空間構造を持つので，キャビティの中においた物質との相互作用の強さはその物質の位置によって大きく変化する．これに

より同じ物質を自由空間に置いた場合とは大きく異なる状況を人為的に作り出すことができるので，キャビティの中における光学過程が注目されるわけである．たとえば，輻射寿命を真空中の値より長くも短くも変化させることができるし，特定の非線形過程を強くも弱くも変調することが可能である．

光と物質の相互作用は次章の (14) に示すように，誘起分極の位置における電磁場の強さで決まるので，それを目安にしてどのような変調をするか設計ができる．キャビティモードの鋭さを表す量として Q 値（共鳴振動数/共鳴の幅）が用いられるが，キャビティの定義として Q 値いくら以上と決まっているわけではない．また全振動数域で Q 値を高くすることは一般に不可能である（そのような鏡は存在しない) から，キャビティとは特定の振動数域だけで Q 値が高いものと言うこともできる．その意味ではすべての物質は多少なりとも電磁場のモード構造を変化させるから（良い悪いは別として) キャビティであると言える．実際，以下に述べるキャビティの電磁場を表すグリーン関数は，一般の巨視的感受率物質の組み合わせに対して定義されており，Q 値の大きいものも小さいものも同じ数学的形式で書かれる．うまい構造を選べば Q 値の高いキャビティになるというだけである．

2.2 キャビティグリーン関数

キャビティの中に別の共鳴媒質をおいたときの光学過程を記述するのは，キャビティの電磁場を表すグリーン関数 $\mathbf{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$ を導入するのが便利である．このグリーン関数はキャビティという環境の中で，点 $\boldsymbol{r}'$ にある電流密度が点 $\boldsymbol{r}$ につくる振動数 ω の光の場（ベクトルポテンシャル）を与える（2 階テンソル形の）関数である．微視的 Maxwell 方程式

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{A}}{\partial t^2} - \nabla\times\nabla\times\boldsymbol{A} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{J} \qquad (1)$$

を解く際に，電流密度 $\boldsymbol{J}$ をキャビティによるもの $\boldsymbol{J}_{\rm cav}$ とその中においた共鳴媒質によるもの $\boldsymbol{J}_{\rm res}$ とに分け，$\boldsymbol{J}_{\rm cav}$ は $\boldsymbol{J}_{\rm cav}(\boldsymbol{r}) = (\omega^2/c)\chi_{\rm cav}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ のように局所的な分極率 $\chi_{\rm cav}(\boldsymbol{r})$ で表されるとする．$\chi_{\rm cav}(\boldsymbol{r})$ の $\boldsymbol{r}$ 依存性はキャビティの構造を表す．$q = \omega/c$, $\epsilon_{\rm b}(\boldsymbol{r}) = 1 + 4\pi\chi_{\rm cav}(\boldsymbol{r})$ として，グリーン関数 $\mathbf{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ を

$$\nabla\times\nabla\times\mathbf{G} + q^2\epsilon_{\rm b}(\boldsymbol{r})\mathbf{G} = -4\pi\mathbf{1}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \qquad (2)$$

で定義すれば (1) の解は

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{c}\int {\rm d}\boldsymbol{r}'\mathbf{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\boldsymbol{J}_{\rm res}(\boldsymbol{r}') \qquad (3)$$

のように求められる．$\boldsymbol{A}_0$ はキャビティだけがあるときの（与えられた入射波に対する) 電磁場である．

キャビティの固有モードは

$$\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega) + q^2\,\epsilon_{\rm b}(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega) = 0 \qquad (4)$$

で定義され，固有モードの振動数 ω_λ $(= cq_\lambda)$ およびベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r},\omega_\lambda)$ は (4) を満たす．一般に固有モード $\{\boldsymbol{A}_\lambda\}$ は全体として完全系を作っていると仮定してもよいであろう．すなわち A_a をすべてのモードに共通の振幅として

$$\sum_\lambda \boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r})^*\,\boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r}') = |A_a|^2\,\mathbf{1}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \qquad (5)$$

が成り立つと考えられる．これを用いるとグリーン関数を次のように書き表すことができる．

$$\mathbf{G}_{\rm b}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega) = \frac{4\pi}{|A_a|^2\,\epsilon_{\rm b}(\boldsymbol{r})} \sum_\lambda \frac{\boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r},\omega_\lambda)^*\,\boldsymbol{A}_\lambda(\boldsymbol{r}',\omega_\lambda)}{q_\lambda^2 - q^2} \qquad (6)$$

これが正しいグリーン関数であることは (2) に代入して，固有モードの条件 (4) を用いれば確かめられる．

上の議論からグリーン関数は固有モードの振動数を極として持つことがわかるが，これらの固有モードにはキャビティモードだけでなく外部の連続スペクトルモードも含まれる．キャビティの閉じ込めが完全 ($Q = \infty$) なときには内部と外部のモードが完全に分かれるので，内部の電磁場を問題にする限り，モード指数 λ はキャビティモードだけを表す．この観点を拡張して，減衰のあるキャビティモードのみによってキャビティの問題を扱う方法 (quasi mode approach) がしばしば用いられる．しかしこれは間に合わせ的なやり方であって，本来キャビティ内外のモードを正しく含む (2) の解全体を（Q 値の有限・無限大に関わらず）用いるべきである．上記のグリーン関数を用いれば内外のすべてのモードが自然に取り入れられる．

2.3 共鳴モード間の混成

一般に固有振動数の近い 2 つの振動子が相互作用すると両者が混じりあって新しい混成モードを生じる．これ

は一方が電磁場のキャビティモード，他方が物質の共鳴準位であっても同じである．今簡単のために物質準位は１つだけでキャビティ電磁場と相互作用しているとする．物質の励起エネルギーを E_0, この励起準位の輻射補正を $\mathcal{A}_0$ とすれば，（分極を起こす電磁場と分極によって放射される電磁場が同じになるという）自律モード生成の条件は $E_0 - \hbar\omega + \mathcal{A}_0 = 0$ である（1.5 章の固有モード条件）．ここで $\mathcal{A}_0$ はキャビティ内の電磁場を媒介とする輻射補正で，

$$\mathcal{A}_0 = -\frac{1}{c^2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r})\cdot\mathbf{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\cdot\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r}')^* \qquad (7)$$

と与えられる．ここで $\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r})$ は物質準位の共鳴励起に伴う誘起電流密度である．キャビティグリーン関数は前節で示したようにキャビティモードの振動数 ω_0 を極に持っているから，その極の付近では $\mathcal{A}_0$ は ω の関数として $a_0/(\omega_0-\omega)$ という形をしている．従って上記の自律モードの条件は $(E_0-\hbar\omega)(\omega_0-\omega)+a_0=0$ という２次方程式になり，２つの混成モードが生じることがわかる．一般に E_0 は非輻射寿命，ω_0 は輻射寿命の効果を含んでいて複素数で表されているので，混成に伴って実数部分（共鳴振動数）と虚数部分（共鳴の幅）の両方が混じりあったモードになる．このような扱いは物質励起に際して電磁場を真空場として扱う黄金則の計算では不可能であり，キャビティグリーン関数の特徴がうまく発揮される例である．

2.4　多層膜キャビティポラリトンの変調効果

半導体多層膜キャビティに量子井戸を入れた系で，量子井戸励起子とキャビティモードが混成してできるキャビティポラリトンは基礎物性からデバイス応用まで広い範囲に興味深い性質を示す [4]．キャビティポラリトンは「キャビティ電磁場の共鳴」と「量子井戸感受率の共鳴」の２つを同時に用いているので，付加的な変調効果をきわめて敏感に映し出す．これまで付加的な (i) 一定波数の表面音響波 [5]，(ii) 面内周期構造（以下 LPS と略記）によって変調を加えたときのキャビティポラリトンの分散曲線や応答スペクトルを考察した．(i) については前回の報告書 [5] に詳しく書いたので，(ii) に関する最近の進展を述べておく．

この問題は (1) 式の $\boldsymbol{J}_{\rm res}$ として量子井戸の励起子共鳴項による成分 $\boldsymbol{J}_{\rm QW}$ と量子井戸の近傍層に置いた LPS による成分 $\boldsymbol{J}_{\rm LPS}$ の２つがあるときの光学応答で，LPS のためにキャビティポラリトンの分散がどのように変化するか，またその結果として応答スペクトル構造がどのように変化するかが問われている．図 1 は (LPS が無いときの）キャビティポラリトンの分散曲線である．波数の大きいところでは励起子共鳴といわゆる leaky modes の混成も見えている．図 2 は leaky modes が LPS の周期に合わせて Brillouin 域の内部に折り返されている様子を表し，キャビティモードとの相互作用を取り入れて（励起子の無い状態での）固有モードを面内波数の小さな領域で図示したのが図 3 である．これに量子井戸励起子の共鳴を加えれば，キャビティポラリトンを LPS で変調した系の分散曲線になる．

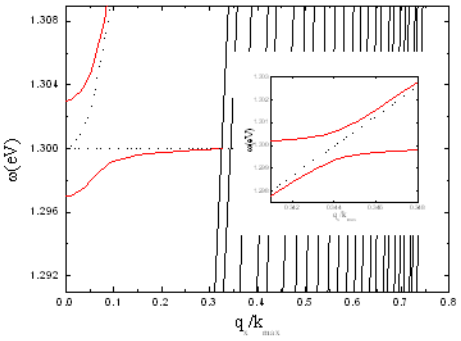


図 1　LPS を含まないキャビティポラリトンの分散曲線

この問題を見通しよく扱うためには，前節で扱ったキャビティグリーン関数をさらに一歩進めて，キャビティポラリトンのグリーン関数を定義するのが便利である．そのためには先ず，今考えている問題では，(1) の右辺の $\boldsymbol{J}$ が $\boldsymbol{J}_{\rm cav}$，LPS の (局所的）誘起電流密度 $\boldsymbol{J}_{\rm LPS}$ および量子井戸励起子の（非局所的な）誘起電流密度 $\boldsymbol{J}_{\rm QW}$ の和になっていることに注意する．その上で，$\boldsymbol{J}$ のうち $\boldsymbol{J}_{\rm cav}$ と $\boldsymbol{J}_{\rm QW}$ を左辺に移すと，

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{A}}{\partial t^2}-\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{A}-\frac{4\pi}{c}(\boldsymbol{J}_{\rm cav}+\boldsymbol{J}_{\rm QW})=\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{J}_{\rm LPS} \qquad (8)$$

という方程式になる．$\boldsymbol{J}_{\rm cav}$ は局所的感受率で，$\boldsymbol{J}_{\rm QW}$ は非局所的な感受率で $\boldsymbol{A}$ と関係づけられているので，これは $\boldsymbol{J}_{\rm LPS}$ を源の項とする微積分方程式である．前の報告書 [5] に詳述したように，この方程式の左辺の (微積分) 演算子を用いて新しいグリーン関数を定義することができる．これがキャビティポラリトンのグリーン関数で，積分演算子も含むので一見複雑のように思われるが，積分核が分離型であるためキャビティグリーン関数

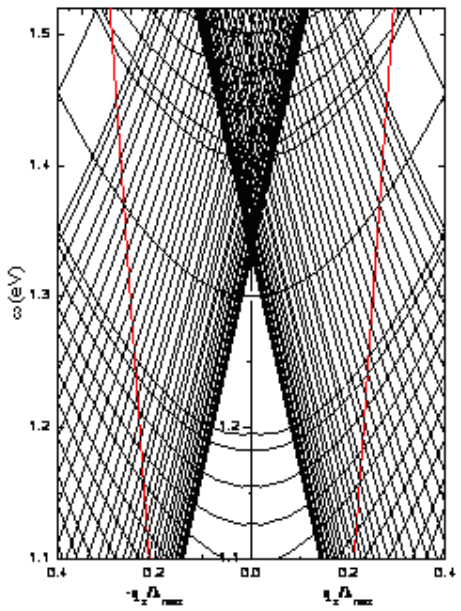


図 2　折り返されたキャビティモードの分散曲線を LPS の周期に従って折り返したもの．量子井戸を含まない場合．

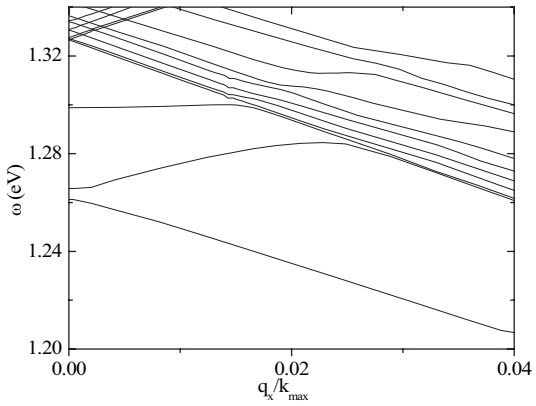


図 3　LPS があるときのキャビティモードの分散関係.

を用いて解析的な形に求めることができる．これが求められれば，(8) の解はこのグリーン関数と $\boldsymbol{J}_{\rm LPS}$ の畳み込み積分で書ける．

与えられた面内波数 $k_\parallel$ と振動数 ω に対するキャビティポラリトンのグリーン関数 $G_{\rm cp}(z,z';k_\parallel,\omega)$ を与える方法については [5] に詳しく示したので，ここでは面内周期構造に誘起される電流密度の波数 G 成分 $J_{\rm LPS}(z,G)$（G は面内逆格子ベクトル) によるキャビティポラリトンモード間の相互作用について述べる．

キャビティポラリトンは (連続的な) 面内波数 $k_\parallel$ をモード指数に持つ．LPS の存在下ではその離散的周期性によりさまざまな逆格子ベクトル G だけ離れたキャビティポラリトン波 $k_\parallel+G$ が混じりあう．外部から波数 $k_\parallel$ の波が入射したとき LPS の境界でさまざまな $k_\parallel+G$ の反射波と透過波が派生する．これらの波の振幅を正しく決めるのは LPS の界面における電磁波の境界条件で，以下のようにして決められる．

LPS に誘起電流密度 $J_{\rm LPS}(z,k_\parallel+G)$ があるときの応答電磁場は次式で与えられる．（$k_\parallel$ は保存されるので以下の表式では $k_\parallel+G\to G$ と書く．）

$$A(z,G)=A^{(0)}(z,G)\\ +\int {\rm d}z'\,G_{\rm cp}(z,z';\omega,G)\,J_{\rm LPS}(z',G) \qquad (9)$$

を満たす．$J_{\rm LPS}$ としては面内に周期性をもつ局所的電流密度を考えるので，その分極率のフーリエ成分によって

$$P_{\rm LPS}(z,G)=\sum_{G'}\frac{\omega^2}{c}\chi_n(G-G')\,A(z,G') \qquad (10)$$

と表される．ここで，面内周期構造は局所的分極率の異なる物質から作られるとした．このフーリエ級数展開を上記の積分方程式に代入すれば，z,z' を LPS 内部の座標として，$\{A(z,G)\}$ に対する連立方程式

$$A(z,G)=A^{(0)}(z,G)+\sum_{G'}\int {\rm d}z'\frac{\omega^2}{c}\times\\ G_{\rm cp}(z,z';\omega,G)\,\chi_n(G-G')\,A(z',G') \qquad (11)$$

を得る．この積分方程式を解くために，この LPS の内部における電磁場の形を考える．この系はフォトニック結晶の一種と考えられるので，その内部の電場は平面波の重ねあわせで表現できる．これらの平面波は LPS を面法線方向に無限に重ねた 3 次元フォトニック結晶の解で， N 個の G を用いて面内波数 $k_\parallel+G$ を指定すると，面法線成分 k_m は N 個の進行波・減衰波とそれらの内部反射波（$-k_m$）N 個からなる [6]．LPS の外部には反射波が N 個と透過波が N 個あるので，決めるべき波の振幅は合計 4N 個であるが，界面での境界条件は各 G ごとに 2 つづつ，表裏合わせて合計 4N 個あるので，任意の入射波に対して，全ての反射・透過・内部モードの 4N 個の振幅を一意的に定めることができる．

この場合の内部電磁場は

$$A(x,z,\omega)=$$

$$\sum_m \sum_G [A_m \exp(ik_m z) + B_m \exp(-ik_m z)] \alpha_m(G) \exp[iGx] \quad (12)$$

であるが，$\alpha_m(G)$ はフォトニックバンドの計算から得られる．$2N$ 個の振幅 A_m, B_m を決めるには，この展開式を (11) に代入し，z の値として適当な 2 つを与えると，$2N$ 元の連立 1 次方程式が得られるので，未知数を一意的に決定することができる．この方程式の係数行列式がゼロになる条件から，LPS があるときの分散関係 $\omega(k_\parallel)$ が求められる．また，入射条件を与えて A_m, B_m を決めた後では，同じ式 (11) を用いて任意の位置 z における電磁場を計算できるので，応答スペクトルの計算が可能になる．

この定式化に基づく数値計算は現在進行中で，分散関係やスペクトル構造についていくつかの結果が出始めている．新しい分枝構造はもとのキャビティポラリトンの（簡単な）分枝構造とは違って $k = 0$ の近傍でも複雑な構造をしている．その主要な分枝をもとの分枝と比べれば，ラビ分裂が増大したと見ることができる．これは Pilozzi, D'Andrea の以前のスペクトル計算で推測された「LPS によって量子井戸位置に誘起された電場増強効果」[7] を分散曲線から裏付ける結果と言える [8]．詳細は別の機会に報告する．

3 巨視的 Maxwell 方程式の完全形

3.1 従来形式における問題点

Maxwell 方程式 (M-eqs.) には微視的な形と巨視的な形の 2 つがある．歴史的には量子力学も相対論も無い時代に巨視的な形が現象論として先に提案され，20 世紀になって物質の粒子像が確立されるとともに微視的な形が正しく推測されたという経緯がある [9]．微視的 M-eqs. の論理的完全性は量子力学や相対論と組み合わされて，物理学の中でも最も精密な理論である量子電磁気学（ＱＥＤ）にまで高められた．その後，物質の見方としては粒子像の方が基本的と考える立場から，微視的な形を基にして巨視的な形を導出しようという多くの試みがなされてきた．その標準的な考え方は以下の通りである．まず，微視的応答の起源になる電荷・電流密度を巨視的に平均化したものは電気分極 $\boldsymbol{P}$ と磁気分極 $\boldsymbol{M}$ によって表されるとして，(a) 電荷密度を真電荷密度と分極電荷密度に分け，(b) 電流密度の横成分を電気分極および磁気分極による電流密度（それぞれ $\partial \boldsymbol{P}/\partial t$ および $c\nabla \times \boldsymbol{M}$) に分ける．こうして導入された変数 $\boldsymbol{P}, \boldsymbol{M}$ と $\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}$ および $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{B} - 4\pi\boldsymbol{M}$ を用いれば，微視的 M-eqs. から巨視的 M-eqs. が導出される．

静電場や静磁場に対する巨視的な応答の場合には，$\boldsymbol{E}$ と $\boldsymbol{P}$ は縦の場で $\boldsymbol{B}$ と $\boldsymbol{M}$ は横の場なので，それぞれの応答を独立に扱うことができる．従って $\boldsymbol{P}$ や $\boldsymbol{M}$ を使用するのは自然で，そこから電気・磁気感受率 $\chi_{\rm e}$, $\chi_{\rm m}$ および誘電率・透磁率 $\epsilon = 1 + 4\pi\chi_{\rm e}$, $\mu = 1 + 4\pi\chi_{\rm m}$ が導かれる．

時間に依存した電磁応答の場合にも ϵ, μ を使うことは普通に行われている．しかしこれは理論の一意性やつじつまに関して 2 種類の問題を発生させる．その第一は，上記 (a), (b) で述べた分割を一意的に行う方法が分かっていないことである．第二に，なぜ微視的 M-eqs. と巨視的 M-eqs. の間では必要な構成方程式の数が違うのかという疑問がある．これは，ベクトルポテンシャル ($\boldsymbol{A}$)，スカラーポテンシャル (ϕ) を用いた微視的 M-eqs. では電流密度 ($\boldsymbol{J}$) と $\boldsymbol{A}$ の間の構成方程式が 1 つ決まれば十分であるのに対して，巨視的 M-eqs. では $\boldsymbol{P}$ と $\boldsymbol{E}$ の関係および　$\boldsymbol{M}$ と $\boldsymbol{H}$ の関係を決める必要があるのは何故かという問題である [10] ．微視的 M-eqs. から巨視的 M-eqs. を導く際に用いる巨視的平均化という操作が同時に構成方程式の数の増加を必要とするかどうかは自明ではない．巨視的 M-eqs. が今でも多くの研究分野（フォトニック結晶 [11], 左手系物質 [12], 近接場光学 [13] など）で主要な道具になっていることと，物理教育の基礎科目としての重要性を考えると，巨視的 M-eqs. に論理的不完全性があるかもしれないということは，研究者，教師，学生にとって見過ごせないはずである．

3.2 微視的応答理論の長波長近似

微視的 M-eqs. から巨視的 M-eqs. を導く議論をしている電磁気学の教科書は [14, 15, 16] などたくさんあるが，上に述べた疑問について答えているものは筆者の知る限り存在しない．信頼できる答えを得るためにはミクロな応答理論に基づいたあいまいさの無い議論が必要である．そのために，ここでは物質（荷電粒子系）と電磁場の相互作用系に対する一般的なラグランジアンを用いる．このラグランジアンによる最小作用の原理から「微視的 M-eqs.」と「ローレンツ力の下で運動する荷電粒子のニュートン運動方程式」が導かれることが知られて

おり，議論の出発点として十分信頼できるものである．このラグランジアンから導かれる「電磁場中の荷電粒子系」のハミルトニアンは（クーロンゲージで）

$$H_{\rm M} = \sum_{\ell} \frac{1}{2m_\ell}[\boldsymbol{p}_\ell - \frac{e_\ell}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_\ell)]^2 + \frac{1}{2}\sum\sum_{\ell\neq\ell'} \frac{e_\ell e_{\ell'}}{|\boldsymbol{r}_\ell - \boldsymbol{r}_{\ell'}|} \tag{13}$$

である．ここで $\boldsymbol{A}$ は電磁場のベクトルポテンシャルであり，荷電粒子間のクーロンポテンシャルの項はスカラーポテンシャル ϕ に関連する項（物質との相互作用＋縦の場の自己エネルギー）の総和として導かれる．. このハミルトニアンに自由な電磁場のハミルトニアンを加えると，電磁場と物質の非相対論的なハミルトニアンとして完全に一般的なものになる．さらに必要ならば，スピン軌道相互作用，スピンゼーマン相互作用，質量速度の項，ダーウィン項などの相対論的補正項を加える．

感受率の計算に必要な電磁場と物質の相互作用は上記ハミルトニアンの２乗の項を展開したときの $\boldsymbol{A}$ に依存する項である．以下では線形応答を考えるのでそのうちの $\boldsymbol{A}$ 線形項をとれば

$$H'_{\rm int} = -\frac{1}{c}\int {\rm d}\boldsymbol{r}\, \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \tag{14}$$

となる．ここで $\boldsymbol{J}$ は電流密度の演算子で，ℓ-番目の粒子の電荷，座標，速度をそれぞれ e_ℓ, $\boldsymbol{r}_\ell$, $\boldsymbol{v}_\ell$ と書いたとき $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) = \sum_\ell\ e_\ell\ \boldsymbol{v}_\ell\ \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_\ell)$ で定義される．相対論的補正が必要なときには上記の $H'_{\rm int}$ にスピンゼーマン項を加えればよいが，これは (14) において $\boldsymbol{J}$ を $\boldsymbol{I} = \boldsymbol{J} + \boldsymbol{J}_{\rm spin}$ で置き換えることに相当する．ここで $\boldsymbol{J}_{\rm spin} = c\nabla\times\boldsymbol{M}_{\rm spin}$ はスピン磁化に誘起される電流密度である．この場合の物質のハミルトニアンは (13) で $\boldsymbol{A}=0$ としたものに相対論的補正項の残りを加えたものである．このようにして，感受率を計算するための物質ハミルトニアンと相互作用項の一般形が用意されたことになる．

$H'_{\rm int}$ を相互作用とする摂動計算により，誘起電流密度 $\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{r},\omega)$ の $\boldsymbol{A}$ に線形な部分は（絶対０度の場合）$\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{r},\omega) = \int {\rm d}\boldsymbol{r}'\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}',\omega)$ のように与えられる [1]．ここで

$$\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega) = \frac{1}{c}\sum_\nu \big[\, g_\nu(\omega)\boldsymbol{I}_{0\nu}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}_{\nu 0}(\boldsymbol{r}') + h_\nu(\omega)\boldsymbol{I}_{0\nu}(\boldsymbol{r}')\boldsymbol{I}_{\nu 0}(\boldsymbol{r})\,\big] \tag{15}$$

$g_\nu(\omega) = 1/(E_{\nu 0} - \hbar\omega - i0^+)$，$h_\nu(\omega) = 1/(E_{\nu 0} + \hbar\omega + i0^+)$ であり，$\boldsymbol{I}_{\nu\mu}(\boldsymbol{r})$ は $\boldsymbol{I}$ の行列要素，$E_{\nu 0}$ は物質の励起エネルギーである．基底状態の電荷密度を反映する項もあるが，それを巨視的に平均したものは一定値になって (15) の非共鳴項に繰り込むことができるので，以下の議論では無視する．

誘起電流密度の表式を微視的 M-eqs. に代入すると，微視的応答を決めるための微積分方程式が得られる．この際積分核の役割を持つ感受率 $\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega)$ が一般に分離型であるため，この微積分方程式は連立線型方程式に書き換えられて扱いが極めて容易になる．このような理論は微視的非局所応答理論として詳しく研究され，非線形応答も含めたさまざまな応用例と共に [1] にまとめられている．ここではその新しい応用として，巨視的 M-eqs. を導出するための新しい一般的方法論として利用する．

電磁応答の巨視的な描像が成り立つ条件下では，電磁場・電流密度の応答は空間的に緩やかに変化するので，$\boldsymbol{A}$ や $\boldsymbol{I}$ を表すのに任意の巨視的な点 $\bar{\boldsymbol{r}}$ の周りでテイラー展開して初めの１，２項を取れば十分であろう．これを誘起電流密度の $\boldsymbol{k}$ フーリエ成分に対して行うと $\bar{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega) = \bar{\chi}_{\rm em}(\boldsymbol{k},\omega)\ \cdot\ \boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega)$ を得るが，ここに現れる巨視的感受率は

$$\bar{\chi}_{\rm em}(\boldsymbol{k},\omega) = \sum_\nu \frac{N_\nu}{c}\times \big[\, g_\nu(\omega)(\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu} - i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}_{0\nu})(\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0} + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}_{\nu 0}) + h_\nu(\omega)(\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu} + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}_{0\nu})(\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0} - i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}_{\nu 0})\,\big] \tag{16}$$

のように与えられる．導出の詳細は [17] に示してある．この中の行列要素 $\bar{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}$ および $\boldsymbol{Q}_{\mu\nu}$ は $\bar{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu} = \int {\rm d}\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{I}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r})$，$\boldsymbol{Q}_{\mu\nu} = \int {\rm d}\boldsymbol{r}\ (\boldsymbol{r}-\bar{\boldsymbol{r}})\ \boldsymbol{I}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r})$ と定義されており，それぞれ各遷移の電気双極子および磁気双極子（＋電気４重極子）能率を表す．

ここで得られた巨視的感受率 $\bar{\chi}_{\rm em}(\boldsymbol{k},\omega)$ は電気分極（電気双極子）と磁気分極（磁気双極子) の寄与を同時に，分離し難い形で含んでいる．物質の対称性が低い場合を考えると，電気双極子遷移と磁気双極子遷移は混じり合うから，上記の感受率における $\boldsymbol{k}$ 線形項は生き残る．対称性が高ければ，電気・磁気双極子遷移は混じり合わないので，$\boldsymbol{k}$ 線形項は消える．この場合，ν の和を２つのグループに分けて $(c/\omega^2)\bar{\chi}_{\rm em} = \bar{\chi}_{\rm e} + \bar{\chi}_{\rm m}$，と書くことができる．ここで $\bar{\chi}_{\rm e}$ と $\bar{\chi}_{\rm m}$ はそれぞれ電気，磁

気双極子活性な ν についての部分和

$$\bar{\chi}_{\rm e} = \sum_{\nu({\rm e})} \frac{N_\nu}{\omega^2} \left[g_\nu(\omega) + h_\nu(\omega) \right] \bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu} \bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0} \qquad (17)$$

$$\bar{\chi}_{\rm m} = \sum_{\nu({\rm m})} \frac{N_\nu}{\omega^2} \left[g_\nu(\omega) + h_\nu(\omega) \right] \times (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{Q}_{0\nu}) \, (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{Q}_{\nu 0}) \qquad (18)$$

である.

3.3 平面波の分散関係

ここで求めた巨視的な構成方程式を用いると，平面波の分散関係として $(ck/\omega)^2 = 1 + (4\pi c/\omega^2)\ \bar{\chi}_{\rm em}$ を得るが，これは従来の巨視的 M-eqs. における分散関係 $(ck/\omega)^2 = \epsilon\mu$ とは明らかに違っている．しかし，物質の対称性が高くて $\bar{\chi}_{\rm em}$ が電気・磁気双極子遷移の寄与の和になる場合には，以下のようにして両者が一致することを示せる.

そのために重要なキーポイントとなるのは，透磁率 μ が $\boldsymbol{M} = \chi_{\rm B}\boldsymbol{B}$ で定義される磁気感受率 $\chi_{\rm B}$ によって $\mu = 1/(1 - 4\pi\chi_{\rm B})$ と書かれることである．すでに第一原理的な立場から議論したように，物質と電磁場の相互作用は (14) で与えられているので，相互作用を記述している磁場変数は $\boldsymbol{H}$ ではなく $\boldsymbol{B}$ である．従って磁気励起のエネルギーを極に持つような線形応答係数は $\boldsymbol{M} = \chi_{\rm m}\boldsymbol{H}$ で定義される $\chi_{\rm m}$ ではなく $\chi_{\rm B}$ である．この点をきちんと示すには次のようにする．ラグランジアンに任意の関数の時間全微分を加えても最小作用の原理には影響が無いので，上で考えた電磁場と荷電粒子系のラグランジアンに次の時間全微分項を加える [18, 19, 20].

$$F(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{1}{c} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{A} \qquad (19)$$

これと相互作用項 (14) を加えると,

$$H'_{\rm int} + F(t) = -\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \{\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{E} + \boldsymbol{M} \cdot \boldsymbol{B}\} \qquad (20)$$

という新しい相互作用項の形が得られるので，磁気的相互作用項は $\boldsymbol{B}$ で書かれていることがわかる．対称性が高くて電気・磁気双極子遷移が混じらないときには，$\boldsymbol{E}$ は $\boldsymbol{P}$ だけを，$\boldsymbol{B}$ は $\boldsymbol{M}$ だけを誘起するので，誘起磁化は $\boldsymbol{B}$ に比例する.

$\mu = 1/(1 - 4\pi\chi_{\rm B})$ を分散関係 $(ck/\omega)^2 = \epsilon\mu$ に代入し整理すると

$$(\frac{ck}{\omega})^2 = 1 + 4\pi\chi_{\rm e} + 4\pi(\frac{ck}{\omega})^2\chi_{\rm B} \qquad (21)$$

となるが, ここでは電気・磁気遷移の寄与が和で表されており，$(ck/\omega)^2 = 1 + (4\pi c/\omega^2)\bar{\chi}_{\rm em}$ を簡単化した場合の $(c/\omega^2)\bar{\chi}_{\rm em} = \bar{\chi}_{\rm e} + \bar{\chi}_{\rm m}$ と同じであることがわかる．各感受率の間の関係は $\boldsymbol{J} = \partial\boldsymbol{P}/\partial t + c\nabla \times \boldsymbol{M} = -i\omega\chi_{\rm e}\boldsymbol{E} + ic\boldsymbol{k} \times \chi_{\rm B}\boldsymbol{B}$ から $\chi_{\rm e} = \bar{\chi}_{\rm e}$ および $\chi_{\rm B} = (\omega/ck)^2\bar{\chi}_{\rm m}$ となる.

3.4 結論

上の結果から，新しい方法で得た M-eqs. は従来のものより一般性があることがわかる．要点をまとめると以下の通りである.

a) 上記の一般的な方法で得られる巨視的 Maxwell 方程式は ϵ および μ を用いる伝統的な $\{\boldsymbol{E}, \boldsymbol{B}, \boldsymbol{D}, \boldsymbol{H}\}$ 形式より一般性がある．電気・磁気双極子遷移が混じらない高い対称性の場合は両者が一致する.

b) 電磁場と電荷・電流密度の長波長成分を関係付ける巨視的方程式は微視的な方程式と同じ形をしており，一つの感受率だけを含む．この感受率 $\bar{\chi}_{\rm em}$ は電気・磁気分極の寄与を干渉効果まで含めて表しているのに対して，ϵ と μ による記述では干渉効果を表すことは出来ない.

c) 構成方程式の数は微視的 M-eqs. の場合と同様に１つだけである．$\{\boldsymbol{E}, \boldsymbol{D}, \boldsymbol{B}, \boldsymbol{H}\}$ 方式の場合（ϵ と μ を用いることからわかるように）２つの構成方程式が必要なこととは対照的である.

d) 電流密度を電気・磁気分極により誘起される成分に分けないので，分ける際の一意性欠如という問題は生じない.

e) 平面波の分散関係は $(ck)^2/\omega^2 = 1 + (4\pi c/\omega^2)\bar{\chi}_{\rm em}$ と与えられるが，対称性が高い系では従来から知られた形 $(ck)^2/\omega^2 = \epsilon\mu$ に帰する.

f) 対称性が高い場合電気・磁気感受率が定義できるが，その場合，磁気的励起に対する線形感受率は $\chi_{\rm B}$ であって $\chi_{\rm m}$ ではない（$\chi_{\rm m} = \chi_{\rm B}/(1 - 4\pi\chi_{\rm B})$）．２つの分散関係の等価性を証明するにはこれを認識することが必須である.

g) 電気・磁気感受率は独立な量ではない．対称性が高いときにきちんと定義される $\chi_{\rm e}$ と $\chi_{\rm B}$ は微視

的感受率を長波長近似でテイラー展開するときの第１項，第２項に対応している．

参考文献

[1] K. Cho, *Optical Response of Nano-structures: Microscopic Nonlocal Theory*, (Springer Verlag, Heidelberg 2003); Errata, Web site of Springer Verlag for this book;
張紀久夫：ナノ構造物質の光学応答理論，シュプリンガー東京 2004 （上記の日本語版，英語版の誤植リストを含む）

[2] 石原一, 井須俊郎, 秋山浩一, 張紀久夫: 日本物理学会誌 **5** (2000) 701; H. Ishihara, K. Cho, K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura, and T. Isu, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 017402

[3] 張 紀久夫, 第１４回光物性研究会論文集 (光物性研究会：大阪市立大学理学部唐沢研究室刊行) 2003, Dec.

[4] Semicond. Sci. Technol. **18** (2003), Special issue on microcavities (No.10) ed. by J. J. Baumberg and L. Viña

[5] K. Cho, K. Okumoto, N. I. Nikolaev, and A. L. Ivanov：Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 226406；張 紀久夫：豊田研究報告 **58** (2005) 27

[6] K. Cho, J. Ushida, and M. Bamba: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3088

[7] L. Pilozzi and A. D'Andrea, Phys. Rev. B**61** (2000) 4771

[8] L. Pilozzi, A. D'Andrea and K. Cho: preprint

[9] H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons*, Teubner, Leipzig 1916

[10] K. Cho, *Proc. 28th Int. Conf. on Physics of Semiconductors*, Wien, July 2006, in print

[11] K. Inoue and K. Ohtaka, *Photonic Crytals*, Springer Verlag, Heidelberg 2004

[12] V. G. Veselago, Soviet Phys. Uspekh **10** (1968) 509; S. A. Ramakrishna, Rep. Prog. Phys. **68** (2005) 449

[13] M. Ohtsu and H. Hori, *Near Field Nano-optics*, Springer Verlag, Heidelberg 1999

[14] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electromagnetics of Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, 1960

[15] J. H. van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, 1932

[16] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Third Ed., J. Wiley & Sons, New York 1999

[17] K. Cho, cond-mat/0611235

[18] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons and Atoms*, (Wiley Interscience, New York 1989), Sec. IV.C

[19] E. A. Power and S. Zienau, Philos. Trans. Roy. Soc. **A251** (1959) 427

[20] R. G. Woolley, Proc. Roy. Soc. Lond. **A321** (1971) 557

ガスセンサーヘム蛋白質の情報検出及び伝達の構造化学

北　川　　禎　三

Structural Chemistry Involved in Information Detection and Transmission by Gas Sensor Heme Proteins

Teizo KITAGAWA

Recent gene analysis has revealed the presence of a new group of heme proteins, which is endowed with abilities for specific sensing of diatomic gas molecules at one part and for regulating transcription or enzymatic activity at another part of the molecule. This kind of proteins is conveniently called 'gas sensor proteins' here. The structural mechanism to perform sensing of a specific diatomic molecule in the sensor domain and communicating it to the functional domain remains to be solved.

My group has applied visible- and UV-resonance Raman spectroscopy to elucidate it. A pathway of information transmission from heme to protein was investigated with a model protein of the sensor domain, myogloin. The vibrational spectroscopic data on several kinds of gas sensor proteins are summarized but the detailed mechanism about a CO-sensor, CooA is described in this report.

1. はじめに

酵素蛋白質は一般に特別の形をした基質のみを、その結合部位にとり込み、活性部位で触媒反応を実行し、生成物を分子の外にはき出す。生成物が過多になったり過小であると、それが分子のどこかにシグナルとして伝えられ、分子はコンフォメーション変化を起こして活性部位における反応性を変える事によって生産調整をする。そのような調整をアロステリック効果と呼ぶが、酵素はこれを蛋白質の高次構造変化として実行している。その機能は生物にとって本質的と云えるほど重要なものであるが、メカニズムは具体的にはよくわかっていない。ガスセンサー蛋白質も、分子のどこかにガス分子を検出すると、他のところで転写活性或は酵素反応速度といった生理機能に変化を与える事によって、機能制御をするというものであり、アロステリック効果のひとつである。

ここに取り扱うガスセンサー蛋白質は全部、鉄プロトポルフィリン IX（ヘムと呼ぶ）を含んだものである。理解を助ける概念的な模式図を図１に示す。一般にこの種の蛋白質は、検出部、情報伝達部，機能発現部の３ドメインからなるが、検出ドメインにはヘムが含まれる。ヘムには O_2、CO、及び NO のいずれも結合し得るが、各センサー蛋白質はターゲット分子が結合したときしかシグナルを機能発現部位に送らない。その特異性発現や情報伝達の構造化学を解き明かす事が本研究の目的である。

2007 年 03 月 31 日　受理

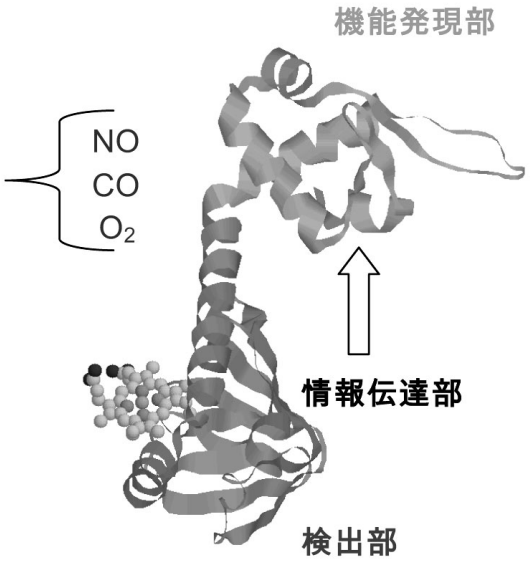


図１　ガスセンサー蛋白質の概念的な模式図。検出部にはヘムが含まれ、そこにターゲットガス分子が結合すると、それが情報伝達部を通して機能発現部に伝えられ実際の生理反応が起る。

２．蛋白質の構造とその変化の検出

近年、蛋白質のＸ線結晶解析の研究分野が著しく進展し、蛋白質の構造も原子分解能の精度で得られるようになった。しかし、その精度が上がればアロステリック効果も含めた酵素反応機構が理解できるかというと必ずしもそうではない。それは蛋白質がフレッキシブルで、その立体構造を変えながら機能を遂行しているからである。したがってダイナミカルな構造を論じる実験データが構造化学を論じるうえで必須であり、各種分光学実験が必要となる。もちろん精度の高いＸ線結晶解析による静的構造は非常に重要で、それがダイナミカルな構造を論ずる出発点となる事を強調しておきたい。

分子の構造を論じる分光法として、ここでは振動分光に注目する。蛋白質も一般分子と同様、原子がバネで繋がったものであるので、原子は常に振動している。その振動数は原子の質量とバネの強さ（化学結合の強さ）によって決まる。２原子分子の振動は１つしかないので換算質量が有効質量として振動数を左右するが、多原子分子では原子の立体配置が有効質量の大きさを決め、結合角を保つバネや結合周りのねじれ角維持のためのバネもある。それ故に分子振動の振動数が分子の構造を鋭敏に反映する事になるのである。分子の振動を測定する方法としては、赤外吸収、ラマン散乱、中性子非弾性散乱、電子トンネル、γ線高分解能吸収等があるが、ここではラマン散乱による研究成果を中心に説明する。

それは、ラマン散乱法が室温水溶液の測定に適しているだけでなく、（１）共鳴現象と（２）時間分割測定、の２つの利点を比較的容易に生かせるからである。（１）はラマン散乱の励起波長を分子の吸収帯に近付けると、その吸収帯を与える発色団の分子振動の一部が強いラマン線を与える現象の事である。共鳴条件下では試料濃度を下げる事ができ、共鳴しないバンドは現れてこないのでスペクトルがシンプルになる。また励起波長を変える事によって分子内の異なる発色団を選択して観測する事が可能になる。色のある蛋白質の場合、可視レーザー光を用いると、その色中心の分子振動が見えるので、可視吸収スペクトルの変化をより高分解能で分子構造の変化として説明できる。紫外レーザー光を用いると、蛋白質骨格や-S-S-橋、芳香族アミノ酸側鎖の分子振動が見えるので、注目する残基まわりの疎水性や水素結合変化等の構造変化の詳細を語れる。（２）はレーザー光源のパルス性を利用するのが普通になってきた。最初の光パルスで反応を開始し、２番目の光パルスでラマンスペクトルを測定するものである。レーザー光のパルス幅がピコ秒ならピコ秒刻みで反応途中の蛋白質の構造を議論する事ができる。

「蛋白質のダイナミカルな構造」という言葉は必ずしも共通の理解にもとづいて使われていない。というのは「いったい蛋白質はどれ程大きな構造変化をどの程度の速さで起こし、それがどのように機能に結びつくのか？」という質問に対する一般的な答えが欠如しているためである。NMR は分子量が 40,000 を越えるとスペクトル幅が広くなり、高分解能測定が困難になる。またそれより小さい分子でも、マイクロ秒より速く起こる構造変化を検出できない面を原理的にもっているので、ダイナミカルな構造を検出する手軽な方法がなかったと云える。そこで本報告では、最も基本的な蛋白質の一つであるミオグロビンに、最も簡単な化学反応であるリガンド脱着をさせ、蛋白質の構造変化はどの程度の速さで起こり得るものかをまず示す。ミオグロビンは、図１のガスセンサー蛋白質の検出ドメインのモデルとなる分子である。次に色々なガスセンサー蛋白の振動分光学的な最近の実験結果をまとめる。最後に一酸化炭素センサーの一つである CooA を例として、共鳴ラマンスペクトルの実測結果を示して、それを構造化学の言葉で説明し、分光学的データがＸ線結晶解析では得られない情報を提供することを具体的に指摘する。

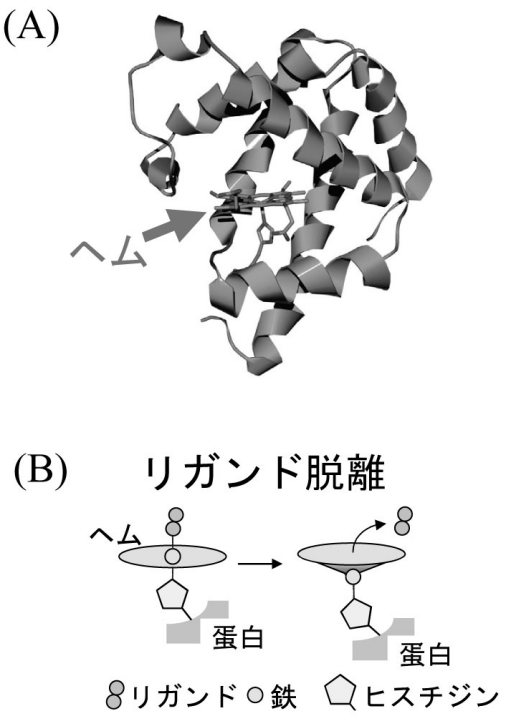


図２　ミオグロビンの分子構造(A)とリガンド脱着に伴うヘムの構造変化の概念図（B)。リガンド結合状態では鉄原子はヘム面内にあり、リガンド脱離状態では鉄原子は約 0.03 nm ヒスチジン側に移動する。

３．ミオグロビンのリガンド脱着

ミオグロビン（Mb）は筋肉に赤色を与える分子で、O_2を貯蔵する事を生理機能とする水溶性蛋白である。分子量は 18,000 程度で、ヘムを１個持つ。その構造を図２

に示す。(A) の緑色矢印部分にヘムがあり、その部分を拡大した概念図が（B）である。鉄の軸配位座にはヒスチヂン（His93）のイミダゾール窒素が配位しており、そのトランス位に CO、NO、O_2 といったリガンド（X）が結合する。リガンドが結合した状態（MbX と書く）ではヘムはほぼ平面構造をとり、鉄原子はその平面内に位置し、Fe^{2+}低スピン状態をとる。これに対してリガンドの結合していない状態（deoxyMb と呼ぶ）では、ヘムは逆ドーム形に変形し、鉄原子は Fe^{2+}高スピン状態となって His93 方向へ約 0.03nm ずれる（図 2（B）参照）。リガンド脱着に伴うヘムの構造変化は蛋白質部分に伝播する。一連の構造変化はヘモグロビンの酸素結合の協同性を生み出す上で重要な役割を果しているため、MbCO（X = CO）の CO 光解離に伴う構造変化は多くの高速分光の研究対象となってきた。一体どんな構造変化がどれくらい速く起こるのだろうか？ヘム近傍の水素結合ネットワークを図３にしめす。

図 2（B）右の詳細を図３に示す。Fe-CO 結合の光切断は 100 fs で終了している。Fe^{2+}原子がポルフィリンの面外に出る動きの約 80%程度は 1 ps 以内に起こるが残り約 20%は、10ー20 ps で揺れ動きながら平衡構造に達する。Fe^{2+}の面外移動に伴う蛋白質の構造変化はー120 ps の時定数で起こる。これらの事の詳細は総説[1] にまとめてある。

蛋白部分にどういう構造変化が生じたのかは、紫外共鳴ラマン分光法で明らかにする事ができる。その測定結果の１例を図４に示す。一番上（a）が deoxyMb の絶対スペクトルで、W＃と示したバンドは Trp のもの、Y＃と示したバンドは Tyr のものである（＃は振動モード番号)。二番目以降が deoxyMb – MbCO の差スペクトルで（b）はネイティブ、(c) は Trp14 変異体、(d) は Trp7 変異体のものである[2]。この Mb には Tyr が３個、Trp が２個含まれるが、(b) の Trp の差ピークは（c）では（b）と同じように見られるが(d)では見えない。このことは、（b）の差ピークが Trp7 に由来することがわかる。同じようにして Tyr の差ピークは Tyr151 に由来する事がわかった[2]。CO の脱着により Tyr151 と Trp7 が変化するが、他の残基はほとんど変化しない。グロビンの構造変化がペプチド鎖の中央部には現れず、C 末端や N 末端側にのみ現れる事は意外であった。しかしヘモグロビン各サブユニットのC末端から２ー３残基をとり除くとアロステリック効果がなくなるというよく知られた事実とつじつまが合う。Ｍｂのヘム部分の水素結合構造の詳細を図３に示したが、[3]ヘム鉄に結合した His93 は His97 や Leu89 と水素結合し、ヘム置換基の７位プロピオン酸基は Ser92 と水素結合している。６位や７位のプロピオン酸基を特異的にメチル基に置換したヘムでＭｂを再構成したもの（それぞれ（6M7P）及び（7M6P）と表す）や His93 或いは Ser92 を部位特異的にアミノ酸置換したＭｂを用いて図４と同じ測定をした結果を図５に示す。

図５の（b）は図４の（b）と同じであるが（c）と（f）が His93 或いは Ser92 変異体の、(d) と（e）がそれぞれ（6M7P）と（7M6P） の deoxyMb –MbCO の差スペクトルである。(c) と（d）は（b） と同じ差スペクトルを与えるが、(e) と（f）は（b）とは異なる。そして（e）と（f）は互いによく似ている。この事は７位プロピオン酸基と Ser92 との水素結合を無くすると CO の脱着による Trp7 の構造変化は起こらないことを意味している。換言すると、CO の脱着によるヘムの構造変化がその水素結合をネットワーク通して、遠く離れた Trp7 に伝えられていることになる。同様な解析により Tyr151 の構造変化は His93 と His97 の水素結合を経ている事が明らかとなった[2]。

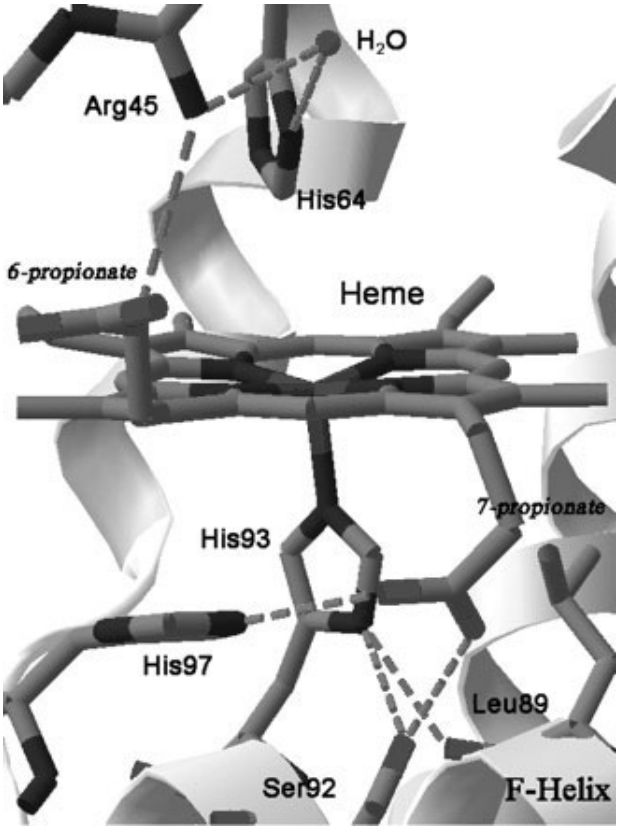


図 3　ミオグロビンのヘム部分の水素結合ネットワークの詳細[3]。ブルー破線が水素結合を表す。

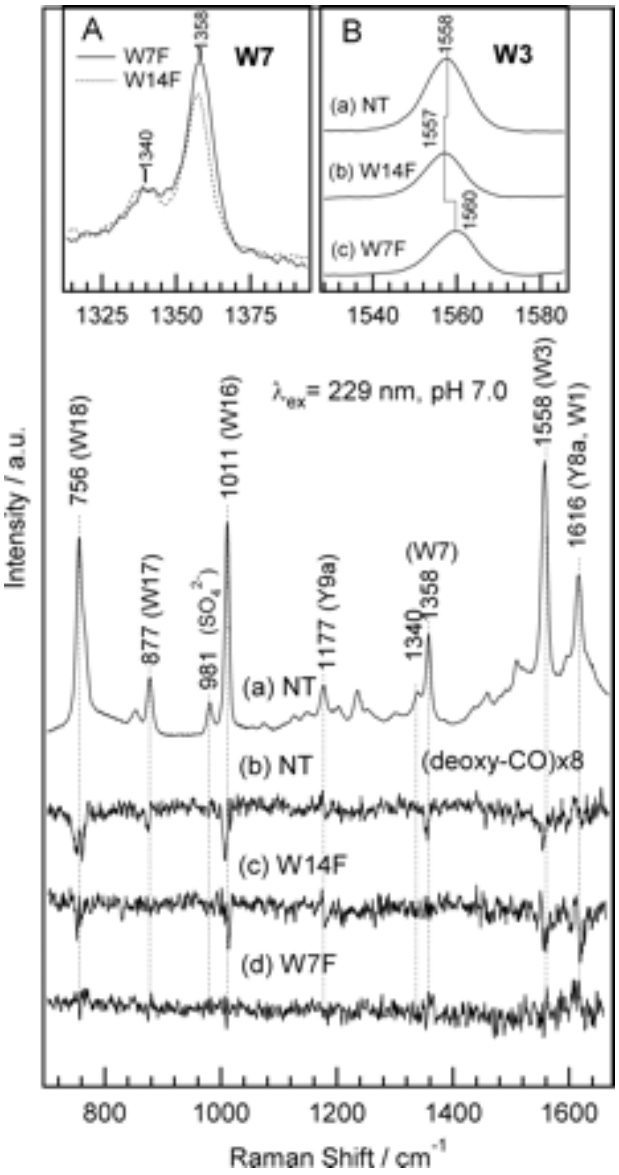


図４　ウマミオグロビンの CO 脱着に伴う紫外共鳴ラマンスペクトルの変化。励起：229 nm、(a)はネイティブ deoxyMb の絶対スペクトルで、強度標準物質として SO_4^{2-} イオンを加えてあり、それが 981 cm^{-1}のバンドを与える。W# や Y#とマークしたバンドはそれぞれ、トリプトファンとチロシン残機から生ずる。(b) – (d)は deoxyMb – MbCO の差スペクトルで、(b)がネイティブ、(c)は Trp14 部位特異的置換体、(d)は Trp7 部位特異的置換体のもの。挿入図は W7 と W3 の絶対スペクトルの拡大図[2)]。

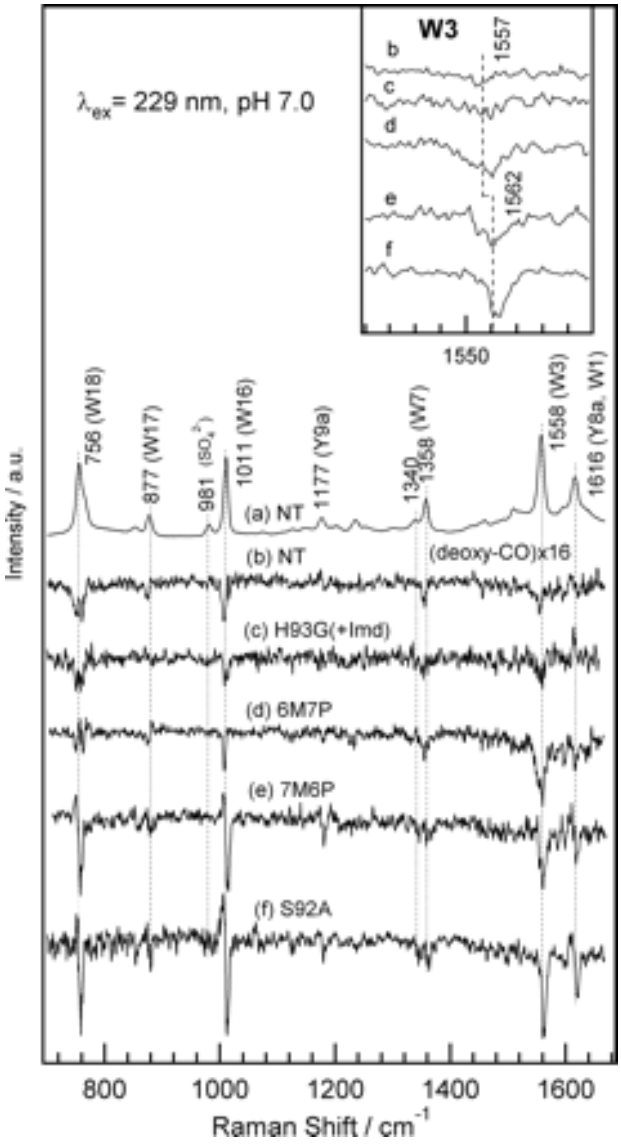


図５　229 nm でラマン散乱を励起した Mb の紫外共鳴ラマンスペクトル。(a) は図４ (a) と同じ. 他は deoxyMb -MbCO の差スペクトルで、(b) はネイティブ、(c) と (f) はそれぞれ His93 及び Ser92 の部位特異的変異体、(d) と (e) はそれぞれ６位及び７位プロピオン酸基のメチル置換体で再構成した Mb のもの[2)]。

４．ガスセンサーヘム蛋白質

生物はその周りの環境を検知し、その情報を生理活性部位に伝達して、次に生理作用を生み出す。次のステップとは、自ら持つ酵素反応の触媒活性の制御、キナーゼのような情報伝達分子の活性制御、転写因子として DNA に結合して、ある特定の蛋白質の転写活性を変えるといった現象を含む。ここでは環境という言葉の中身を２原子分子に制限した。具体的には、O_2、CO、 NO 等の気体分子を検知するセンサー蛋白質を意味している。ヒトの脳や血管上皮細胞を含め生物体内でそのタイプの蛋白が情報伝達分子として働いている事が明らかになって以来、そのレセプターに関心が集まり、遺伝子解析によって次々と新しい蛋白が見つかってきている。

今までに明らかになっているガスセンサー蛋白の名前と機能、見つけられた生物種を表１に示す。一酸化窒素（NO）センサーで我々に関係深いのは、可溶性グアニレートシクラーゼ（sGC）である。これは脳、血小板、マクロファージなどにあって GTP を cGMP に変換する酵素であるが、NO をヘム部分で検出すると、その酵素反応速度を２００倍高める。cGMP は細胞の第二メッセンジャーであるので、cGMP の濃度が高くなるといろいろな生理作用が生ずる。例えば血管では平滑筋の弛緩が起こり、結果として血管が太くなる。すると血液は流れやすくなり、血圧が下がる。発作が起こった時にニトログリセリンを飲むことは血管に NO を与えることになる。一酸化炭素（CO）センサーとしては CooA と NPAS2 が知られているが、CooA については後で詳しく述べる。NPAS2 は哺乳類の前悩で発現する蛋白で転写調節因子として働く。そのＮ末端側に basic helix-loop-helix ドメインと PAS ドメインと呼ばれるシグナル伝達蛋白によく見られる共通ドメインを２つ (PAS-A、PAS-Ｂ) 持ち、さらにＣ末端に DNA 結合部位をもつ。各 PAS ドメインに１つのヘムがあって、それに CO が結合すると DNA から遊離する。これにより朝夜のバイオリズムを作り出すセンサー蛋白である。酸素（O_2）センサーとしては根粒バクテリアにあって O_2 を見つけるとニトロゲナーゼの合成を中止させるヒスチジンキナーゼの FixL、大腸菌あってフォスフォジエステル化活性を制御する DOS、同じフォスフォジエステル化活性を持つが細菌にあってセルロース合成を制御する PDEA1、枯草菌にあって酸素に向かって泳がせる HemAT 等がある。

これらの蛋白がどのように情報を検出し、それを機能部位に伝達するかについて、筆者らのグループが振動分光法を用いて調べた結果を総説[4]にまとめてある。それらの蛋白質のリガンド結合前の Fe-His 伸縮振動数（$\nu_{Fe\text{-}His}$）、リガンド結合後の Fe-リガンド伸縮及びリガンド内部振動の振動数を表２にまとめる。$\nu_{Fe\text{-}His}$ が低いことは Fe-His 結合に張力がかかって結合が弱くなっている事を示唆する。sGC（soluble Guanylate Cyclase）はかなり

表１　センサーヘム蛋白質

気体	蛋白質名	ﾌｧﾐﾘｰ	作用	生物種
NO	sGC	なし	GTP →cGMP	ﾋﾄ脳、血管
CO	CooA	CRP	DNA 結合 CO 代謝蛋白合成）	細菌
CO	NPAS2	PAS	DNA 結合 （ﾊﾞｲｵﾘｽﾞﾑ）	哺乳類
O_2	FixL	PAS	His ｷﾅｰｾ 窒素固定系制御	根粒 ﾊﾞｸﾃﾘｱ
O_2	Dos	PAS	燐酸ｼﾞｴｽﾃﾙ化	大腸菌
O_2	PDEA1	PAS	燐酸ｼﾞｴｽﾃﾙ化 ｾﾙﾛｰｽ合成制御	細菌
O_2	HemAT	MCP	ｼｸﾞﾅﾙ伝達 化学遊泳	細菌

表２　センサーヘム蛋白質の鉄–リガンド伸縮振動及びリガンド内部振動

Proteins	Effector	$\nu_{Fe\text{-}His}$	$\nu_{Fe\text{-}CO}$	$\nu_{C\text{-}O}$	$\nu_{Fe\text{-}O2}$	$\nu_{Fe\text{-}NO}$	$\nu_{N\text{-}O}$
sGC[a]	NO	204	472	1987	NR	525	1677
sGC[b]	NO	NR	497	1959	NR[d]	520	NR
HRI	NO	219[c]	492	1967	NR	524	1677
CooA	CO	211[c]	487	1969	NR	NR	NR
CooA	CO	NR	487	1983	NR	523	1672
PAS-A	CO	220[c]	496	1962	NR	NR	NR
Ec DOS	O_2	214[c]	486	1973	561	563	1632, 1576
FixL	O_2	209	498	1962	571	525	1676
HemAT	O_2	225	494	1964	560	NR	NR

[a]Heme retained during isolation and purification procedures. [b]Heme reconstituted after isolation and purification procedures. [c]Observed only immediately after photolysis of the iron-bound CO. [d]NR, not reported.

低い値で、NO がそのトランス位に結合すると Fe-His 結合が切れ、そうなると C 末端側での GTP→cGMP の酵素活性が数百倍高くなる。

図６はいろいろなヘム蛋白質の CO 結合体の Fe-CO 伸縮振動数を C-O 伸縮振動数に対してプロットしたもので、His が CO のトランス位に結合する蛋白質の実測データのみを集めたものである。それは直線状になり、CO のトランスリガンドの種類により直線が異なる。その直線上のどこにくるかはヘムポケット内の蛋白環境に依存する。CO のまわりの残基（Y）に正電荷をもつものが多いと Fe＝C＝O$^{\delta-}$…Y$^{\delta+}$構造が安定化され、Fe-CO 伸縮振動数が高くなり C-O 伸縮振動数は低くなる。逆に CO のまわりに負電荷をもつものが多いと Fe−C≡O$^{\delta+}$…Y$^{\delta-}$構造が安定化され Fe-CO 振動数が低くなり C-O 振動数が高くなる。そういう目で図６を見直すと sGC-CO の Fe-CO 振動はかなり低い。これはヘムポケットが負電荷が多い事を意味する。とすると Fe^{+}-X^{-}タイプ結合は不安定になる。Fe^{2+}に O_2 が結合すると Fe^{3+}-O_2^{-}になる事がよく知られているが、sGC の場合ヘムポケットの負性により O_2 結合体はできない。例えばこういうふうに振動分光のデータを用いるが、このタイプの情報は X 線結晶解析では得られない。

5.　CO センサー蛋白質、CooA

CO の代謝をエネルギー源として生きているバクテリアは、CO を検出するとその代謝を実行する酵素の合成を指令する。実際には、CO のセンサー蛋白である CooA が CO を検出すると、CO 代謝を実行する酵素蛋白を

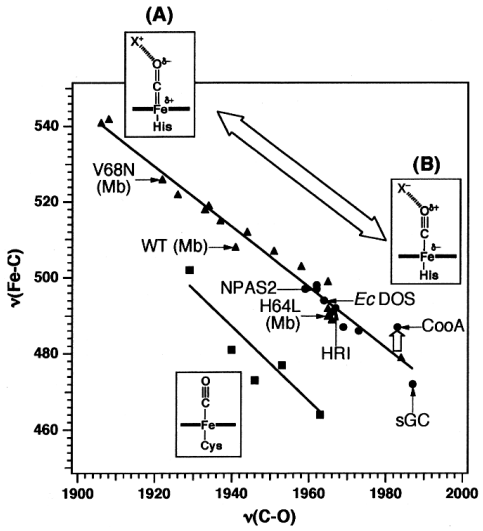


図６　ヘム蛋白質の CO 錯体における Fe-CO 伸縮振動数と C-O 伸縮振動数との相関。

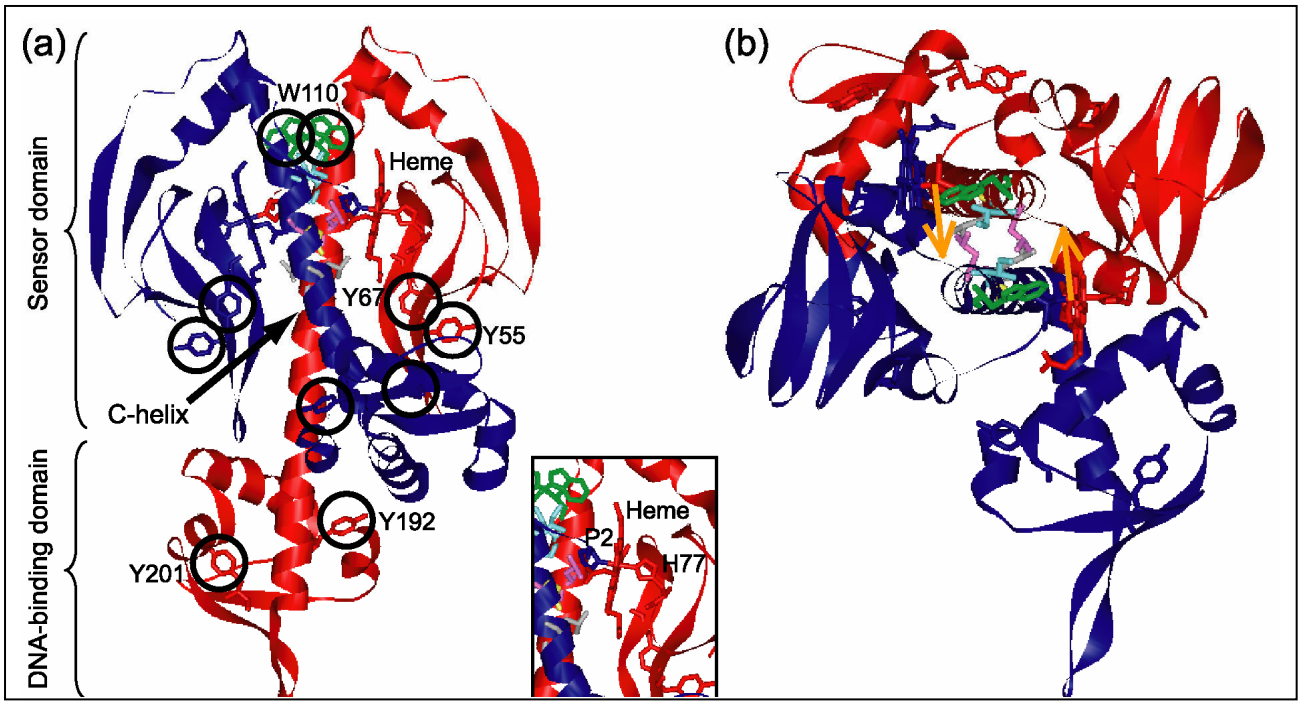


図７　Fe^{2+}-CooA （不活性型）の分子構造(PDB code 1FT9)[5]。ホモダイマーの各モノマーを赤色と青色で区別してある。像(b)は像(a)を下方に〜９０度回転したものである。Ile-113、Leu-116、Gly-117、Leu120 を淡い青、ピンク、黄色、及び灰色の棒で示してある。紫外共鳴ラマン分光のプローブとして用いているトリプとファンとチロシン残基を像(a)中に円で囲む。Trp110 を緑色で書き表してある。挿入図はヘム部分の配位構造を拡大したもの。像(b)中の橙色の矢印はヘムのスライド方向を示している。

コードした DNA の上流側に結合し、その下流側にコードされている部分の転写活性を高める。すると対応する RNA が増えその蛋白がどんどん作られるという仕組みである。我々は紅色非硫黄光合成細菌、*R. rubrum* の CooA を取り上げた。その不活性型の分子構造[5]を図７に示す。（a）の中央をたてにはしるα-ヘリックス（Helix C）を水平方向から見ているが、（b）はその分子を右方向に９０度回転して上から見たものである。この蛋白はホモダイマーとして機能するが、各モノマーはヘムを含むセンサードメイン（N末端側）と DNA 結合ドメイン（C末端側）が１本の長いα-ヘリックス（Helix C））で結ばれた非常にシンプルな構造をしている。二つのモノマーがヘリックス部分で接している事がわかる。それ故、Helix C の動きが活性化のポイントになっていると考えられているが、CO フリーの不活性型の結晶構造が２０００年に報告されたのみで、CO 結合型の構造は報告がなく、溶液中での CO 結合による構造変化を分光学的手法で解明することが求められていた。そこで CO の有無による蛋白部分の分子構造変化を振動分光法で調べた。

CooA の 229 nm 励起の紫外共鳴ラマンスペクトル[6]を図８に示す。CooA はモノマーあたり。センサードメインに Trp を１個（Trp110）と Tyr を２個、DNA 結合ドメインに Tyr を２個もっている。Trp110 は、情報伝達に重要なヘリックス C の N 末端領域に位置しており、ヘムから 5-10 Å 程度しか離れていないので、この Trp110 にとくに注目した。図８のスペクトルを解析した結果、CO フリー型と CO 結合型とで Trp110 の環境が大きく異なる事が明らかになった．すなわち、W#とマークした幾つかの Trp バンドは（b）で強度が増し、特に W７ダブレットの強度比が変わる．この事は CO フリー型で水に接していた Trp が、CO の結合により疎水環境に移される事を意味した。

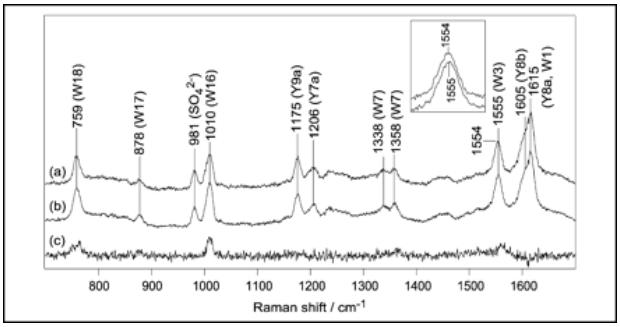


図８　229 nm 励起の CooA の紫外共鳴ラマンスペクトル。(a)は CO フリー型、(b)は CO 結合型、(c)は (b) − (a)の差スペクトルを表す。

また、W３バンドの高波数シフトから、Trp の側鎖が CO の結合により蛋白質内部の方を向くよう少し回転する事がわかった。報告された X 線結晶解析では別のサブユニットの Pro2 が鉄に配位するが、CO が Pro2 を軸配位座から追い出し、CO 結合ヘムは蛋白内部に少しスライドして、CO は疎水性結合ポケットに納まると考えられていた[7]。実際、今回の紫外共鳴ラマンの実験から、ヘムのスライドは Trp110 を含むヘリックス C の N 末端領域の変位を伴って起こっている事が明らかにされた[6]。一方、Tyr のバンドについては、229 nm 励起及び 244 nm ともに CO フリー型と CO 結合型のスペクトルの間で大きな差は見られなかった．此の事から、CO が結合しても Tyr の環境は大きく変化しない事がわかった。

本研究では更に、DNA 結合型 CooA の構造を可視光励起共鳴ラマン分光法で調べた. DNA の結合により、Fe-CO 伸縮振動の低波数シフトと C-O 伸縮振動数の高波数シフトが観測された。両振動数の相関（図６）を基礎にすると、DNA 結合型では１）CO がよりマイナスの静電環境に置かれている事、２）Fe-His 結合が弱くなっている事、が明らかとなった。CO 結合ポケットの近くにある極性残基の分布と照らし合わせてこの結果を考えると、CooA は DNA に結合すると、ヘリックス C の変位を伴ってヘムが更に蛋白内部へスライドしている可能性が考えられた。すなわち、CO の結合によって起こる構造変化と同じ方向に構造変化が更に起こっている事が示唆された。

また、ν_4 バンドの解析から、DNA 結合型は DNA フリーの CO 結合型と比べて、CO 光解離の観測のためにより強い CW レーザー照射を必要とした．此の事から、と DNA 結合型では CO のドッキングサイトの空間が狭くなっており、CO のジェミネート再結合が速くなっている事が想像された．以上の結果をマンガ的に表すと図 9 のようになる。すなわち、CO の結合によるヘムのスライドはヘリックス C の N 末端領域の変位を伴って起こる事、標的 DNA の結合によって CooA に更に構造変化が起こり、CO をより安定に補足する構造となる事が明らかになった。CooA は DNA に結合して初めて完全な活性型に遷移するのであろう。

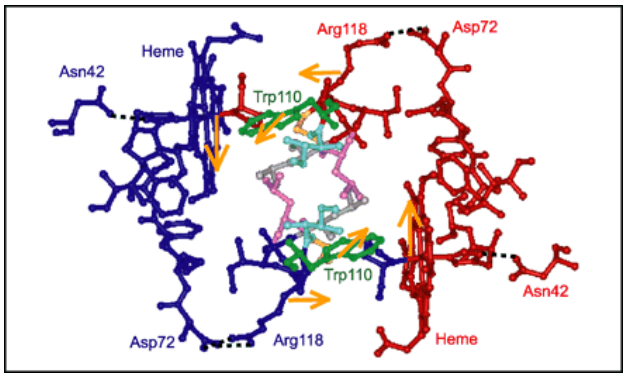


図９　ヘムとヘリックス C のスライドモデル。矢印は CO の結合による変位の方向を示す。黒の破線は水素結合を表す。蛋白構造は不活性型の X 線結晶解析（PDB code 1FT9）[5]から再生したものである[6]。

６． おわりに

溶液中の化学反応では一般に温度が２度変っても大勢に影響ないが、体温が２度変ると生命活動にはかなりの異常をきたす事を経験で知っている。２度変っても蛋白質の１、２、３次構造はほとんど変らないが、水素結合やファンデルワールス力による弱い相互作用系ほど温度に敏感である。振動分光法のように弱い相互作用を反映する構造検出法が生体分子科学を論じる上で益々重要となっていくであろう。細胞内にある分子に対して直接分光学的測定をし、その構造化学を論じられるようになる事が理想である。

謝辞 本報告の研究は、報告者が豊田理研就任前の１年間に自然科学研究機構 岡崎統合バイオサイエンスセンター生体分子科学部門で遂行したもので､水谷泰久(現、大阪大学理学部)、Ying Gao（現、South China Normal University）、 S. F. El-Mashtoly （現、Albert Einstein College of Medicine)、林 高史（現、大阪大学工学研究科)、内田 毅（現、北大理学研究科)、青野重利（現、岡崎統合バイオサイエンスセンター）各氏との共同研究で得られたものである。実験を実際にやって下さったそれらの方々に深く感謝する。又本報告の執筆に当って、岡崎統合バイオサイエンスセンター事務補佐員の磯貝美穂さんの助けを借りた。ここに合わせて感謝する。

参考文献

1. Y. Mizutani and T. Kitagawa, Chem. Rec. **1**, 2001, 258-275
2. Y. Gao, S. F. El-Mashtoly, B. Pal, T. Hayashi, K. Harada, T. Kitagawa, J. Biol. Chem. **281,** 2006, 2463724646
3. G..S..Kachalova,A.N. Popov, and H.D. Bartunik, Science **284,**, 1999, 473-476
4. T. Uchida and T. Kitagawa, Acc. Chem. Res. **38**, 2005, 662-670
5. W. N. Lanzilotta, D. J. Schuller,M. V. Thorsteisson, R. I. Kerby, G.P. Roberts, and T. L.. Poulos, Nat. Struct. Biol. **7,** 2000, 876-880
6. M. Kubo, S. Inagaki, S. Yoshida, T. T. Uchida, Y. Mizutani, S. Aono, T. Kitagawa, J. Bio. Chem. **281**, 2006,11271-11278.
7. C. M. Coyle, M. Puranik, H. Youn, S. B. Nielsen, R..D..Williams, R. L. Kerby, G. P. Roberts, and T. G. Spiro, J. Biol. Chem. **278**, 2003, 35384-35393

フォトニック結晶スラブ導波路における光と物質の非線形相互作用

井 上　久 遠

Experimental Study of Nonlinear Interaction between Light and Matter in Semiconductor-Based Photonic-Crystal-Slab Line-Defect Waveguide

Kuon INOUE

Photonic-crystals (PCs) are currently attracting a great deal of interest in basic science and for applications to optoelectronic devices, because those have the potentials for controlling the radiation field and light-propagation characteristics. Particularly, it is expected that, by using PC-slab-based waveguides (PCS-WGs) made of semiconductor an ultra-fast and ultra-miniatured planar integrated optical circuit needed for future optical telecommunications can be developed. For this purpose we have clarified both theoretically and experimentally the fundamental features of interaction between light and matter in such PCS-WGs, with emphasis placed on nonlinear ones such as two photon absorption, self-phase modulation, and stimulated Raman scattering and Raman scattering closely related to the stimulated one. The experimental results are presented in detail together with theoretical analyses. Based on the information, we have designed and proposed an ultra-fast switch due to instantaneous optical Kerr effect and an amplifier of ultra short optical pulses by means of SRS. The significance as well as the feasibility is also discussed.

1. はじめに

フォトニック結晶（PC と略称する）とは、光の波長程度の大きさの周期で、屈折率を大きく変化させた人工結晶のことをいう。屈折率の変化が２方向、あるいは３方向に独立に変化する結晶を、それぞれ２次元(2D)、３次元結晶と呼んでいる。これらの結晶を用いることにより、輻射場の制御や光の伝搬特性の制御、つまり光の場の制御を理論的には自由自在に行うことができる。これまで他の方法では不可能だったこの特性のために、PC 結晶は大きな着目を浴び、実際に、物理学、量子光学などの基礎科学分野、並びに、光エレクトロニックスなどの応用分野で盛んに研究が進められている[1]。

2D PC 結晶、特に半導体 2D PC スラブの概念が登場してから、後述する PC スラブ-線欠陥導波路（PCS-WGs と略す)をベースとして極微小で､超高速パルスで動作する光平面集積回路の開発が可能であると考えられている。特に、次世代の大容量光通信ネットワークに必要不可欠な、全光集積回路の開発に期待がもたれている（情報信号の処理に電気を用いる現在の方法では、情報の処理速度が遅すぎて近い将来に現在の方式は確実に破綻するためである)。現在のところ、他に有望な新しい開発の方法がないためでもある。

2007 年 03 月 29 日　受理

このような背景のもとで、我々は過去数年間にわたって、このような光集積回路の開発研究を進めてきた。これまでのところ、間違いなくこの分野の世界の研究をリードしてきたといえる[2]。この点については、2005 年の豊田研究報告でもある程度記述したので参照されたい[3]。

光平面集積回路を構成する種々様々な受動素子の開発に関しては、GaAs を材料に用いた PCS-WGs をベースにして､基本的には概ね成功したといえる(上記の報告書を参照のこと)。ただし、平面上で交差する PCs WGs で、他方の WG に光が漏れずに、一方の WG のみに伝搬するような素子の開発は、昨年になってようやく開発に成功している[4]。

上記の回路には、言うまでもなく多くの種類の能動素子の開発が不可欠である。すなわち、全てが光で動作する、光－光スイッチ、光フリップフロップ(論理素子)、光バッファーメモリ、光信号の増幅素子、などである。この中で、信号多重化解除(demultiplex) 用の全光スイッチに関しては、PCS-WGs に埋めこんだ半導体量子ドットの非線形光学効果を利用した、マッハツェンダー型の光―光スイッチの開発に既に成功している[5]。このスイッチは、40 Gbit/s の超高速で動作することを実際に示しているが、将来的にはやはり、512 Gbit/s 程度のスピードが必要となろう。さらに、大きな非線形光学定数を利用する必要性から電子の実励起を用いているために、発熱が問題となる難点がある（わずか 100 fJ のパルスエ

ネルギーで動作するが、１秒間に 4 x 10^{10} の数のパルス信号を処理するために１秒間全体ではエネルギーは大きくなるためである)。

以上に鑑みて、これらの能動素子の開発も視野においた上で、基本に立ち返って PCS-WGs における光と物質との相互作用，特に、非線形相互作用に関する基礎的研究を行った。PCs および PCS-WGs は、一様な媒質と全く異なったユニークな波長分散を示すこともあって、この問題は､物理学の立場からも非常に興味がある問題である。この論文では主として、２光子吸収 (TPA;two-photon absorption)，非線形屈折率 (nonlinear refractive index)、および、ラマン散乱と誘導ラマン散乱(SRS; stimulated Raman scattering)に関するいくつかの研究結果と成果について報告する。また、併せて、それらに立脚した２，３の新しい能動素子の設計についても述べてみたい。

2. PC スラブ線欠陥導波路

2. 1 試料と顕著な特性

PCS-WGs の際立った特性として次の４つが挙げられる。1)上下、左右に光が強く閉じ込められているために、断面積が極端に小さい（1x10 $^{-9}$ cm^2 の程度)。2）光は面内にはフォトニックバンドギャップ（PBG）により閉じ込められているために、面内で急角度に曲げても損失なく光は透過する[6,7]。3）群速度 V_g を大きく変えられる。特に、小さな群速度を利用できる。4)導波路の透過波長領域(帯)は、光ファイバーの場合のように用いる材料ではなく、主として PC の構造できまるので、自在に設計することができる。

2. 2 何故 PC WG なのか

上記の特性を総合すると、超低エネルギーの光で動作する、極微小かつ超高速の光集積回路の作製に大変好都合である。光の強度（ポインテイングベクトル）は、単位面積を単位時間に通過する光のエネルギーであるから、回路を動作させるのに必要な光の強度の最小値を I_0 、必要な光エネルギーを E とすると､断面積を S_0 として $I_0 = E/S_0$ の関係が成り立つ。したがって、1) の極端に小さい断面積は、必要な光エネルギーE が極端に小さくてよいことを意味する。さらに、3) の小さな群速度 V_g を利用すれば、空気中の光速を c として導波路内の光の強度 I は（c/V_g）だけ大きくなる（導波路内の結合エネルギーを E とすると、$I = (c/V_g \cdot E/S_0$ である)。この事実は、後述する非線形相互作用の場合には、一般に必要な試料の長さがこの効果がない場合に比べてずっと小さくてよいことを意味する。

これらの事実に立脚すると、2）の急峻に曲げることが可能であることから(もともと導波路の断面積が小さいことと併せて)、２次元平面の面積が小さい回路が実現できることになる。なお、後述するように、光の伝搬する長さが短くてすむことは、超高速な光パルスで動作させるのに断然有利である。最後に、4）の光の伝搬特性が、使用する材料ではなく主として PC の構造に依存する事実は､集積回路を設計する自由度が大幅にあることを意味するために、言うまでもなく非常に好都合である。

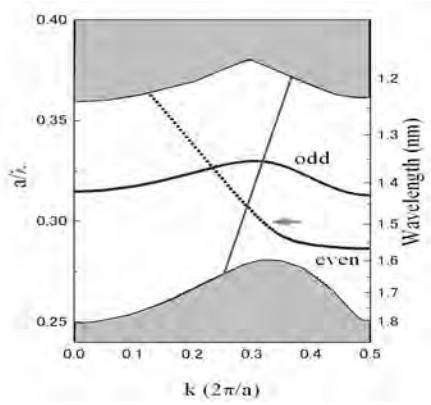


図１. Γ―K方向の１列抜き(W1)の線欠陥モードの例。上下の灰色の間の白色の部分がフォトニック･バンドギャップである;a と λ は格子定数と光の波長、また、赤線は空気のライトラインを示す

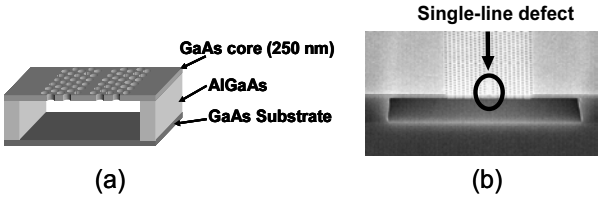


図２. 長さ 1 mm のエアブリッジ型の直線線欠陥 PCs WG (W1)の例；(a);模式図、(b)SEM 写真

2. 3 透過バンドと透過率

３方晶で円孔の PC スラブでは、TE 偏光に対してΓ–K 方向には、エネルギーが最低のバンドと２番目に低いバンド間に広いフォトニク･バンドギャップが開く。今、この方向に沿って１列の円孔を除くと、つまり孔を開けないで置くと、このギャップ中に図１に示したように線欠陥モードが出現する（これを W1 モードとよぶ)。２つのモードが存在しているが、偶と奇のモードである。奇モードは外部の光と結合しにくいため、通常は偶モードのみを考えればよい。なおライトラインの下側の部分が真の固有モードであり、上側の部分はスラブの上下方向に外部へ光が漏れるモードである。

図２にエアブリッジ型（上下のクラッド層が空気）の直線の W1 の電子顕微鏡写真(SEM)を示す。この試料の透過スペクトルを測定した例を図３に示した。この例は 1.55 μm の波長帯用に作製した試料であるが、1.55μm 近傍の領域で光がとおっていることがわかる。透過バンド幅はおよそ 60 nm である。

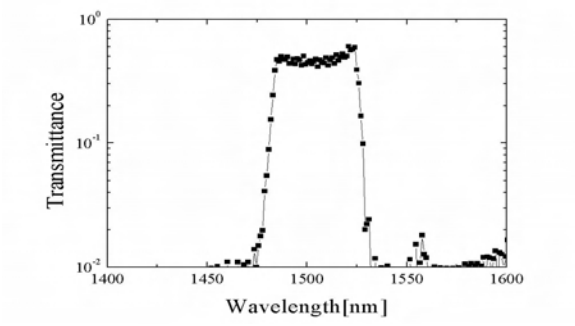


図３．W1 の PCs WG の透過スペクトルの測定例

2. 4 群速度

図１をみると、この W1 の欠陥モードはバンド端に近ずくにつれて水平になっていくので、群速度は小さくなっていく。一方、この分散曲線を２回微分したものが群速度分散を表すので、群速度分散はバンド端に近ずくと共に非常に大きくなっていく。実際に、1 mm の長さの試料を用いてピコ秒パルス光の時間遅れ[8]から測定した群速度の例を図４に示した。群屈折率にして n_g= ~20 程度まで大きくなることが測定できているが、これ以上大きい領域の測定は、試料の均一性がよほど良くない限り、外部との光の結合が悪くなるなどの理由で難しいことがわかった。

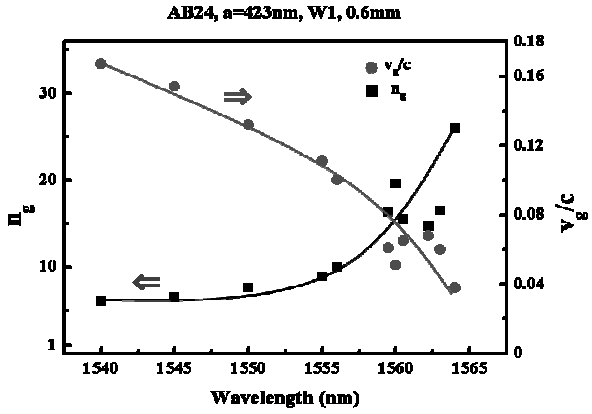


図４．長さ 0.6mm の W1 の PCs WG を用いた群速度の波長依存性の測定；n_g は群屈折率を表す

3. ２光子吸収と非線形透過率

3. 1 ２光子吸収とラマン散乱

２光子吸収(TPA)とは入射する光の強度が大きくなると、２つのフォトンを同時に吸収して電子が励起状態に遷移する非線形光学である。現象論的には、I を入射光強度として、光の伝搬方向を z 軸にとると、$z = z$ における光の強度 $I(z)$ は、

$$dI(z)/dz = -\alpha_I \cdot I(z) - a \cdot 2\beta_{TPA} \cdot I \cdot (z), \qquad (1)$$

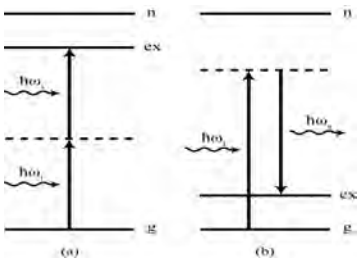


図５．２光子吸収(a)とラマン散乱(b)の類似性

と書きあらわせる。a は面積の逆数の次元をもつパラメーター、α_I は通常の吸収係数（１光子吸収）、あるいは散乱損失係数である（いずれも線形定数）。今の PCs WG の場合では（前節も）、１光子吸収は生じないので（波長が 1.5 μm 程度ののフォトンのエネルギー$\hbar\omega$ が GaAs のバンドギャップ･エネルギーE_g より小さいため）、α_I は散乱損失である。β_{TPA} が２光子吸収係数を表す。

光と電子の相互作用を摂動として TPA 過程を量子力学の摂動論で扱うと、図５の(a)になる。すなわち、電子は基底状態から１つのフォトン $\hbar\omega_i$ を仮想吸収して、n の励起状態（中間状態）に仮想遷移し、さらにそこから再びもう１つのフォトン $\hbar\omega_i$ を吸収して ex の励起状態（終状態）に遷移する（矢印の向きはフォトンの消滅；吸収を表す）。したがって、TPA は２次の摂動で記述される過程である。なお、摂動論の立場からは、TPA は右の図に示したラマン散乱と密接に関係している（5 節で述べる）。

3. 2 非線形透過率の測定と解析

(1)式では I が小さい領域では TPA 効果は無視できる。しかしながら、ピーク値の大きなパルス光の場合には、右辺第２項は無視できなくなる。つまり、透過率 $T = I_{out}/I_{in}$ は入射光強度に依存する。実は、GaAs, Si 共に、電子のバンドギャップが波長に換算してそれぞれ、~870 nm、~1,100 nm のために、1,550 nm 近傍の光に対しては１光子吸収は無視できるが、TPA は無視できなくなる。この事実がパルス光を利用する非線形光学現象では大きな問題となる（後で詳述する）。(1)式の微分方程式は解析的に解が求まる。今、Tの逆数を $I_{in}(z=0)$ に対してプロットすると直線になることが示せる。つまり、

$$T^{-1}(z) = I_{in}(0)/I_{out}(z) = A + B \cdot I(z), \qquad (2)$$

$$A = \exp(\alpha_I \cdot l), \quad B = \beta_{TPA} \cdot \exp(\alpha_I \cdot l) \cdot I_{eff}, \qquad (3)$$

$$I_{eff} \equiv [1 - \exp(-\alpha_1 \cdot l)]/\alpha_1, \qquad (4)$$

となる。A は、α_I および試料長 l に依存した定数であり、B は α_I, l をパラメータとして含むが、β_{TPA} に比例した定数である。したがって、A から線形定数 α_I が、一方、B から β_{TPA} が導出できることになる。

ピコ秒パルス光を用いて実測した１例を図６に示す（なお、この測定結果は後の 4 節の解析の際に必要にな

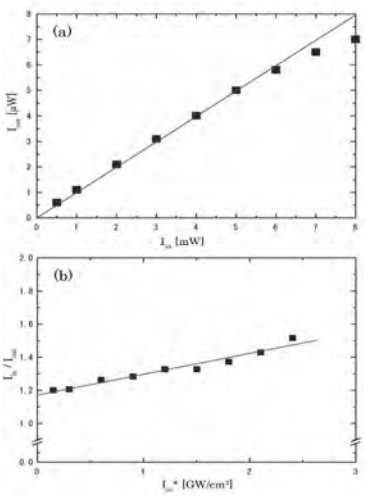


図６．W1 の PCs WG の TPA の測定例；(a) 透過光強度の入射光強度依存性、(b) 透過率の逆数プロット

る)。図 6 (a)の横軸と縦軸は、WG 試料に入射する前の光、および WG から出てきた後の光をレンズでピックアップして測定したそれぞれのパワー(１秒の平均パワー)である（したがって、１パルスあたりの強度は、パルスの時間幅とパルスの繰り返しから計算できる)。なお、WG の断面積は極端に小さいので、WG に対する光の結合効率は、この場合には非常に悪く~3%程度である。

図 6 (a)で、入射強度が小さい間は I_{out} は $I_{in}(z=0)$ に事実上比例しているが、I_{in} が大きくなるにつれて直線からズレてくることがわかる。 図 6(b) は Tの逆数プロットである。測定点は確かに直線上にのっている。この場合の β_{TPA} の値はおよそ 3 x 10^{-10} cm^2/W であることがわかった。この値は非常に小さい。これは、$Al_xGa_{1-x}As$ のアルミニュウムの含有量を x = 0.26 にして電子のバンドギャップ (~710 nm) を大きくさせた結果、TPA 定数が小さくなったためである。GaAs (x=0) の場合には、この値は~ 20 cm^2/W 程度に大きくなる。

4. 非線形屈折率

4. １　非線形屈折率によるスペクトル広がり（原理）

言うまでもなく、屈折率とは光が媒質中を伝搬する際の位相速度を与える定数である。しかしながら、光の強度が大きくなると、非線形効果により光の屈折率は光の強度 I に依存して変化する。媒質中に誘起される、光の振動数 ω で変化する電気分極 $P(\omega)$を印加電場 $E(\omega_m)$ を用いて表した場合に、$E(\omega_m)$に比例しなくなるためである（Eに関して３次の非線形性項が生じる)。現象論として、

$$n = n_0 + n_2 \cdot I, \qquad (5)$$

と書くことができる[9,10]。n_0 は通常の屈折率で、n_2が非線形屈折率を表す。一般的には、３次の非線形性を反映して複数のフーリエ成分が実際に関与するが、簡単のために角振動数の成分は１つとする。この場合には、光は自分自身の強度で屈折率を変えながら媒質中を進むことを表している。

光が WG に沿って長さ l だけ伝搬した場合を考えると、位相の変化 $\Delta\varphi$ は次式で与えられる。

$$\Delta\varphi = (2\pi/\lambda_0) \cdot n_2 \cdot I \cdot l. \qquad (6)$$

この現象を自己位相変調（SPM;self-phase modulation）というが、SPM は光の強度に比例して位相変化が生じることを示している。位相を時間で微分したものが周波数であるから、位相変化により生じる周波数の変化$\Delta\omega$ は次のようになる。

$$\Delta\omega = -(d\varphi/dt) = -(2\pi/\lambda_0) \cdot n_2 \cdot l \cdot (dI(z)\cdot/dt). \qquad (7)$$

この(7)式は、周波数の広がりが光のパルス時間波形に依存し、また長さに比例して大きくなることを示している。パルス光の場合には、位相変化を観測する代わりに、スペクトルの広がりを観測しても良いことになる。

４．２　SPM によるスペクトル広がりの観測 その１

(a) 観測方法と結果

時間幅の短い光パルスを導波路試料に入射させて、透過した光のスペクトルが光の強度に応じて変化する様子を観測する実験を行った(SPM によるスペクトル広がりの実験)。試料として Al の含有量 x が x = 0.26 の $Al_xGa_{1-x}As$ で作製した W1 のエアブリッジ型の PC WGs を用いた。GaAs を用いると 1,500 nm 波長帯では TPA が顕著に生じて、後述するように、生じた自由電子による非線形効果が重畳するのを避ける必要がある。既に述べたように x を増大させると共に電子のバンドギャップ（Eg：波長にして 870 nm 程度）が増大して、２つのフォトンのエネルギーでも伝導帯に届かなくなり（$2\hbar\omega < Eg$)、TPA 効果が小さくなるためである[11,12]。

実験配置図を図７ に示す。チタン•サファイア•モードロック•レーザーで励起した光パラメトリック装置 OPO: Optical Parametric Oscillator）からの 1,500 nm 波長

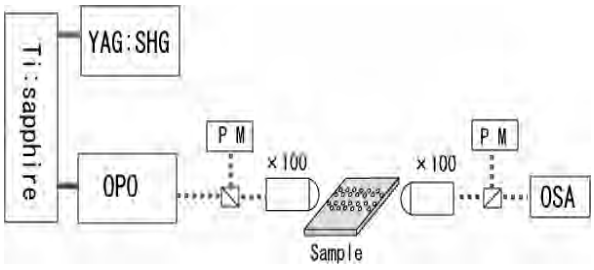


図７．W1 PCs WG における自己位相変調によるスペクトル広がりの観測実験配置図。OPO, PM および OSA は、それぞれ optical parametric oscillator, photomultiplier, optical spectrum analyzer の略。

帯の光パルスを、N.A の大きな（N.A. = 0.6）のレンズで試料の端面に集光させて試料内に入れた（以下では、WG に入ったパワーを結合パワーと呼ぶことにする）。光パルスの時間幅は 1.6 ps で、繰り返しは 80 MHz である。光オートコリレーターで観測したこの光の時間波形はきれいなガウス型であった。透過光のスペクトルは光スペクトルアナライザーで観測した。図８に光パルスの強度を変化させると共に、透過光のスペクトルが変化していく様子の１例を示す[13]。TPA 定数 β_{TPA} の情報を得るために、入射強度 I_{in} を変化させたときの透過光強度 I_{out} の変化を測定した（既に述べた図６）。TPA が生じると、実の電子励起を伴わない光カー効果(instantaneous optical Kerr effect) の他に、TPA で励起された電子による伝導バンド内の光吸収のために生じる n_2 が加わるために不都合が生じる（後述する）。

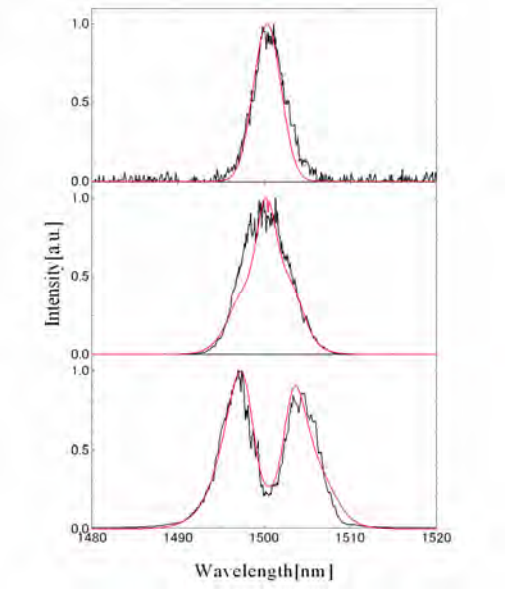


図８．W1 PCs WG における SPM によるスペクトル広がりの観測（黒線）; 結合パワーは上から順に、0.16, 1.3, 2.6 W である。赤線はシミュレーションで得た結果である。

図８は次のことを示している。入射パワーが十分に小さい場合には、透過した光のスペクトルは本質的に入射した光のスペクトルと同じである。入射光パワーが増大してくると、スペクトルは徐々に広がってくる。さらにパワーが大きくなると、スペクトルは中心波長に対称な２つのスペクトルに分離しはじめる。そして、パワーの増大とともに、中心のくぼみ(dip)が深くなり、また、左右のスペクトルのピークの間隔も大きくなっていく。もっとパワーを大きくすると、ピークの数は 3，4，5‥‥と増えてくると同時に、全体の幅も増大する。スペクトルが２つ、３つ、４つ ‥‥に分離する時の入射光のピークパワーは、位相変化が π、2π, 3π ‥‥の場合に対応している。このため、これらのスペクトルの形状変化を生じる入射光パワーを一般にこの位相変化量で表す[9]。たとえば、図８の下の図 の場合には 1.4 π である。

(b) 解析

次に、シミュレーションについて述べる。上記の(a)の結果から、非線形屈折率 n_2 の定量的な値が抽出できるが、形状を与えるパラメータには、他にも β_{TPA}、n_g、A_{eff}、α_1 (または, l_{eff}) がある。特に、スペクトルの広がり形状はパルスの時間形状にも依存するので、n_2 の正確な値を得るには数値シミュレーションをする必要がある。パルスの包絡振幅強度 A（z,T）は、時間パルスと共に移動する座標 (z,T)で記述された次の非線形シュレデインガー方程式で変化する[14,15]。

$$\partial A/\partial z=-(\alpha_1/2)A-(1/2)(\beta_{TPA}|A|^2)A+ik_0\cdot(\sigma_n N+n_2|A|^2)\,. \qquad (8)$$

N に関しては次式にしたがって変化する。

$$dN/dT = -(N/\tau) + (2\hbar\omega)^{-1}(\beta_{TPA}|A|^4). \qquad (9)$$

N は自由キャリア密度（TPA で励起された電子と正孔）、τ はその寿命，k_0 は真空中の波数ベクトルの大きさ，σ_n は自由キャリア･ペアーあたりの屈折率の変化をそれぞれ表す。光パワースペクトルは、A（z, T）のフーリエ変換から求められる。すなわち、

$$S(\omega) = \left| \int \{A(0,T)\cdot\exp[i\Phi_{NL}(z,T)+i(\omega-\omega_0)]\}\, dT \right|^2, \qquad (10)$$

である。なお、

$$A(z,T) = A(0,T)\cdot\exp[i\,\Phi_{NL}(z,T)], \qquad (11)$$

$$\Phi_{NL}(z,T) = |A(0,T)|^2\cdot(z_{eff}/L_{NL}), \qquad (12)$$

$$L_{NL} = (\gamma P_0)^{-1}, \quad \gamma \equiv n_2\cdot\omega_0/c\cdot A_{eff} \qquad (13)$$

である。

数値として、既知の l = 0.1 cm, α_1 = 10 dB/cm β_{TPA} = 3 x 10^{-8} cm^2/W, n_g = 6 および、n_2 として n_2 = 1.9 x 10^{-13} cm/W を代入して数値計算を行った。それぞれのパワーの場合について得られたスペクトルを図８に赤線で記入してある。予想したとおり、スペクトルの形状は対称であり、実験結果をよく再現していることがわかる。その結果、わずか ~1 pJ の小さなエネルギーのパルスで、しかも 0.8 mm 程度の試料の長さで π の位相変化を引き起こせること、ならびに、非線形屈折率の値が n_2 = 1.9 x 10^{-13} cm^2/W と非常に大きい値であることがわかった[13]。

４．３　SPM によるスペクトル広がりの観測　その２

次に、TPA の影響を調べるために、β_{TPA} が大きい場合のスペクトル広がりを調べた β_{TPA}=6 x 10^{-9} cm^2/W として数値計算をした結果を図９(青色のスペクトル) に示した。この β_{TPA} の値は、1,460 nm における x = 0.16 の場合の $Al_xGa_{1-x}As$ の値に相当する。図からわかるように、非

対称なスペクトル形状になり、また、大きい方のピークはブルーシフトしていく。なおまた、２つのピークに分離するのに必要なパワーも対称な場合に比べてずっと大きくなる。

参考までに、$x = 0.16$ の場合の 1,460 nm における測定例を同じ図９（赤のスペクトル） に示した。また、TPA の測定を図１０に示してある。すぐわかるように、この場合は、TPA 効果が大きいために直線から大きくずれている。この直接測定から求まる β_{TPA} の値は 10 x 10^{-9} cm^2/W となり、理論値よりもかなり大きくなっている。しかしながら、図９に示すように、観測されたスペクトル変化はシミュレーションのスペクトルとかなり良い一致を示している。いずれにしても、この場合には TPA により生成された自由キャリアーのために、電子の実励起に起因する n_2 がきいてきて（加わって）スペクトルの形状は非対称になり、また、２つに分離した後の大きい方ので、のスペクトルの方は、パワーの増大とともに高エネル

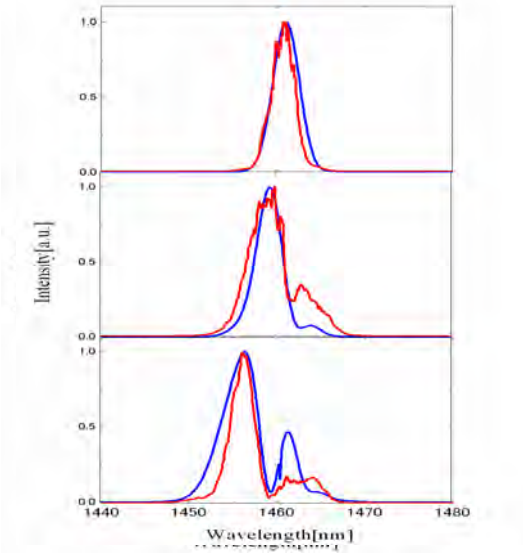


図９. TPA が大きい場合のスペクトル広がりの観測（赤線）とシミュレーション（青線）との比較

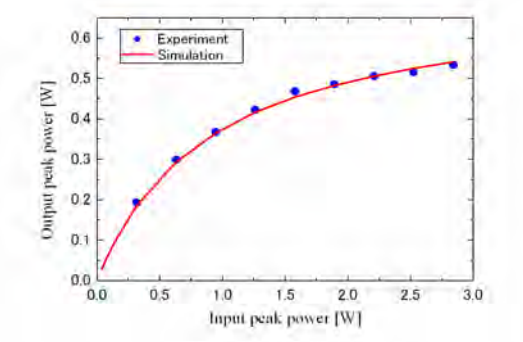


図１０. 図９の測定に用いた試料 (アルミニュウム含有量 x = 0.16 の W1 PCs WG) の TPA 測定

ギー側に移動していく（ブルーシフトする）ことがわかった[16]。この自由キャリアの励起による位相変調の場合には、応答が寿命できまるので遅くなる。このために超高速の光スイッチには適さない（１つの超短光パルス、ならびに高繰り返しのパルスに対する双方の応答共に）。さらにまた励起されたキャリアの大部分は最終的には熱になる極小の光回路には適さない。

ここで、以上の結果について簡単に議論をしておく。上記の解析では、光パルスが WG を伝搬するにつれて群速度が波長の違いによりわずかに異なるために時間波形が変化する効果、すなわち、群速度分散(GVD; group velocity dispersion) 効果を無視した（これを無視すると、透過光の時間波形は変化しない）。W1 の PC WG の GVD は非常に大きいので, 一見するとこの効果は無視できないように思えるが、実際にはそうではない。n_2 が非常に大きく（光ファイバーの値より約 10^4 倍大きい）、また試料長が極端に短い($l = 0.1$ cm) ためである。具体的には、既に(4)式で導入した l_{eff}（有効試料長）と L_{NL}（非線形相互作用の大きさを特性つけるパラメータ）に加えて、新たに GVD の大きさを特性つけるパラメータとして L_D（長さの次元をもつ) を導入して議論するとわかりやすい[15]。すなわち、すなわち、

$$L_D = |\beta_2| / T_0^2 , \qquad (14)$$

である。β_2 はＧＶＤ係数である。

$$L_{NL} \le l_{eff} << L_D , \qquad (15)$$

が成り立つ場合には GVD を実質的には無視できることが知られている。逆に、$l_{eff} > L_D$ だと GVD の効果を無視できなくなる。今の場合、$T_0 = 1.6$ ps, $l = 0.1$ cm, $\beta_{TPA} = \sim 3$ x 10^{-8} cm/W, $n_2 = \sim 2 \times 10^{-13}$ cm^2/W で計算すると，$L_D = \sim 0.3$ cm, $l_{eff} = \sim 0.08$ cm, $L_{NL} = \sim 0.02$ cm となるために, (15)式の条件が成り立っている。したがって、GDV を無視したことが正当化できる。

４．４　超高速光−光スイッチ

図１１は非線形屈折率による超高速光-光スイッチ(demultiplexer) の概念図を示す。中央の同じPC WGからなる

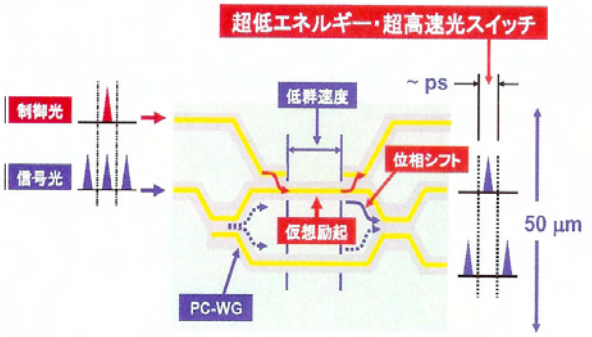


図１１. マッハツェンダー型の超高速光−光スイッチの概念図

２つのアームを信号光が通る。後においてある方向性結合器を通った後では２つに分割されていた光は再び合成されて、下のポートにのみ現れる。そこで、一方のアームだけに、ちょうど(π/2) だけ位相が変わるような強度の制御光パルスを送ると、方向性結合器をでた後の信号光は今度は上のポートに現れる。電子の仮想遷移に基ずく非線形屈折率変化を利用するために超高速で動作する。

5. ラマン散乱と光の増幅

5.1 自発ラマン散乱

光学フォノンによる誘導ラマン散乱は、コヒーレントな光の発生[17]、光の増幅[18]、およびポンプ光の強度に依存した光の遅延[19]などの手段として適している。われわれは、主に光の増幅を念頭において研究を進めている。以下では、GaAs および AlGaAs で作製した W3（３列抜きの線欠陥）の PC WGs について、1.3 μm と 1.55 μm でそれぞれ行った実験について述べる。

自発ラマン散乱 (SR; spontaneous Raman scattering)の素過程 は､光と物質の相互作用で入射フォトンが１つ消滅して、光学フォノンを１つ生成、あるいは消滅させて別のフォトンが１つ生成（散乱）されるインコヒーレントな現象である。自発ラマン散乱は通常は線形現象と考えてよいが、摂動論の立場からは非線形現象ととらえることもできる。既に図１に示したように、TPA と同じ２次の摂動で説明されるからである。なお、後述するように、誘導ラマン散乱は紛れもなく非線形現象（３次）である。

入射フォトン、散乱フォトン、および光学フォノンの角振動数と波数ベクトルをそれぞれ、$(\omega_i, \boldsymbol{k}_i)$, $(\omega_s, \boldsymbol{k}_s)$ および $(\omega_{ph}, \boldsymbol{q})$ とすると、エネルギーと入射フォトンの保存則から次式が成り立つ。

$$\omega_i = \omega_s \pm \omega_{ph}, \quad \boldsymbol{k}_i = \boldsymbol{k}_s \pm \boldsymbol{q}. \tag{16}$$

± の符号はフォノンの生成あるいは消滅と対応していて､それぞれストークス､アンチ･ストークス散乱という。

PC WGs では周期性に起因して、通常の一様な媒質、さらには光ファイバーや誘電体導波路とも全く異なったユニークなエネルギー･波数ベクトルの分散関係をもっている。さらに、PC WGs の断面積は極端に小さいために、光学フォノンの波数ベクトルの大きさはこの断面積のサイズよりはるかに大きい状況になっている。このような場合に SR はどのようになるかは物理的に興味ある問題であるが、未だ研究例は全くない。

最初に GaAs のフォノンについて簡単に述べておく。GaAs は立方晶 (Td 対称) に属し、単位胞あたり２つの原子を含むので、ブリュアンゾーン (BZ) の Γ 点における光学フォノンの数は３である（残りの３つの自由度は音響フォノン)。これらは３重に縮退している[F(x), F(y), F(z) ; カッコ内は振動の方向を示す]。GaAs は極性結晶であるので、それぞれのフォノンは縦波型 (LO: longitudinal optical) と(TO; transverse optical)のフォノンに分離する。ラマン散乱の散乱効率 S は次式で記述される[20]。

$$S = |\alpha_{ijk} e_l^i \xi_m e_n^s|^2. \tag{17}$$

α_{ijk} はラマンテンソル、e_l^i と e_n^s は入射光と散乱光の電場の偏光方向、また ξ_m はフォノン（格子振動）の振動方向をそれぞれ表す。Td 対称性を反映してゼロでないテンソルは、$\alpha_{xyz} = \alpha_{xzy} = \alpha_{yzx} = \alpha_{yxz} = \alpha_{zxy} = \alpha_{zyx} \equiv \alpha_R$ のみである。バルク結晶では 90° 散乱配置で TO, LO フォノンの双方とも観測でき、固有振動数はそれぞれ 268 cm^{-1} と 292 cm^{-1} である[21]。

さて、いうまでもなく WGs では前方散乱と後方散乱のみが意味を持つ。作製した WGs はコア面に垂直な方向(結晶成長方向）が <0 0 1> で、光の伝搬方向が <1 1 0>である。したがって、上記のテンソルから、e_l^i と e_n^s が共に <1 -1 0> に平行でなければならないから（TE の固有モードの偏光方向)、TO フォノンのみが観測可能であり、LO フォノンは観測できないことになる。実際には、以下に述べる理由により双方共に観測できる。座標系を入射させる光の進行方向を+z にとると、図１、(あるいは後で示す図１３）の分散関係から波数ベクトルの保存関係は前方散乱と後方散乱のそれぞれについて図１２に描いたようになる。ここで、図１の分散曲線の勾配がマイナスであるから、位相速度とエネルギー伝搬速度（あるいは群速度）の方向は互いに逆向きになっていることに注意する必要がある。さらに、逆格子ベクトル|$\boldsymbol{G}$| だけの違いが許される。すなわち、

$$\boldsymbol{k}_i = \boldsymbol{k}_s \pm \boldsymbol{q} \pm \boldsymbol{G}, \tag{18}$$

である。これらの事実が通常の媒質と異なる点である。

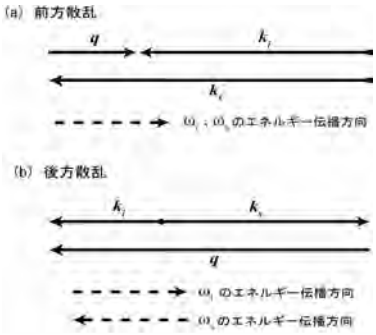


図１２． PCs WG (W1、W3) におけるラマン散乱の波数ベクトルの保存則（図１、図 １３の線欠陥モードでは、位相速度とエネルギー伝搬速度の方向が互いの異なる）

具体的に $k_i^z = k_s^z$ // <1 1 0>として図１３に示した W3 の線欠陥バンドで q_z の大きさを求めてみると、$q_z = |k_i^z - k_s^z| \fallingdotseq (2\pi/a) \times 0.063 = (2\pi/5.2)\ \mu m^{-1}$ となる。

一方、WG の厚さ(d)と幅（w）は非常に小さいために、それぞれの方向、つまりの <0 0 1> と <1 -1 0> の方向の $\boldsymbol{q}$ の成分は不確定性原理により 0 ではなくなる。(2π / d)=（2π /0.25）cm^{-1} および(2π / w)=（2π /0.80）cm^{-1} であるから、これらの成分は q_z より大きくなる（$2\pi / d > 2\pi / w >> q_z$）。その結果、$\boldsymbol{q}$ の向きはほとんど WG の方向（<1 1 0>）と垂直になる[22,23]。つまり、$\boldsymbol{q}$ の方向が格子振動の振動方向とほとんど同じになるために LO フォノンになる。これと垂直に振動する本来の TO フォノンももちろん観測できる。後方散乱についても同様の計算をすると、やはり TO, LO フォノン共に観測できるという類似の結果が得られる。

5. 2　PC WG におけるラマン散乱の観測

実験は 1.3 μm と 1.55 μm の双方で行った。最初に 1.3 μm の結果について述べる[23]。透過バンド幅が広い必要があるので、試料としては主として 600 μm の長さの W3 を用いた（図 13 を参照のこと）。透過スペクトルは図 14 に示してある。

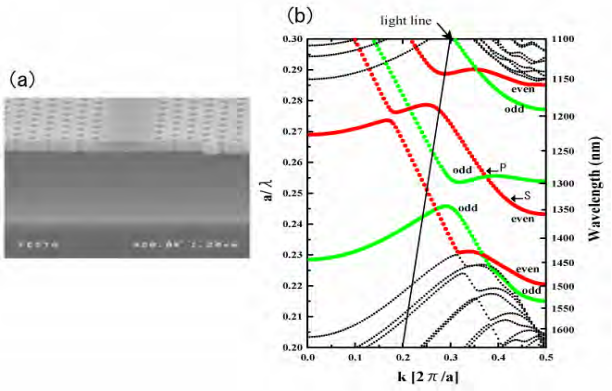


図１３. W3 の PCs WG（長さ 0.6 mm）の(a)ＳＥＭ写真（断面）と(b)線欠陥モードのバンド分散曲線

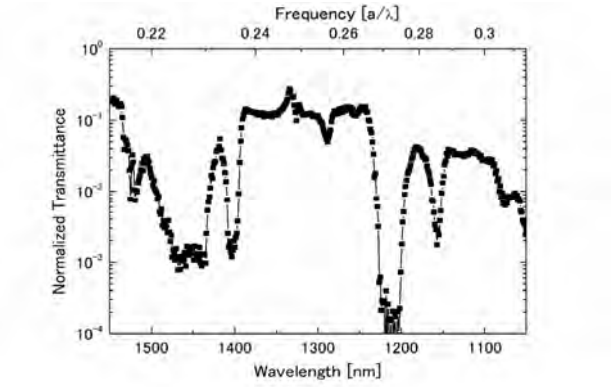


図１４. 図１３に示した試料の透過スペクトル

実験配置図を図 15 に示した。この場合には、波長が固定された CW 出力（最大出力；~ 10 mW）の半導体レーザー(Laser Diode; LD)を励起光源として用いた。光ファイバ

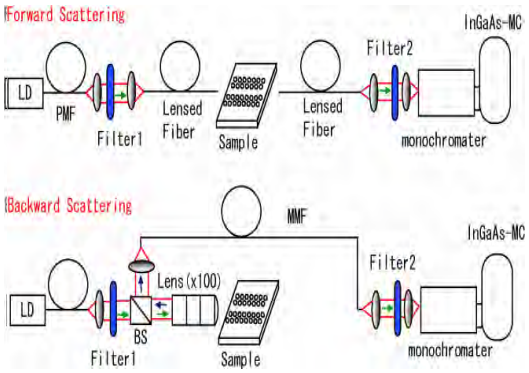


図１５. ラマン散乱観測のための実験配置図；(上）前方散乱、(下）後方散乱

ーから出る LD のレーザー光を一旦空気中に平行光として出した上で、自然放出光をカットするためのバンドパス･フィルター、偏光フィルターなどを通過させたあとで、光カップラーを用いて再び偏光保持の単一モード光ファイバーに結合させた。このファイバーの逆端面は特別に加工したマイクロレンズになっている。（レンズド･ファイバー)。これを用いて PC WG にレーザー光を結合させた。前方散乱の場合には、WG の逆側から出てくるラマン散乱光を再び別のレンズド･ファイバーでピックアップした。そして、再び空気中に平行光として取り出して、一緒に混じって出てくる強いレーザー光をフィルターでカットして、モノクロメーターに導入して InGaAs の多チャンネル検出器で検出した。後方散乱の場合には、レーザー光はレンズド･ファイバーではなく 100 倍の倍率のレンズで WG に結合させた。WG の入力側端面から出てくる散乱光を、LD とレンズの間に挿入したビーム･スプリッターで取り出して光ファイバーに結合させた。その後は前方散乱の場合と同じである。図１６（上図）は前方散乱の測定結果を示す。前小節における予想のとおり、TO と LO の双方のフォノンが観測されている。それぞれの固有振動数の値は 267 および 292 cm^{-1} であり、バルクの値と良く一致している。スペクトルル幅はそれぞれ 3.5 cm^{-1} (105 GHz)と 4.5 cm^{-1}（125 GHz）である。図１６（下図）に後方散乱の結果を前方散乱と比較して示した。やはり TO、LO フォノンとも観測されているが、散乱強度は前方散乱に比べてかなり弱い。ところで、WG に結合させた入射パワー P_0 を変化させて散乱光パワー P_s をプロットすると、比例関係が成り立っていることがわかる。用いた各種のフィルターおよびモノクロメーターなどの透過率、さらにレンズと WG の結合効率などで補正することにより、P_s と P_0 の比例定数 b（$P_s = bP_0$）の大きさがわかる。前方散乱の場合の値は、b =1.5 x 10^{-9} である。なお、試料の有効長は I_{eff} = 300 μm であるので、単位長さあたりのラマン係数 η の実験値は η = 5.0 x 10^{-8} cm^{-1} となった。これから $\eta = S \cdot \Delta\Omega$ の関係式を使って（観測した立

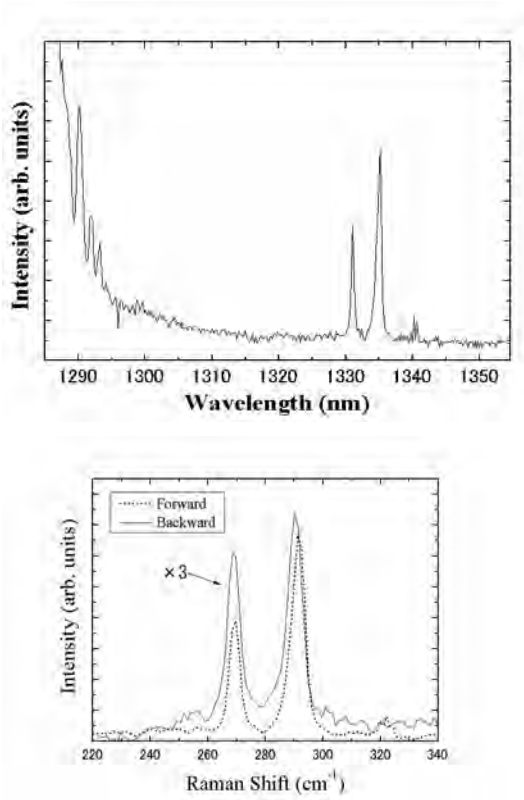


図１６．（上）1.3 μm 波長領域で前方散乱配置でを用いて観測したラマン散乱スペクトルの例（シフトの大きい信号が LO フォノン、小さい信号が TO フォノン）。（下）後方散乱配置で観測したスペクトルとの比較。

体角$\Delta\Omega$=0.26 sr^{-1})、ラマン散乱効率の値として、S= 1.9 x 10^{-7} $cm^{-1}\cdot sr^{-1}$ を得た。

５．３　ラマン散乱の群速度依存性

1.55 μm の波長領域の測定には、今度は励起光源として波長可変の半導体レーザーを用いた。試料は同じく W3 線欠陥の PCS WG の試料を用いた。結果について簡単にふれておく。ライトラインの下側の固有モード領域で励起

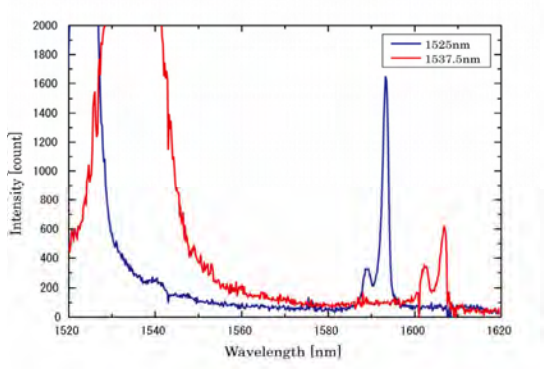


図１７． １．５μm領域におけるラマン散乱の波長依存性；赤のラマンスペクトルの波長はバンド端近傍である

波長を変化させて測定を行った。LO フォノンのラマン信号の波長が下側のスラブモード領域に近ずいて、透過率がかなり悪くなる波長まで測定した[24]。測定結果の１例を図１７に示してある。赤で示した方のスペクトルはその透過度がかなり悪くなった場合のスペクトルである。青のスペクトルと比べると、LO フォノンの散乱強度はかなり小さくなっているが、実際には透過率の差（群速度が小さくなると結合効率が小さくなっていく）などの補正をすると、相対強度は逆に３倍以上大きくなる。小さな群速度による信号強度の増強効果であると考えている。

５．４　誘導ラマン散乱と信号の増幅

誘導ラマン散乱(SRS;stimurated Raman scattering)は、励起するレーザー光の強度が大きくなるとSRの信号が誘導放出に変わって強い光となって生じる現象である。レーザーの発生原理と類似している。この現象を記述する微分方程式は、(1)式に新しい項を付け加えればよい。すなわち、

$$dI_S(z)/dz = -\alpha\cdot I_S(z) - a\cdot[g_R - 2\beta_{TPA}\cdot]\ I_i(z) I_S(z), \quad (19)$$

と記述できる。$I_i(z)$ と $I_S(z)$ はレーザーとラマン光の強度であり，g_R はラマン増幅利得定数を表す。量子論では、n_iとn_S をそれぞれのモードのフォトン数とすると、$g_R\cdot I_i(z)\cdot I_S(z)$ の項は本来は$g_R\cdot(N_i\cdot+1)\cdot(N_S+1)$ で与えられる。（）の中の１の項が自然放出によるものである。レーザーを利用しているので（$N_i\cdot+1$）のほうでは1を無視してよいが、（N_S+1）ではN_S <<1場合は、事実上この1による項のみになるので自発ラマン散乱に対応している（右辺で$I_S(z)$=1とおいた場合）。外部からN_Sを与えた場合は、そのフォトンに対して増幅が生じる。ただし、$g_R > 2\beta_{TPA}$ が必要条件となる。つまり、TPAを小さくすることが不可欠である。

このg_R (以後はgとする) は、先の自然放出の散乱効率S とスペクトル幅$\Delta\omega$から次の関係式を用いて導出できる。

$$g = \frac{16\pi^2 c^2 S}{\hbar\omega_s^3 n_s^2 (N_0+1)\Delta\omega}, \quad (20)$$

ここでn_sとN_0 は，ストークス･ラマン散乱における屈折率とボーズ因子である。各々の数値を代入して、

$$g = 6.9 \times 10^{-9}\ \text{cm/W}, \quad (21)$$

の値を得た[23]。信号増幅度は$G = g\cdot l_{eff}\cdot n_g\cdot I^*_i$ であるので(I^*_iはWG に結合させるレーザーの強度)、l_{ef}=0.1 cm, n_g =10, I^*_i =0.6 GW/cm^{2}とするとG= 63、すなわち、18 dB となる。この結果は、比較的小さい結合光強度（ピーク値）で、十分な信号の増幅ができることを示している。

６．おわりに

PCs WGs における光と物質との非線形相互作用を実験、理論の双方から詳しく調べた。その結果、２光子吸収，自己位相変調、ラマン散乱、誘導らマン散乱に関する基礎的、かつ重要な知見をえた。これらの知見に立脚して、超高速で、極小サイズの平面集積回路に不可欠な種々の能動素子の開発が可能であることを示した。

この研究は筑波大学の浅川　潔教授とその研究室の方々、産業総合研究所の池田直樹博士、杉本喜正博士、田中　有博士、および千歳科学技術大学の小田久哉氏との共同研究で行ったものです。これらの諸氏のご協力に心より感謝いたします。なお、この研究の一部は、，科学研究費補助金「基盤研究 B」（課題番号：18360030）、および新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の受託研究の援助で行われました。ここに記して感謝します。

引用文献

1) See, for example, K. Inoue an K. Ohtaka, *Photonic Crystals: Physics, Fabrications and Applications* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2004).
2) K. Asakawa et al., New J. Physics **8**, 208-234 (2006).
3) 井上久遠、フォトニック結晶による光の場の制御－光集積回路への応用－、豊田研究報告 No. 58（豊田理化学研究所、名古屋、2005）p. 35-p. 42.
4) N. Ikeda, Y. Sugimoto, Y. Watanabe, N. Ozaki, A. Mizutani, Y. Tanaka, and K. Asakawa, Electron. Lett. **42**, 1031-1033 (2006).
5) H. Nakamura, Y. Sugimoto, K. Kanamoto, N. Ikeda, Y. Tanaka, Y. Nakamura, S. Ohkouchi, Y. Watanabe, K. Inoue, H. Ishikawa, and K. Asakawa; Optics Express **12**, 6606-6614 (2004).
6) A. Makis, J.C. Chen, I. Kurland, S. Fan, P. R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **77**, 3787-3790 (1996).
7) Y. Sugimoto, Y. Tanaka, N. Ikeda, K. Kanamoto, Y. Nakamura, S. Ohkouchi, H. Nakamura, K. Inoue, H. Sasaki, Y. Watanabe, K. Ishida, H. Ishikawa, and K. Asakawa, IEICE Trans-Electron. **E87-C**, 316-332 (2004).
8) K. Inoue, N. Kawai, Y. Sugimoto, N. Ikeda, N. Carlsson, and K. Asakawa, Phys. Rev. B**65**, 121308 (R); 1-4 (2002).
9) Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
10) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (2nd Edition) (Academic Press, New York, 2003) Chap.4.
11) J. S. Aitchson, D. C. Huntchings, J. U. Kang, G. I. Stegeman, and A. Villeneuve, IEEE J. Quantum Electronics **33**, 341-348 (1997).
12) S. T. Ho, C. E. Soccolich, M. N. Isalm, W.S. Hobson, A. F. Levi, and R. E. Slusher, Appl. Phys, Lett. **59**, 2558-2560 (1991).
13) H. Oda, K. Inoue, Y. Tanaka, N. Ikeda, Y. Sugimoto, H. Ishikawa, and K. Asakawa, submitted to Appl. Phys. Lett.
14) T. G. Ulmer, R. K. Tan, Z. Zhen, S. E. Ralph, R. P. Kenan, C. M. Verber, and J. Spring-Thorpe, Optics Lett. **24**, 756-758 (1999).
15) G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics* (Academic Press, San Diego, 2001) Chap.4.
16) H. Oda and K. Inoue, 未発表データ
17) O. Boyraz and B. Jalali, Optics Express **1**2, 5269-5273 (2004).
18) R. Claps, D. Dimitropoulos, V. Raghunathan, Y. Han, and B. Jalali, Optics Express **11**, 1731－1739 (2003).
19) S. Blair and K. Zheng, Optics Express **14**, 1064-1069 (2006).
20) R. Loudon, Adv. Phys. **13**, 423-482 (1964).
21) A. Mooradian and G. B. Wright, Solid State Commun. **4**, 431-434 (1966).
22) T. Saito, K. Suto, J. nishizawa, and M. Kawasaki, J. Appl. Phys. **90**, 1831-1835 (2001).
23) H. Oda, K. Inoue, N. Ikeda, Y. Sugimoto, and K. Asakawa, Optics Express **14**, 6659 – 6667 (2006).
24) H. Oda and K. Inoue, 論文作成中

金属層内装ガラスキャピラリにより構成された軟Ｘ線伝送用中空ファイバ

松 浦　祐 司

Hollow fiber optics for transmission of soft X ray

Yuji MATSUURA

A glass capillary with an inner metal coating is proposed for the soft X-ray fiberoptics used in medical applications. For transmission of continuous soft-X-ray radiation from common X-ray tubes, nickel was chosen as the coating material because of the large critical angle and high reflection at grazing incidence angles of soft X–ray. A nickel-coated capillary was fabricated by using electroless deposition and from observation by atomic force microscopy, the surface roughness is smaller than 6 nm in rms value. Transmission characteristics of fabricated nickel hollow fiberoptics was evaluated by using a X-ray tube and a photomultiplier with X-ray scintillator. The results show focusing and collimating effects of the hollow fiberoptics and the transmission of a nickel-coated capillary with an inner diameter of 0.53 mm and a length of 300 mm was 10%, which is approximately double that of an uncoated glass capillary. Although it was also shown that the transmission is reduced when a slight bend is applied on the fibers, the nickel hollow fiber is less sensitive to bending than silica glass capillary optics. The hollow fibers with a length of several tens of centimeters would permit the introduction of X rays into the body via a laparoscope to irradiate infected or possibly tumorous regions for diagnosis or treatment.

1. はじめに

医療分野で広く普及しているＸ線イメージングにおいては，通常，Ｘ線管が光源として用いられる．より高い分解能を得るためには点光源であるＸ線管からの放射光を平行化することが有効であり，大規模なシステムにおいてはクマコフレンズと呼ばれる複数の微細キャピラリを一体化しテーパ状にしたものが用いられることがある[1–3]．この研究では，伝送路により体内へＸ線を導き，ターゲットのごく近傍からＸ線を照射し体外において撮像するシステムを構築することを最終的な目的としている．その手法として，出射光の拡がり角が通常，数ミリラジアン以下と小さく，ほぼ平行光が得られるキャピラリ型の伝送路[4]を用いることを提案する．体内からＸ線を照射することにより，高い解像度が得られるだけでなく，健常な部位へのＸ線照射を最低限に抑えることも可能となる. また, 硬性腹腔鏡もしくは軟性内視鏡を用いてＸ線を伝送することが可能になれば，ガンなどの腫瘍にスポット的に高密度Ｘ線を照射することが可能となり，まったく新しい低襲侵治療法をもたらす可能性もある．

ガラスキャピラリを用いたＸ線伝送用光学素子はいくつか提案されており[4–6]，これらは主に，Ｘ線を集光・平行化するのに用いられる[7]．キャピラリ中でＸ線は，内面で反射を繰返しながら伝搬するが，Ｘ線の波長域においては，物質の複素屈折率の実部は，１をわずかに下回るために，内面にきわめて浅い角度で入射した場合，

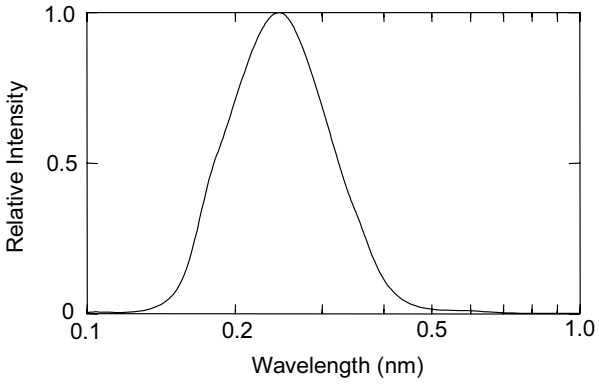


図１ 軟X線管の出力スペクトル

2007 年 03 月 28 日　受理

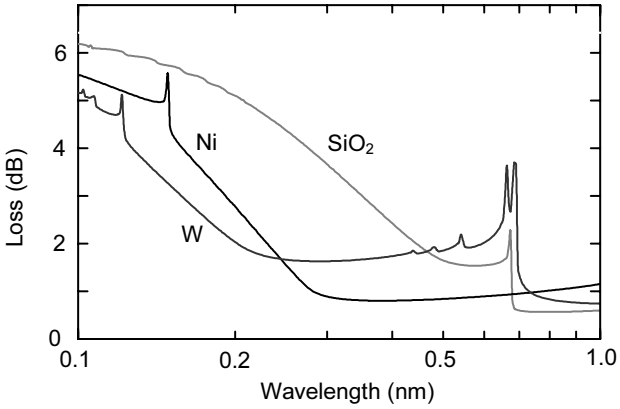


図2　各種材質のキャピラリ素子の伝送損失理論値.
キャピラリ長:100mm，内径:0.53mm

減衰全反射という現象が生じる．この現象を用いてキャピラリ光学素子によりＸ線伝送が行われるが，通常，キャピラリ材質として用いられている石英ガラスは，きわめて平滑な表面が得られるために，散乱損失の点においては優れているものの，全反射臨界角はあまり大きくないために，伝送時に多くのＸ線光束が減衰してしまう．より臨界角の大きな金属で構成された細管を光学素子として用いることも提案されている[8]が，ダイカストからの押し出しで作製される細管の内面は非常に粗いものとなり，Ｘ線に対する散乱損失が大きくなってしまう．

そこで我々のグループでは，内面が平滑なガラスキャピラリを母材として用い，その内面に軟Ｘ線に対する臨界角が大きな金属の薄膜を形成することにより，内面がきわめて平滑な金属キャピラリを構成し，これをＸ線伝送に用いることについて検討した．

2.　理論検討と材料選択

図 1 は，実験に使用したピーク電圧 10kV，タングステンターゲットＸ線管の出力スペクトルである．この種のＸ線管は電子ビームのエネルギーが小さいため，特性

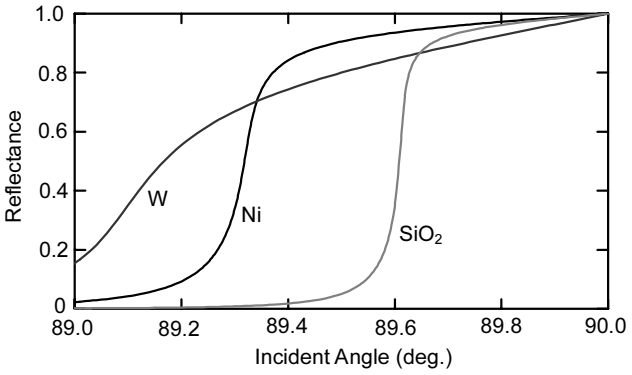
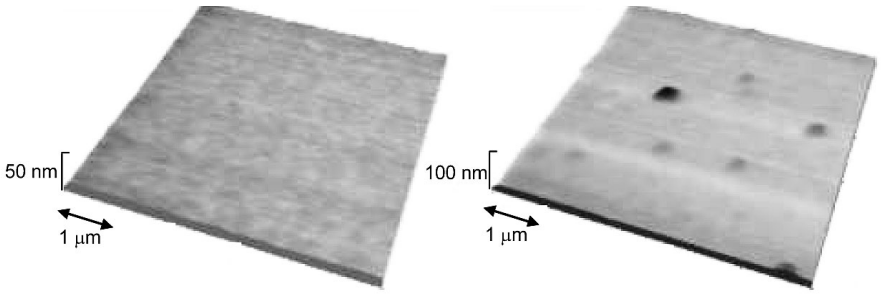


図3　波長 0.25nm における各種物質の反射率理論値

Ｘ線は発生せず，連続Ｘ線のみが放射され，そのピーク波長は 0.25 nm，バンド幅は 0.2 nm であった．このスペクトル強度分布を用いて，各種の材料で構成されたキャピラリ光学素子の理論的な伝送損失を幾何光学的手法[9]により計算した．なお計算において，キャピラリの入射端は点光源であるＸ線源から 20 mm 離れた位置にあると仮定しており,キャピラリのサイズは実験で使用したものと同じ，内径 0.53 mm，長さ 300 mm とした．

数多くの金属および誘電体材料の複素屈折率[10]を用いて計算[11-13]を行った結果，タングステンおよびニッケルがキャピラリ材質として適していることがわかった．その損失スペクトル理論値を，石英ガラスキャピラリのものと比較して図２に示す．図からわかる通り，波長 0.5 nm より短い波長域において，これらの金属で構成されたキャピラリ光学素子が，石英ガラスによるものと比較して低損失となることがわかる．それゆえ，これらの金属キャピラリは，放射線医学などに用いられるような，より高エネルギーを発生する短波長Ｘ線管に対しても有効であることがわかる．

図３はこれらの材質の，波長 0.25 nm における反射率を入射角度の関数として計算した結果である．これらの金属の臨界角は石英ガラスと比較して大きくなっており，



(a) SiO_2　　(b) Ni
σ< 2 nm　　σ=3-6 nm

図4　ガラス基板およびニッケル層のAFM像. 値は表面粗さRMS値

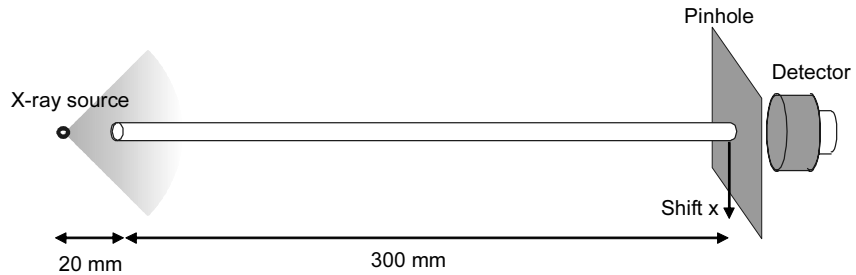


図5　中空光ファイバ伝送特性評価装置

Material	Gain	Loss (dB)	
		Experimental	Theoretical
Without capillary	1	25	24
SiO_2	16	13.0	6.6
Ni	32	9.9	3.0

表１　各種中空ファイバの集光利得および伝送損失測定値.
ファイバ内径 0.53 mm，長さ 200 mm

これが，図２のような低損失をもたらすことは明らかである.タングステンがより大きな臨界角を示しているが，入射角が浅いグレージング入射時の反射率はニッケルより小さいものとなっている．中空光ファイバ中を伝送するＸ線束のうち，反射損の小さいグレージング入射角で反射するものだけが，ある程度の長さをもつファイバ中を伝搬可能なため，大きな臨界角とグレージング入射時の高い反射率の両方が必要とされる．そのため，グレージング入射時の反射率が石英とほぼ同程度に高く，さらに臨界角がはるかに大きいニッケルが，この波長域における中空光ファイバの材質として適しているものと思われる.

3.　実験結果

ガラスキャピラリの内面にニッケル薄膜を成膜することにより，ニッケル中空ファイバを製作した．ニッケル成膜には，半導体プロセスでの電極形成に用いられる無電界メッキ浴を使用し，ガスクロマトグラフィー用カラムとして市販されている石英ガラスキャピラリチューブを母材として用いた．ニッケルメッキの前処理としては，フッ化アンモニウム水溶液により石英ガラス表面を活性化することにより，ガラス上のニッケル層の高い付着力が得られた．活性化の際は，石英ガラス表面がエッチングされ，表面粗さが若干増加するが，その表面が厚さ 0.3 μm 以上のニッケル層で覆われる際にはその表面は平滑化された．この厚さは軟Ｘ線が入射角 89.4° というグレージング角で入射する場合の表皮深さ 0.02 μm と比較して十分厚いため，ファイバ内を伝搬する軟Ｘ線はファイバ外部に漏れることはない.

図４は成膜したニッケル膜表面と，石英基板表面を原子間力顕微鏡を用いて観察した結果であるニッケル膜表面にはいくつかのクラスタが見られるが，表面粗さは rms 値で 3-6 nm と小さい結果が得られた．成膜条件をさらに最適化してクラスタ形成を抑制すれば，さらに平滑な表面を得ることも可能と思われる.

図５は製作した中空光ファイバの伝送特性評価に用いた測定系であり，用いたファイバは長さ 300 mm，内径 0.53 mm であった．測定においてＸ線発生部とファイバ入射端との距離は 20 mm とし，この値とＸ線点源の大きさ 0.3 mm とを用いて計算したファイバへの最大入射角は 88.8° となる．そのため，図３に示したとおり臨界角の大きなニッケル中空ファイバにおいて高い伝送効率が得られることが期待される．ファイバ出射端から放射されるＸ線は直径 0.5 mm のピンホールを介して，Ｘ線シンチレータが取り付けられたフォトマルチプライヤによって検出される．すべての光路は，この波長の軟Ｘ線をほとんど吸収しないヘリウムガスによってパージされている．伝送損失の測定は，ファイバの入出射パワー比をとることにより,集光利得の測定はＸ線源から 320 mm の位置に検出器を配置し，ファイバを挿入した場合とファイバが無い場合の検出パワー比をとることにより行った.

測定結果を表１に示すように，ニッケル中空ファイバはＸ線の平行化および集光素子として機能していることが確認され，線源から 320 mm の位置におけるパワーはファイバを配置することにより，ファイバが無い場合と

比較して３２倍となった．また，石英ガラスキャピラリの内面にニッケル層を形成することによりファイバ伝送損失の低減が達成され，ニッケル中空ファイバの伝送損失は石英のそれより 3 dB 以上低いものとなった. 実測値と理論予測値との差は，ニッケル中空ファイバにおいて 6.9 dB，石英中空ファイバにおいて 6.4 dB であることから，ニッケル層の表面粗さ（rms 値 3-6 nm）の影響は 0.5 dB と小さいことがわかる．理論値との差異は，後述するようにＸ線伝送損失がファイバの曲げに強く影響されることから，ファイバに存在するわずかな曲がりや断面形状の微細な揺らぎなどの構造不整が主な原因であると考えられる．

図６は曲げを加えたファイバからの出射Ｘ線強度の実測値を直線状態の時と比較してプロットしたものである．図５に示すようにファイバ入射端 50 mm を直線に保持したまま，ファイバ出射端をファイバ軸と垂直方向に x だけ移動させることによりファイバに曲げを付加した．表面粗さが比較的大きなニッケル中空ファイバの実測値も参考のためあわせて示した．わずかな量の曲げがファイバの伝送効率に大きく影響することがわかるが，その影響は表面が平滑なニッケル中空ファイバにおいて小さく，曲げ量を増加した場合も，ニッケル中空ファイバが石英中空ファイバより高い伝送効率を示すことが確認された．これは図３に示したとおり，ニッケルの臨界角が大きいことによるものと考えられる．

図７はニッケル中空ファイバと石英中空ファイバの伝送損失理論値をファイバ長の関数として計算した結果である．この理論値と同形状の曲線をニッケル中空ファイバの損失実測値にフィッティングさせることによりファイバ長 1 m の場合の損失を予測すると，約 12 dB となる．この損失は，より理想的に近い形状のキャピラリチューブを母材として用いることにより低減することも可能であるが，現状では長尺の軟Ｘ線伝送路は全く存在しないため，上記の伝送損失をもつファイバでも新たな応用への展開の可能性は十分にあるものと考えられる．

5.　結論

特に医療分野をターゲットとした軟Ｘ線用伝送路として，ガラスキャピラリの内面に金属層を形成した中空ファイバを提案した．通常のＸ線管から発生する低エネルギー軟Ｘ線を伝送するファイバの構成材料としては，減衰全反射時の臨界角が大きく，さらにグレージング入射時の反射率が高いニッケルを選択した．無電界メッキ法を用いてガラスキャピラリの内面にニッケル層を形成することによりニッケル中空ファイバを製作し，その伝送効率の評価を行ったところ，ニッケル層形成の効果が現れ，石英中空ファイバと比較して高い伝送効率が得られた．現状では曲げによる付加損失が大きいたいめに，本中空ファイバをフレキシブルなファイバとして体内へ導くことは難しいが，数 10 cm 程度の長さの直線状の腹腔鏡を用いて体内へ照射し，腫瘍の診断や治療に応用することは十分可能である．また，金属層を形成したキャピラリ光学素子のもう一つの利点として，金属層が十分に厚い場合はＸ線がファイバの外側に漏れることはなく，鉛板などのシールドを必要としないということも挙げられる．現在，ファイバ内面に多層膜を形成したものについても検討中であり，これが実現されれば飛躍的に低損失化が達成され，曲げに対しても影響が小さな，より実用的な軟Ｘ線用ファイバの実現も可能となる．

謝辞　本研究の一部は，科学研究費補助金「基盤研究 B」（課題番号：18360157）によって進められた．

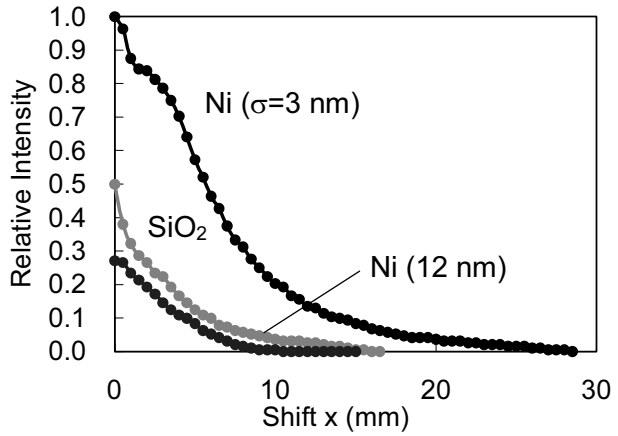


図 6　曲げを加えた中空ファイバからの軟X線出力測定値

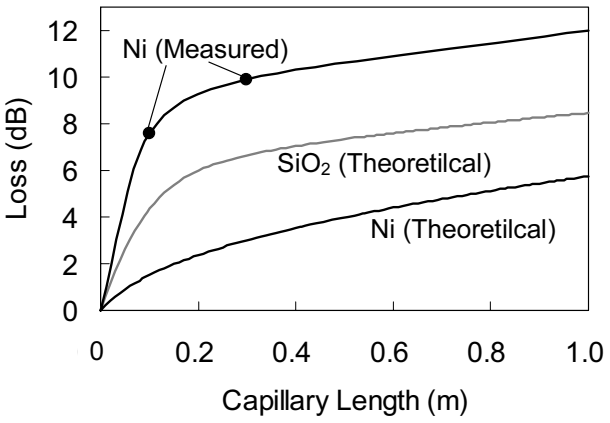


図7　ニッケルおよび石英中空ファイバの軟X線伝送損失の理論値，実測値および予測値

引用文献

1) M. A. Kumakhov, Nucl. Instrum. Methods **B48**, 1990, 283.
2) V. A. Arkdiev, A. I. Kolomitsev, M. A. Kumakhov, I. Yu. Ponomarev, I. A. Khodeev, Yu. P. Chertov and I. M. Shakparonov, Sov. Phys. Usp. **32**, 1989, 271.
3) M. A. Kumakhov, Proc. SPIE. **2515**, 1995, 87.
4) R. W. Waynant, I. K. Ilev, K. Mitra, I. Gannot, and R. J. Jennings, Proc. SPIE **4616**, 2002, 121
5) L. Marton, Appl Phys. Lett. **9**, 1966,194.
6) D. R. Parsignault and A. S. Krieger, Proc. SPIE **173**, 6, 1992, 190
7) C. A. MacDonald, Handbook of Optics, vol. III, M. Bass ed., (McGraw-Hill, New York, 2000).
8) G. Hirsch, X-ray Spectrom. **32**, 2003, 229.
9) Y. Matsuura, M. Saito, M. Miyagi, and A. Hongo, J. Opt. Soc. Am. A **6**, 1989, 423.
10) X-Ray Interactions With Matter, http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/
11) S. V. Kukhlevsky, F. Flora, A. Marinai, K. Negrea, L. Palladino, A. Reale, G.. Tomassetti, A. Ritucci, G.. Nyitray, and L. Kozma, Appl. Opt. **39**, 2000, 1059.
12) A. Michette, Optical System for Soft X-rays (Plenum, New York, 1986).
13) A. H. Ho, M. A. Piestrup, R. M. Silzer, and D. M. Skopik, J. Appl. Phys. **74**, 1993, 5320.

多層膜構造によるプロトン導電性酸化物中の人工的なドーパント分布制御

佐多 教子　本藤 大祐*　鶴井 隆雄**　樋口 透***
長尾 祐樹*,****　井口 史匡*　湯上 浩雄*

Tuning of Dopant Distribution in Proton Conducting Oxides by Multilayer Structure

Noriko SATA, Daisuke HONDO*, Takao TSURUI**, Tohru HIGUCHI***
Yuki NAGAO*,****, Fumitada IGUCHI* and Hiroo YUGAMI*

Dopant distribution tuning has been realized in multilayer structures of proton conducting perovskite-type oxides by pulsed laser deposition. Proton conducting oxides are promising materials for high temperature fuel cells, hydrogen sensor and hydrogen pump. The host material is $SrZrO_3$ (SZO) and Yttria (Y) and Y doped SZO (SZY50) are employed as dopant layers. In-plane electrical conductivity revealed that multilayer thin films are proton conductive and the conductivity depends on the multilayer structure in both type of dopant layers. Electronic structure has been studied by x-ray photoemission spectroscopy (XPS) and x-ray absorption spectroscopy (XAS). The electronic structure around the band gap of SZO/Y multilayer thin films are the same independently of the crystal structures and are different from that of SZY bulk crystals. SZO/SZY50 multilayer thin films are proton conductive when SZO layer is thinner than 3 nm and the proton conductivity is higher when SZO is thinner.

1. はじめに

効率よく燃料を電気エネルギーに変換するシステムである燃料電池は，環境・エネルギー問題の深刻化と共に，その実用化と普及への期待が高まっている．中でも酸化物をベースとした固体酸化物形燃料電池（SOFC）は，長寿命であることや高い効率が得られることから次世代の燃料電池として期待されている．SOFC の電解質材料としては酸素イオンやプロトンが電荷担体として高いイオン導電性を示す材料が用いられる．このような酸化物をベースとしたイオン導電性物質では，絶縁性の酸化物に価数の異なる不純物イオン（ドーパント）を添加することで酸素イオンが動くための酸素イオン空孔や格子間サイトのプロトンなど，電荷担体の濃度を増加させ，イオン導電性を向上させる．ドーパントを添加する際，母物質の構造が安定に保たれることや，電荷担体の移動度が大きな影響を受けない程度であることなどを考慮して，実用的にはドーパント濃度は 10〜30%程度が一般的である．一方，ドーパントは原子スケールで一様に 3 次元に分布しているのが理想的であるが，ドーパント濃度が高いとドーパントイオンクラスターや不純物相の生成を完全に防ぐことは必ずしも容易ではない．また，ドーパントが目的のサイトにランダムに置換されている場合も，電荷担体となるイオンが固体電解質の中を移動する際にはホスト原子とドーパント原子の近くを通過し，ドーパントイオンの空間的な分布は可動イオンのダイナミクスに少なからず影響を及ぼしていると考えられる．ドーパントイオンと可動イオンの相関について調べる研究は行われているが，本研究ではドーパントの分布がイオン導電性に及ぼす影響について，人工的なドーパントイオンの空間的な分布の制御によって評価することを試みた．ドーパントの分布がイオンのダイナミクスに果たす役割を明らかにすることができれば，より高性能な SOFC 材料の開発の指針に有益な知見を得られると期待される．

モデル物質として，ペロブスカイト型酸化物のプロトン導電体 [1]の一つとして知られる，3 価の Y をドーパントイオンとする $SrZrO_3$ を選んだ．この物質はドーパントイオンの種類や濃度によってもプロトン導電性が異なり [2,3]，ドーパントイオンがプロトンダイナミク

2007 年 04 月 10 日　受理
*東北大学大学院工学研究科
**東北大学金属材料研究所
***東京理科大学理学部
****東北大学特定領域研究推進支援センター

スに与える影響が大きいと考えられている[4,5]. この物質ではホスト原子のZrより価数の低い3価のドーパントイオンを添加すると電荷補償のため水蒸気や水素を含む雰囲気中でプロトンが結晶中に取り込まれ，酸素イオンとの結合を切り替えながら伝導する．

Fig.1にドーパントの分布の模式図を示す. 左図はバルク結晶中でドーパントがランダムに分布している様子を示したもので，右図は層状にドーパント層を挿入することによって，2次元面内にドーパントを配置し，ドーパントの濃度が高い領域とドーパントフリーの領域を形成するモデル図である．この時，図中の矢印で示すように，プロトンがドーパント層に平行に移動する場合と垂直に移動する場合の違いを比較すると，プロトンがドーパントの周りを移動する場合とドーパントの無い場所を移動する場合のプロトン導電性を比較することが可能になり，ドーパント分布の影響について考察できると考えられる．

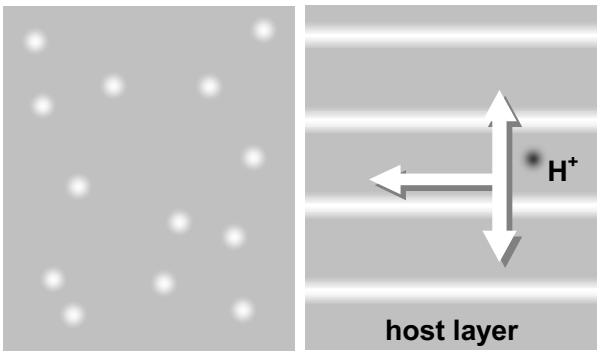


Fig. 1: A schematic illustration of dopant distribution in solid electrolyte. Random (3D) distribution in a bulk crystal (left) and an ordered conformation (2D) in multilayer structure of host and dopant materials (right). Brighter area shows the dopant ion or the dopant layer.

これまで，$SrZrO_3$(SZO)にY_2O_3をドーパント層として周期的に挿入した人工格子を作製し，ドーパント－ドーパント間距離とプロトン導電性の関係を調べた[6,7]．バルク結晶では原子レベルで局所的にZrがYで置換されていると考えられるが，Y_2O_3層をドーパント層とした時，プロトンがキャリアとしてイオン伝導に寄与していることを確かめた．また，Y_2O_3層とSZO層の周期構造によって，Yをランダムにドープした$SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$ (SZY5)薄膜と同程度の電気伝導度を示すものと，2桁近く伝導度が低い構造のものがあることがわかった．本研究ではこれらの構造の違いを電子構造から調べるために，X線光電子分光(XPS)およびX線吸収分光(XAS)スペクトルの観測を行った．また，ドーパント層としてY_2O_3に代えて$SrZr_{0.5}Y_{0.5}O_{3-\alpha}$ (SZY50)を挿入した構造のプロトン導電性について調べた．

2. 実　　験

2.1　多層膜の作製と積層構造

本研究ではY_2O_3をドーパント層としたSZO/Y多層膜とSZY5をドーパント層としたSZO/SZY50多層膜をそれぞれ作製した．本研究では，酸化物薄膜をナノメータスケールで精度よく積層することが可能なパルスレーザデポジション（PLD）法を用いて成膜を行った．また，基板は絶縁性の高い (001)MgO を用いた．Table 1 に SZO，MgO，$SrTiO_3$ (STO)の格子定数，熱膨張係数をまとめた．

material	lattice parameter (Å)	crystal system	TEC ($10^{-6}\cdot K^{-1}$)
SZO	5.814, 8.196, 5.792	ortho.	9.7
MgO	4.213	cubic	13.3
$SrTiO_3$	3.905	cubic	9.4

Table 1: Lattice parameters and thermal expansion coefficient (TEC) of bulk crystals of SZO, MgO and $SrTiO_3$.

ドーパント分布を2次元面内で制御する場合，全体のドーパント濃度が 5～10mol%程度となるようにSZO/Yの積層比を決めた．一方，固相反応で作製したSZY50のセラミクスはSrY_2O_4相と微量の$Sr(OH)_2$相を含んでおり，PLD で成膜した SZY50 薄膜も単相とはならなかった．しかし，非常に薄い SZY50 層を SZO 層と交互に積層した多層膜の XRD パターンに不純物相のピークは観測されず，多層膜では単相の SZY50 が得られることがわかった．

Table 2 に，XPS，XAS の測定に用いた薄膜，多層膜の構造をまとめた．多層膜の試料 A はプロトン伝導の活性化エネルギーが約 0.44eV と小さく，電気伝導度の絶対値も SZY5 薄膜とほぼ同程度である．一方，他の2つの多層膜の活性化エネルギーは 0.8～1eV 程度と大きいく，電気伝導度の絶対値も試料 A と比較すると，B,C は 1～2 桁小さい[7]．SZO，SZY5 薄膜は，バルク結晶の電子構造および試料 A~C との比較のために測定を行った．

sample	sample	period (nm)
SZO	$SrZrO_3$ thin film	
SZY5	$SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_3$ thin film	
A	$SrZrO_3/Y_2O_3$ (214nm)	9.2 / 0.24
B	$SrZrO_3/Y_2O_3$ (200nm)	4.0 / 0.43
C	$SrZrO_3/Y_2O_3$ (181nm)	7.7 / 0.40

Table 2: SZO, SZY5 and SZO/Y multilayer thin film specimens for XPS and XAS measurements.

Table 3 に，SZO/SZY50 多層膜の SZO，SZY50 積層比をまとめた．MgO(001)基板の表面粗さが 1nm 程度であるため，SZY50 の層の厚さは SZO ペロブスカイトのユニットの大きさ 0.4nm の 2 倍程度とした. また，

バルク結晶中でドーパントがランダムに分布している時，ドーパント間の平均的な距離は，ドーパント濃度が 5mol%の時，およそ 1.1nm であるため，ドーパントフリーの SZO 層の厚さを 1nm 以下～7.5nm の異なる積層構造の多層膜を作製し，プロトン導電性の評価を行った．

Sample#	M (nm)	N (nm)
1	7.5	0.9
2	3.0	0.9
3	1.9	0.8
4	1.4	1.0
5	0.9	0.9

Table 3: Designed thickness ratio of $SrZrO_3$/SZY50 multilayer thin films. M and N are each layer thickness of SZO and SZY50, respectively.

2.2 多層膜の構造と導電性の評価

薄膜・多層膜の構造は X 線回折（2θ–θ, ロッキングカーブ，逆格子空間マッピング）および試料の断面の電子顕微鏡観察により解析した．

電気導電性は，基板表面に櫛型白金電極を作製し，基板面内方向の導電性について交流複素インピーダンス法により評価した．水蒸気を含む雰囲気中でプロトンが酸化物中に取り込まれて伝導するため，水蒸気を含む雰囲気中で電気導電度を測定した．また，薄膜試料は PLD の真空に近い雰囲気中(酸素分圧 : 0.1Pa)において 750℃で作製された．酸化物薄膜は高温で酸素分圧が大きく異なる条件下では酸素の不定比性の変化や成膜時に生じた結晶構造の歪みが緩和されるため，電気伝導度の測定は成膜温度より低い 600℃以下で行い，あらかじめ 600℃において測定雰囲気で十分構造，電気伝導度が変化しなくなったと考えられる状態になるまでアニールを行ってから開始した．

XPS および XAS の測定は高エネルギー加速器研究機構，Photon Factory の BL19B で行った．XPS，XAS 分光器のエネルギー分解能はそれぞれ，50meV および 100meV である．

3. 結果と考察

3.1 MgO 基板上の多層膜の格子定数

XRD の解析によって，SZO/Y 多層膜は MgO(001)基板上にエピタキシャルに成長しており，結晶系，原子間距離が異なる Y_2O_3 層を挿入しても特に Y_2O_3 層が薄い場合は結晶構造には大きな変化はなかった．一方，バルク結晶の格子定数と比較して，面内では SZO の格子定数が小さく，MgO や SZO よりも格子定数が小さい STO 上では SZO の面内の格子定数は MgO 基板上よりも大きく，よりバルク結晶に近い構造であることがわかっている．これらの格子定数の比較は PLD 成膜を行った後の as-deposited の状態で測定した値によるものであるが，Fig.2 に示すように，電気導電率の測定を行った後に面内の格子定数は増大し，バルク結晶のペロブスカイト格子の大きさ，約 4.1Å に近くなっていることがわかる．電気導電率の測定では，600℃の水蒸気を含む空気中で数十時間保持し，その後もゆっくりと温度を降下させて測定を行っている．このため，薄膜試料はいずれも 50 時間以上アニールされ，面内方向の歪みが緩和されてバルク結晶の格子定数に近づくものと考えられる．また，一般に，酸素分圧が低く酸素欠陥濃度が高い場合，格子は膨張するが，これらの as-deposited 薄膜では格子体積はバルク結晶よりも小さい．as-deposited の試料で MgO 上においてのみ面内方向で歪む原因としては，Table1 に挙げた熱膨張係数の差が大きいことが考えられる．すなわち，薄膜は成膜後の温度降下中に MgO の大きな熱膨張係数で面内方向に縮んで歪んだものと考えられる．一方，XRD の解析から，長時間のアニール後に結晶性などの変化は認められなかった．

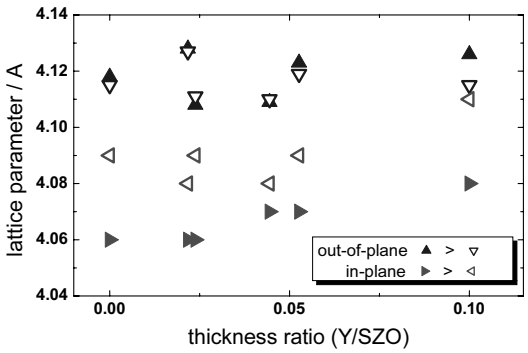


Fig. 2. Lattice parameters of SZO/Y multilayer thin films before and after conductivity measurements determined by XRD analysis.

3.2 多層膜断面の観察

Fig. 3 に SZO/Y 多層膜断面の高分解能電子顕微鏡写真を示す．MgO 基板上では，SZO と同じペロブスカイト型酸化物である STO をバッファ層として 5nm 程度積層することによって配向性のよい SZO 薄膜が得られ，Fig.3 に見られるようにエピタキシーのよい多層膜が得られる．MgO 基板の界面の STO バッファ内では格子の乱れがやや目立っているが，多層膜の成長と共に，結晶性が向上し，薄膜試料の表面付近ではエピタキシーが非常によいことがわかった．

Fig. 4 に SZO/SZY50 多層膜断面(as-deposited)の電子顕微鏡写真を示す．SZO/Y 多層膜とは薄膜作製装置の加熱機構が異なり，XRD 解析の結果からエピタキシャルな薄膜ではなく配向性のない多結晶質の薄膜であることがわかった．電子顕微鏡による観察では，as-deposited では MgO 界面付近がアモルファスであり

(Fig.4(b))，MgO から約 40nm 程度のところから結晶相が生成し，ここからそれぞれの結晶粒が成長し，多数の異なる結晶方位を有する多結晶質膜となっていることが確認された．また，Sr, Y, Zr は周期律表でこの順で並んでいるため，コントラストとしては僅かだが，Fig.4(a)に見られるように結晶相の領域では SZO と SZY50 の積層構造が観測されている．結晶方位は異なるが，SZO，SZY50 層は交互に積層されていることが確かめられた．

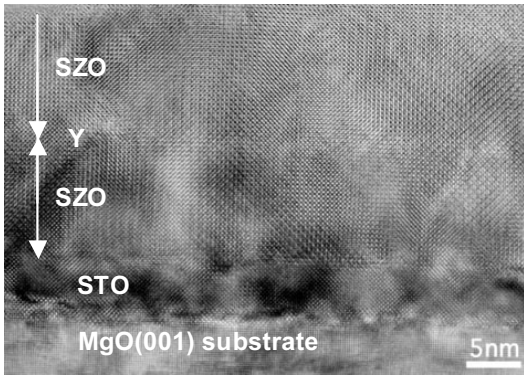


Fig. 3: A cross sectional HREM image of an SZO/Y multilayer thin film. (SZO/Y period~5 nm)

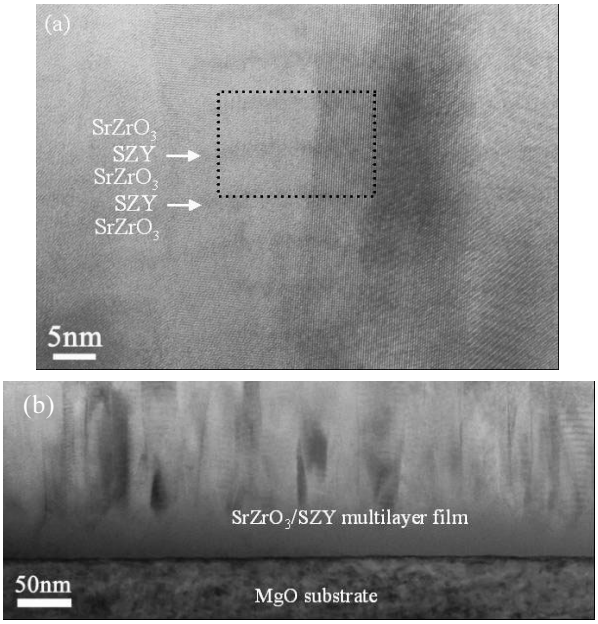


Fig. 4. Cross sectional HREM (a) and TEM (b) images of an SZO/SZY50 (sample B: 3.64/0.8nm) multilayer thin film.

XRD パターンの解析から，SZO/SZY50 多層膜の格子定数が SZY50 と SZO/SZY50 のそれぞれの厚さの比にほぼ比例していることがわかった．このことは，観測された格子定数は SZO，SZY50 のそれぞれの値の平均値であり，それぞれの層の中で大きな歪みは生じていないことを示唆している．

3.3 SZO/Y 多層膜の電子構造

SZO/Y 多層膜，および SZO 薄膜などが 2.1 で述べたような電気導電性を示すことを電子構造の観点から考察するため，XPS，XAS スペクトルの測定を行った．Fig. 5 に Zr 4d の XPS スペクトルを示す．これらのスペクトルにはほとんど違いは見られず，いずれの試料においても Zr の価数は同じであることを確認した．

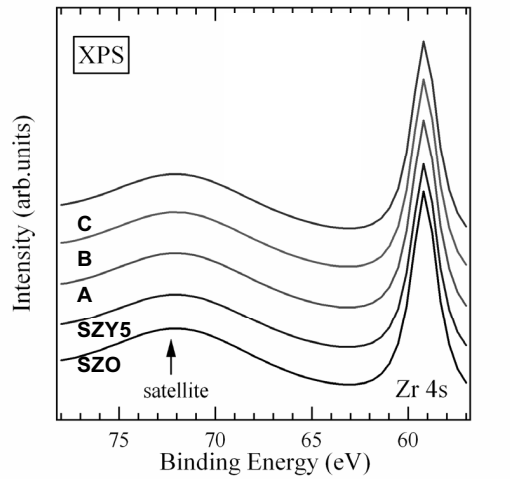


Fig. 5: Zr 4d XPS spectra of SZO, SZY5 and multilayer thin films (A, B and C).

Fig. 6 にこれらの試料の XAS スペクトルを示す．樋口らによって報告されたバルクセラミクスの XAS スペクトル[8]と比較すると， SZO，SZY 薄膜はバルク結晶とほぼ同じスペクトルであることがわかる．SZO 薄膜でもバンドギャップ付近に特にバルクとの違いは認められなかった．SZY5 薄膜ではバルクと同様に，Valence Band (VB)の直下にホールの準位が観測され，フェルミ準位(F_E)の上にはアクセプター準位が観測されている．同じペロブスカイト型構造を持つ他のプロトン導電体，$SrTiO_3$, $SrCeO_3$, $BaCeO_3$ においても同様に価電子帯(V.B.)のトップにホール，V.B.の直上にアクセプター準位が観測される [9-11]．また，これらの物質ではプロトンを吸蔵すると，ホールの準位のピークがほとんど観測されなくなり，アクセプター準位の上に新たな準位が観測される．本研究では測定したすべての試料は水蒸気中処理を行った後であるが，SZY5 薄膜のスペクトルはバルクセラミクスの処理前とほぼ同じであった [8]． SZY5 薄膜はセラミクスにおけるプロトンの吸蔵前と同じスペクトルであることから，この状態でもまだホールが存在し，新たな準位ができていないと考えられる．この結果は，SZY5 薄膜ではバルクセラミクスのようにはプロトンが吸蔵されていない可能性を示唆している．

一方，SZO/Y 多層膜においてはバンドギャップ内に SZY5 で観測されたような準位は観測されず，また，積層構造の違いによる差異もほとんど見られなかった．しかし，XAS スペクトルの Zr 4d の構造は SZO，SZY5 のいずれとも異なり，SZY バルクセラミクスのプロトン吸蔵後のスペクトルに類似している．ここで，Zr 4d（t2g）の構造は t2g が結晶場の影響を受けるが，多層膜の場合は Zr 4d の構造が SZO 薄膜と異なっており，SZY セラミクスと類似していることから，Y の影響が表れているものと考えられる．今後，プロトン導電性への影響について明らかにするために，プロトン吸蔵や結晶構造の異なる多層膜の測定を行い，プロトン導電性との考察を行う必要がある．

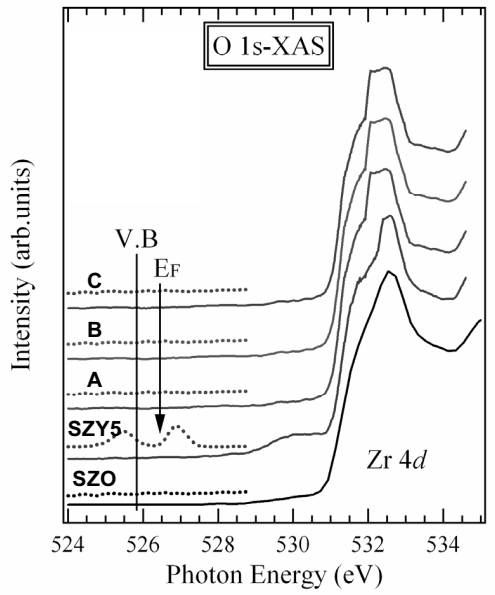


Fig. 6: O 1s XAS spectra of SZO, SZY5 and multilayer thin films (A, B and C).

3.4 SZO/SZY50 多層膜のプロトン導電性

SZO/Y 多層膜では約 400℃以下でプロトンが電気伝導に寄与していることを確かめられている [6,7]．しかし，Table 2 に示した試料 A 以外は SZO 薄膜と同程度の電気導電性を示し，多層膜の構造によってプロトン導電性が大きく異なる．SZO/Y 多層膜とは異なるドーパント層である SZY50 とホスト層の SZO を積層した SZO/SZY50 多層膜の電気導電率のアレニウスプロットを Fig.7 に示す．図中には比較のため，SZO, SZY5 単結晶の値 [12,13]を示した．また，バルクと粒界の伝導度を分けることができなかったため，このグラフには全導電率の値を示している．このグラフを見ると SZO/SZY50 多層膜はバルク結晶の SZO よりも電気導電率が高く SZY5 よりも 2 桁程度低いことがわかる．また，曲線の傾きからわかるように，活性化エネルギーも同様に SZO，SZY5 の間の値を示している．これらの多層膜がプロトン導電性を示しているかどうかを確かめるために，水蒸気中で測定した導電率（σ (H_2O)）と十水蒸気中で測定した導電率（σ (D_2O)）の比較を行った．Fig.8 は，試料#2, #4,#5 の導電率の比を温度の逆数に対してプロットしたものである．明らかに，#2 は導電率の比がほとんど 1 に等しく，プロトン導電性がないと考えられる．一方，SZO 層の薄い#4,#5 では導電率の比が温度の低下と共に増加し，プロトン導電性を示す理論比の $\sqrt{2}$ 程度であることから，観測された導電率はプロトン導電性のものであることが確かめられた．この多層膜と同じ条件で作製した SZO 薄膜も#2 と同様にプロトン導電性を示さなかったことから，SZY50 の厚さに対し，SZO の厚さが 3nm 以上ではドーパントが導電性にほとんど寄与していないことが示唆される．

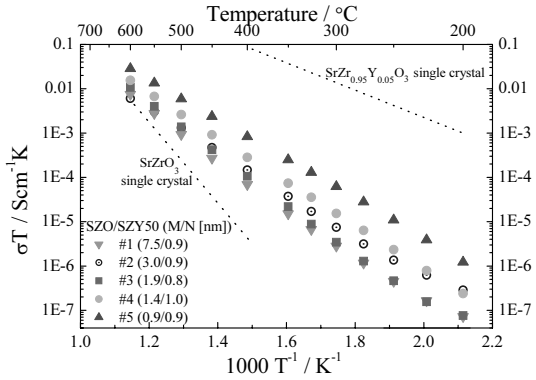


Fig. 7: Arrhenius plot of electrical conductivity (wet air).

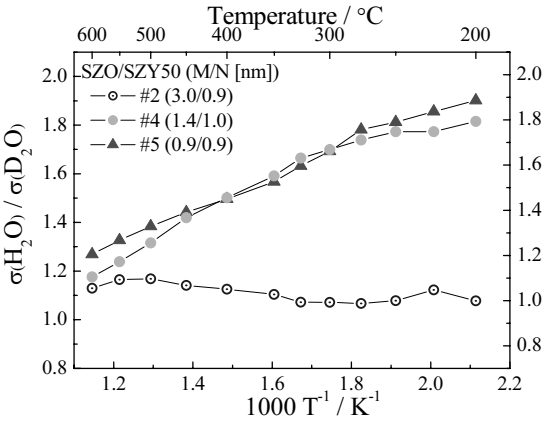


Fig. 8: Electrical conductivity ratio in wet air, H_2O and D_2O. At low temperatures, isotope effect is clearly observed for sample #4 and #5, therefore, those main carrier is found to be proton.

そこで，SZO の厚さが 3nm 以下の試料，#3,#4,#5 についてプロトン導電性が確認された低温の値を比較した．Fig.9 に示すように，250℃における導電率は SZO

が薄いほど，したがって SZO/SZY50 の周期が短いほど導電率が高く, #3 と#5 では約 1 桁以上異なることがわかる．ここで，SZY50 層の厚さはどの試料でも同じであり，全膜厚はほぼ同程度であるため，SZO 層の厚さを薄くすると，SZO/SZY50 の界面の数が増加し，Y の量も増える. しかし, Fig.8 に示すように, SZO/SZY50 の界面数で割った値も明らかに同様の傾向を示している．3.2 で述べたように，SZO，SZY50 それぞれの層の格子定数に顕著な周期依存性はないため，これらの試料では, プロトン導電性が主に SZO 層の厚さに依存していること考えられる．このことは，2 次元面内にドーパントを高濃度で分布した環境ではドーパント距離が短い場合にプロトンが動きやすくなっていることを示唆している．

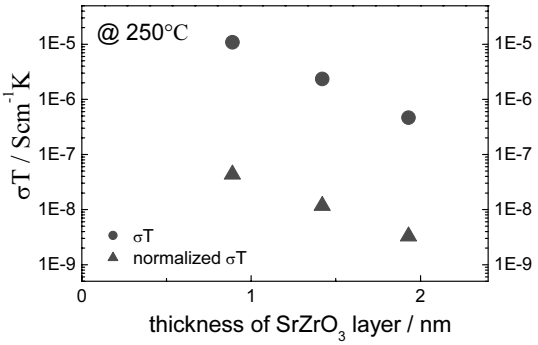


Fig. 8. Electrical conductivity (@250℃) as a function of SZO layer thickness. Normalized conductivity is also plotted to cancel contribution of dopant concentration.

4. まとめ

(001)MgO 基板上にエピタキシャルな $SrZrO_3/Y_2O_3$ 多層膜と多結晶質の $SrZrO_3/SrZr_{0.5}Y_{0.5}O_3$ 多層膜をパルスレーザデポジション（PLD）法を用いて作製し，結晶構造，電子構造およびプロトン導電性について評価と考察を行った．

SZO/Y 多層膜は周期構造によってプロトン導電性が異なることを報告していたが，本研究で行ったバンドギャップ付近の電子構造の観測では周期構造による差異はみとめられなかった．また，SZY5 バルク結晶とも異なり，バンドギャップ内にはプロトン導電体に特徴的な準位は観測されなかった．

SZO/SZY50 多層膜は多結晶質であったが，導電率の絶対値は SZO/Y 多層膜と同程度であった．また，SZO 薄膜や SZO の厚さが 3 nm 以下の多層膜ではプロトン導電性がないが，SZO が薄い時はプロトン導電性を示し，SZO の厚さが薄くなるに従って導電率が 1 桁以上増加した．

本研究では PLD 法によりドーパント層をホスト層と交互に積層した多層膜構造によって，ドーパント分布を制御したプロトン導電性多層膜の作製が可能であることが示された．導電率の絶対値はバルク結晶のものと比較して小さく，多層膜中でプロトンがどのように伝導しているのかはまだ明らかでないが，このような人工的な構造による固体電解質材料の研究には，今後新しい研究手法としての役割が期待される．

謝辞 本研究の一部は，科学研究費補助金特定領域研究『配位空間の化学』（課題番号：16074202）によって行われた．

引用文献

1) H. Iwahara, T. Shimura, and H. Matsumoto, Electrochemistry **68** (2000) 154-161.
2) H.Yugami, Y. Shibayama, S. Matsuo, M. Ishigame, S. Shin, Solid State Ionics, **85** (1996) 319.
3) T. Higuchi, T. Tsukamoto, S. Yamaguchi, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, and S. Shin, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) pp. 6440–6442.
4) F. Shimojo, K. Hoshino, Solid State Ionics, **145** (2001) 421–427.
5) R. Hempelmann, Physic*a,* **B 226** (1996) 72-77.
6) 佐多，本藤，鶴井，桑田，湯上，豊田研究報告 **59** (2006) 121-125
7) D. Hondo, T. Tsurui, N. Kuwata, N. Sata, F. Iguchi, H. Yugami, Solid State Ionics (2007) in press.
8) T. Higuchi T. Tsukamoto, H. Matsumoto, T. Shimura, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, S. Shin, T. Hattori, Solid State Ionics **176** (2005) 2435– 2438.
9) T. Higuchi, T. Tsukamoto, H. Matsumoto, T. Shimura, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, S. Shin, T. Hattori, Solid State Ionics **176** (2005) 2967 – 2970.
10) T. Higuchi, T. Tsukamoto, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, Y. Ishiwata, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Shin, Physical Review **B 65**, 033201
11) T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, T. Hattori, S. Yamaguchi, S. Shin, Solid State Ionics **175** (2004) 549–552
12) T. Higudhi, T. Tsukamoto, S. Yamaguchi, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Shin, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6440-6442.
13) T. Higudhi, T. Tsukamoto, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Shin, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 4162-4163.

超柔軟ロボットシステムの動力学制御に関する研究

鈴木 高宏　木下 暢*　軍司 怜*

Researches on Dynamic Control of Hyper-Flexible Robot Systems

Takahiro SUZUKI　Tohru KINOSHITA*　Satoshi GUNJI*

Hyper-flexible systems means highly flexible ones like tethers, strings, ropes and cloths, which can be modeled well by multi-link systems connected by passive joints without elasticity. Hyper-flexible systems will have various possibilities of unconventional manipulations. In this paper, two research subjects on hyper-flexible systems are reported.

In the first part, dynamic stabilization of 3R underactuated manipulators under gravity is studied as a basic research on dynamic control of hyper-flexible systems. Dynamic behaviors produced by vibratory input are analyzed with the averaging method. Dynamic stabilization onto an inclined posture other than the natural gravitational equilibrium is shown.

In the next part, an application example of hyper-flexible robot systems is introduced. A hyper-flexible 3D display (3D-HFD) is proposed by dynamic motion control of hyper-flexible element (HFE) and luminous patterns of LED on HFE. A prototype of 3D-HFD is constructed and verified by experiments.

1. はじめに

元来人間は，手足をしなやかに動かすことで紐やロープ，布といった弾性に依拠しない柔軟要素を入力が限定されるなかで，その劣駆動性や柔軟性を生かし巧みに操ってきた．これらの柔軟要素はその柔軟性ゆえに軽量，簡素，かつ変形性に優れるために，意のままに操ることができれば，その特長を生かしこれまでのいわゆる“硬い”ロボットだけではなくキャスティングマニピュレーション[1]のように本質的に柔らかいロボットシステムをも可能にし，その適用分野が広がると考えられる．

本研究においては，このように高い柔軟性を有する系を“超柔軟系”と称し，こうした系を自在に操ることでこれまでの“硬い”ロボットシステムのみではなし得なかった，新たなロボットシステムの可能性を拡げていくことを目的としている．よって，本研究においては，超柔軟系の動力学とその制御を明らかにするための基礎理論に関わる研究と，超柔軟系を応用した新たなシステムの提案とを同時に並行して行っていくことを考えている．

本稿においては，その前者として，超柔軟系の動力学を解明し，その特性を利用した制御を提案する，重力下における超柔軟系の動的安定化に関する研究について述べる．また，後者の超柔軟系の応用の一例としては，ひも状の超柔軟要素の上にLEDを貼り付け，超柔軟要素の回転により形成される３次元面形状と，LED の明滅パターンを同時に動的に制御することによる，新しい３次元ディスプレイの提案を行っている．

2007 年 04 月 10 日受理

* 東京大学大学院情報学環／生産技術研究所

2. 重力下における超柔軟系の動的安定化

2.1 劣駆動マニピュレータ

ここでは柔軟要素を一種のアームとして操る制御法の構築を行うために，柔軟要素の離散化モデルとしてn関節劣駆動マニピュレータを考える．このような，劣駆動関節マニピュレータの研究は現在盛んに行われている[2)-4)]．従来，非駆動関節を持つロボットは非駆動関節におけるトルク伝達がないことから，たかだか位置制御しか行えず，また重力下に対しては振子となり重力に耐えられないなど,その実用性が疑問視されていた.しかし，筆者らは２関節劣駆動マニピュレータにおいて根元への振動入力により人工的なポテンシャルを生成することにより，重力との合力によって鉛直方向以外への動的安定化が可能であることを示し，一種の力制御を実現している[5)]．そこで本研究ではこれを３関節以上に拡張することにより，この制御法がより多リンクでも実現可能であることを示す.

具体的には，３R劣駆動マニピュレータに対して平均化系を導出し，第１関節に周期入力を付加した際の挙動を平均化法により解析することで，重力と周期入力の合力による平衡点への動的安定化を行う方法を提案し，これをシミュレーションにより検証する．

2.2 重力下劣駆動マニピュレータの平均化解析[6)]

2.2.1 平均化系の導出

重力下平面シリアルリンク系を考える．この動力学式

は次式のように表される．

$$\mathbf{M}(\boldsymbol{\theta})\ddot{\boldsymbol{\theta}} + \mathbf{C}(\boldsymbol{\theta})\dot{\boldsymbol{\theta}}^{[2]} + \mathbf{P}(\boldsymbol{\theta}) = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{F}(\dot{\boldsymbol{\theta}}) \tag{1}$$

ここで，$\mathbf{M},\mathbf{C}(\boldsymbol{\theta})\dot{\boldsymbol{\theta}}^{[2]},\mathbf{P},\boldsymbol{\tau},\mathbf{F}(\dot{\boldsymbol{\theta}})$ は各々，慣性，遠心・コリオリ，ポテンシャル，入力トルク・摩擦に関する項を表す．

動力学方程式を駆動関節と非駆動関節に分割すると，

$$\begin{bmatrix}\mathbf{M}_{aa} & \mathbf{M}_{ua}^{\mathrm{T}}\\ \mathbf{M}_{ua} & \mathbf{M}_{uu}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\ddot{\boldsymbol{\theta}}_a\\ \ddot{\boldsymbol{\theta}}_u\end{pmatrix} + \begin{bmatrix}\mathbf{C}_{aa} & \mathbf{C}_{ua}^{\mathrm{T}}\\ \mathbf{C}_{ua} & \mathbf{C}_{uu}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\dot{\boldsymbol{\theta}}_a^{[2]}\\ \dot{\boldsymbol{\theta}}_u^{[2]}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\mathbf{P}_a\\ \mathbf{P}_u\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\tau\\ \mathbf{0}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\mathbf{F}_a\\ \mathbf{F}_u\end{pmatrix} \tag{2}$$

となる．これより以下の部分線形化２階非ホロノミック拘束式が得られる．

$$\begin{aligned}\ddot{\boldsymbol{\theta}}_a &= \ddot{\boldsymbol{\theta}}_a\\ \ddot{\boldsymbol{\theta}}_u &= \mathbf{M}_{\mathbf{uu}}^{-1}(\mathbf{F}_u - \mathbf{P}_u - \mathbf{C}_{uu}\dot{\boldsymbol{\theta}}_u^{[2]} - \mathbf{C}_{ua}\dot{\boldsymbol{\theta}}_a^{[2]} - \mathbf{M}_{ua}\ddot{\boldsymbol{\theta}}_a)\end{aligned} \tag{3}$$

これらから，平均化系を導出する．まず，上式について次式のL変換を行う．

$$\begin{pmatrix}\mathbf{x}_1\\ \mathbf{x}_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\boldsymbol{\theta}\\ \dot{\boldsymbol{\theta}} - \mathbf{g}_1(\dot{\boldsymbol{\theta}})\mathbf{u}\end{pmatrix}$$

ここで，$\mathbf{g}_1(\dot{\boldsymbol{\theta}})$は

$$\mathbf{g}_1(\dot{\boldsymbol{\theta}}) = \begin{pmatrix}\mathbf{I}\\ -\mathbf{M}_{\mathbf{uu}}^{-1}\mathbf{M}_{ua}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathbf{I}\\ \mathbf{g}_1'\end{pmatrix}$$

であるので，入力を$\mathbf{u} = \dot{\boldsymbol{\theta}}_u$とすると，

$$\mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix}\dot{\boldsymbol{\theta}}_a\\ \dot{\boldsymbol{\theta}}_u\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\mathbf{I}\\ \mathbf{g}_1'\end{pmatrix}\mathbf{u} = \begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ \dot{\boldsymbol{\theta}}_u - \mathbf{g}_1'\mathbf{u}\end{pmatrix}$$

となる．このL変換により次式の平均化における正準系が求められる．

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}}_1 &= \mathbf{x}_2 + \mathbf{g}_1(\mathbf{x}_1)\mathbf{u}\\ \dot{\mathbf{x}}_2 &= \mathbf{G}_0(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) + \mathbf{G}_1(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2)\mathbf{u} + \mathbf{G}_2(\mathbf{x}_1)\mathbf{u}^{[2]}\end{aligned}$$

ここで，

$$\mathbf{G}_0 = \begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ \mathbf{M}_{\mathbf{uu}}^{-1}(\mathbf{F}_{u0} - \mathbf{P}_u - \mathbf{C}_{u0}\mathbf{x}_2^{[2]})\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{G}_1 = \begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ \mathbf{M}_{\mathbf{uu}}^{-1}(\mathbf{F}_{u1} - \mathbf{C}_{u1}) - \dfrac{\partial \mathbf{g}_1'}{\partial \mathbf{x}_1}\mathbf{x}_2\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{G}_2 = \begin{pmatrix}\mathbf{0}\\ \mathbf{M}_{\mathbf{uu}}^{-1}(\mathbf{F}_{u0} - \mathbf{C}_{u2} - \mathbf{C}_{ua}) - \dfrac{\partial \mathbf{g}_1'}{\partial \mathbf{x}_1}\mathbf{g}_1\end{pmatrix}$$

である．ただし，上式の導出に当たっては，遠心・コリオリ項には$\dot{\boldsymbol{\theta}}$の２次項のみが含まれていることと，摩擦項については速度の２次項までが含まれると仮定して，

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_u(\dot{\boldsymbol{\theta}}_u) &= \mathbf{F}_u(\mathbf{x}_2 + \mathbf{g}_1'\mathbf{u})\\ &= \mathbf{F}_{u0}(\mathbf{x}_2) + \mathbf{F}_{u1}(\mathbf{x}_2)\mathbf{u} + \mathbf{F}_{u2}(\mathbf{x}_2)\mathbf{u}^{[2]}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{C}_{uu}(\dot{\boldsymbol{\theta}})\dot{\boldsymbol{\theta}}_u^{[2]} &= \mathbf{C}_{uu}(\mathbf{x}_1)(\mathbf{x}_2 + \mathbf{g}_1'\mathbf{u})^{[2]}\\ &= \mathbf{C}_{u0}(\mathbf{x}_1)\mathbf{x}_2^{[2]} + \mathbf{C}_{u1}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2)\mathbf{u} + \mathbf{C}_{u2}(\mathbf{x}_1)\mathbf{u}^{[2]}\end{aligned}$$

と項を分けた．ここで，入力 u が周期 T を持つ周期関数であるとき，系に対する平均化系は次のように求められる．

$$\begin{aligned}\dot{\bar{\mathbf{x}}}_1 &= \bar{\mathbf{x}}_2 + \mathbf{g}_1(\bar{\mathbf{x}}_1)\bar{\mathbf{u}}\\ \dot{\bar{\mathbf{x}}}_2 &= \mathbf{G}_0(\bar{\mathbf{x}}_1,\bar{\mathbf{x}}_2) + \mathbf{G}_1(\bar{\mathbf{x}}_1,\bar{\mathbf{x}}_2)\bar{\mathbf{u}} + \mathbf{G}_2(\bar{\mathbf{x}}_1)\bar{\mathbf{u}}^{[2]}\end{aligned}$$

ただし，$\bar{\mathbf{x}}_i$ は，$\mathbf{x}_i$ の平均化量を表し，

$$\bar{u} = \frac{1}{T}\int_0^T \mathbf{u}(t)dt, \qquad \sigma^{[2]} = \frac{1}{T}\int_0^T \mathbf{u}^{[2]}(t)dt$$

は，入力の平均および２次モーメントを表している．ここで，第１関節のみが駆動関節であるとき$\mathbf{u} = u = \dot{\theta}_1$となる．さらに，入力が周期的であるとき，$\bar{u} = 0$となり，以下の平均化系が求められる．

$$\begin{aligned}\ddot{\bar{\boldsymbol{\theta}}}_u &= \bar{\mathbf{M}}_{\mathbf{uu}}^{-1}(\mathbf{F}_{u0} - \bar{\mathbf{P}}_u - \bar{\mathbf{C}}_{u0}\,\dot{\bar{\boldsymbol{\theta}}}_u^{[2]}\,)\\ &\quad + \sigma^2\left(\bar{\mathbf{M}}_{\mathbf{uu}}^{-1}(\mathbf{F}_{u0} - \bar{\mathbf{C}}_{u2} - \bar{\mathbf{C}}_{ua}) - \frac{\partial \mathbf{g}_1'}{\partial \boldsymbol{\theta}}\mathbf{g}_1\right)\end{aligned} \tag{4}$$

なお，以下では簡単のため平均化量を表す $\bar{*}$ を省く．

2.2.2 平均化エネルギ

この系について，次の平均化エネルギが定義される．

$$E = E_k(\boldsymbol{\theta}_u,\dot{\boldsymbol{\theta}}_u) + E_p(\boldsymbol{\theta}_u) \tag{5}$$

ここで，E_k, E_p はそれぞれ運動エネルギ的項，ポテンシャル的項である．ただし，各エネルギは，

$$E_k = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{\theta}}_u^T\mathbf{M}_u\dot{\boldsymbol{\theta}}_u \tag{6}$$

$$E_p = \int \tilde{P}_u^T d\dot{\boldsymbol{\theta}}_u + \frac{1}{2}\sigma^2\tilde{\mathbf{c}}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}_u^{-1}\tilde{\mathbf{c}} \tag{7}$$

と求められ，E_p の第１項は重力によるポテンシャルエネルギ，第２項が第１関節への周期入力によるポテンシャルエネルギである．

2.3 重力下３Ｒ劣駆動マニピュレータの動的安定化

2.3.1 ３Ｒ劣駆動マニピュレータの平均化系

ここでは，前述した平均化系の一般式を３Ｒ劣駆動マ

ニピュレータに適用する．３Ｒ劣駆動マニピュレータの

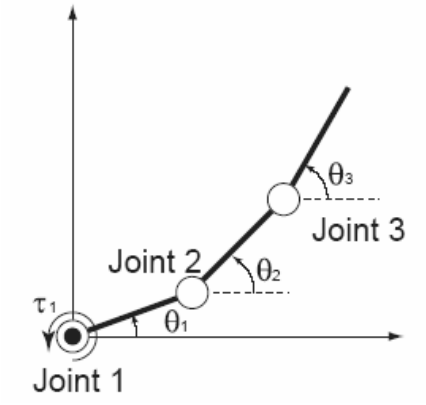


Fig. 1 3R underactuated manipulator

力学モデルをFig. 1に示す. 重力下３Ｒ劣駆動マニピュレータの動力学式は式(1)における $\mathbf{M},\mathbf{C}(\boldsymbol{\theta})\dot{\boldsymbol{\theta}}^{[2]},\mathbf{P},\boldsymbol{\tau},\mathbf{F}(\dot{\boldsymbol{\theta}})$ を $\boldsymbol{\theta}=(\theta_1,\theta_2,\theta_3)^T$，$\boldsymbol{\tau}=(\tau_1,0,0)^T$ として，以下のようにしたものである．

$$\mathbf{M}(\boldsymbol{\theta})=\begin{bmatrix} A_1 & B_{21}c_{21} & B_{31}c_{31} \\ B_{21}c_{21} & A_2 & B_{32}c_{32} \\ B_{31}c_{31} & B_{32}c_{32} & A_3 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C}(\boldsymbol{\theta})\dot{\boldsymbol{\theta}}^{[2]}=\begin{bmatrix} -B_{21}s_{21}\dot{\theta}_2^2-B_{31}s_{31}\dot{\theta}_3^2 \\ B_{21}s_{21}\dot{\theta}_1^2-B_{32}s_{32}\dot{\theta}_3^2 \\ -B_{31}s_{31}\dot{\theta}_1^2-B_{32}s_{32}\dot{\theta}_2^2 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{P}(\boldsymbol{\theta})=\begin{bmatrix} P_1c_1 \\ P_2c_2 \\ P_3c_3 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{F}(\dot{\boldsymbol{\theta}})=\begin{bmatrix} -\gamma_2(\dot{\theta}_1-\dot{\theta}_2) \\ -\gamma_2(\dot{\theta}_2-\dot{\theta}_1)-\gamma_3(\dot{\theta}_2-\dot{\theta}_3) \\ -\gamma_2(\dot{\theta}_3-\dot{\theta}_2) \end{bmatrix}$$

$$A_1=I_1+m_1l_{g1}^2+m_2{l_1}^2+m_3{l_1}^2$$
$$A_2=I_2+m_2l_{g2}^2+m_3l_2^2$$
$$A_3=I_3+m_3l_{g3}^2$$

$$B_{21}=m_2l_1l_{g2}+m_3l_1l_2$$
$$B_{31}=m_3l_1l_{g3}$$
$$B_{32}=m_3l_2l_{g3}$$

$$P_1=(m_1l_{g1}+m_2l_1+m_3l_1)g$$

$$P_2=(m_2l_{g2}+m_3l_2)g$$
$$P_3=m_3l_{g3}g$$

ここで，$m_i,I_i,l_i,l_{gi},\tau_i\,(i=1,2,3)$ はそれぞれ，リンクの質量，慣性モーメント，長さ，関節からリンクの重心位置までの距離，駆動関節第１関節への入力トルクであり，$c_{ij}=\cos(\theta_i-\theta_j),s_{ij}=\sin(\theta_i-\theta_j)$ である．

上式を式(4)に代入することにより，３Ｒ劣駆動マニピュレータに対する平均化系は次のように求まる．

$$\ddot{\boldsymbol{\theta}}_{\mathbf{u}}=\begin{pmatrix}\ddot{\theta}_2\\ \ddot{\theta}_3\end{pmatrix}=\mathbf{G_0}(\theta,\dot{\theta})+\mathbf{G_2}(\theta)\sigma^2 \tag{8}$$

$$\mathbf{G_0}=\mathbf{M_u^{-1}}\begin{bmatrix}-\gamma_2'\dot{\theta}_2-\gamma_3'(\dot{\theta}_2-\dot{\theta}_3)-\tilde{P}_2c_2+s_{32}\dot{\theta}_3^2\\ -\gamma_3'(\dot{\theta}_3-\dot{\theta}_2)-\tilde{P}_3c_3-s_{32}\dot{\theta}_2^2\end{bmatrix}$$
$$\mathbf{G_2}=\mathbf{M_u^{-1}}\begin{bmatrix}g_2(\theta_2,\theta_3)\\ g_3(\theta_2,\theta_3)\end{bmatrix}$$

ただし，

$$\mathbf{M_u}=\begin{bmatrix}\tilde{A}_2 & c_{32}\\ c_{32} & \tilde{A}_3\end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix}g_2(\theta_2,\theta_3)\\ g_3(\theta_2,\theta_3)\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}(s_{32}\zeta_3+\tilde{B}_{21}s_{21})\zeta_2\\ -(s_{32}\zeta_2-\tilde{B}_{31}s_{31})\zeta_3\end{bmatrix}$$
$$\boldsymbol{\zeta}=\begin{bmatrix}\zeta_2(\theta_2,\theta_3)\\ \zeta_3(\theta_2,\theta_3)\end{bmatrix}=\mathbf{M_u^{-1}}\bar{\mathbf{c}}$$
$$\bar{\mathbf{c}}=\begin{bmatrix}\tilde{B}_{21}c_{21}\\ \tilde{B}_{31}c_{31}\end{bmatrix}$$

であり，$\tilde{A}_i=A_i/B_{32},\tilde{B}_{i1}=\tilde{B}_{i1}/B_{32},\tilde{P}_i=P_i/B_{32},\gamma_i'=\gamma_i/B_{32}$ とする．この系についての平均化エネルギは

$$E=E_k(\boldsymbol{\theta}_{\mathbf{u}},\dot{\boldsymbol{\theta}}_{\mathbf{u}})+E_p(\boldsymbol{\theta}_{\mathbf{u}}) \tag{9}$$

$$E_k=\frac{1}{2}(\tilde{A}_2\dot{\theta}_2^2+2c_{32}\dot{\theta}_2\dot{\theta}_3+\tilde{A}_3\dot{\theta}_3^2)$$
$$E_p=\tilde{P}_2s_2+\tilde{P}_3s_3$$
$$+\frac{\sigma^2}{2\det\mathbf{M_u}}(\tilde{A}_2\tilde{B}_{31}^2c_{31}^2+\tilde{A}_3\tilde{B}_{21}^2c_{21}^2-2\tilde{B}_{21}\tilde{B}_{31}c_{21}c_{31}c_{32})$$

と求まる．

2.3.2　周期入力付加によるシミュレーション

ここでは，求めた部分線形化式をもとにシミュレーションを行う．シミュレーションにおける各パラメータの値を，Table 1に示す．これより，$\tilde{A}_2=3.36,\tilde{A}_3=0.888,$ $\tilde{B}_{21}=3.36,\tilde{B}_{31}=1.0,\tilde{P}_2=165,\tilde{P}_2=49$ となる．

Table 1 Parameters for Simulation

i	m_i	l_i	l_{gi}	I_i	γ_i
1	2.500	0.200	0.100	0.0243	-
2	2.310	0.200	0.100	0.0230	0.1
3	1.700	0.200	0.100	0.0132	0.4

第１関節に $\theta_1=0$ 周りの正弦波入力 $u=\dot{\theta}_1=\varepsilon\omega\sin\omega t$ を加え，システムの挙動を検証する．振幅を $\varepsilon=0.1$[rad],

角速度を $\omega = 32\pi$ [rad/s] としたときの平均化ポテンシャルエネルギを**Fig. 2**に示す．ここで，図中における赤線は重力平衡点を表している．

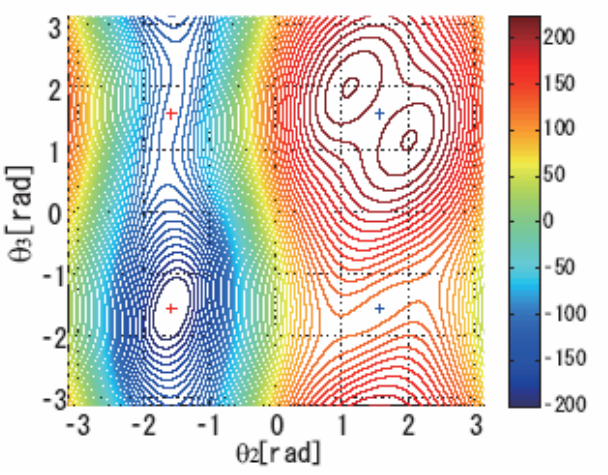


Fig. 2 Potential Energy $(\theta_1 = 0)$

第 1 関節に $\theta_1 = 0$ 周りの振動入力を加えるとき，周期入力による平衡点と重力による平衡点の方向が同方向となり，平衡点は移動しないが，**Fig. 2**を見てわかるとおり $(\theta_2, \theta_3) = (\pi/2, -\pi/2)$ 近傍にポテンシャル値が周辺より小さい吸引点が発生しているのがわかる．そこで，平衡点近傍の $(\theta_2, \theta_3) = (1.119, -1.772)$ に初期値をとり，シミュレーションを実行した．その結果を**Fig. 3** に示す．

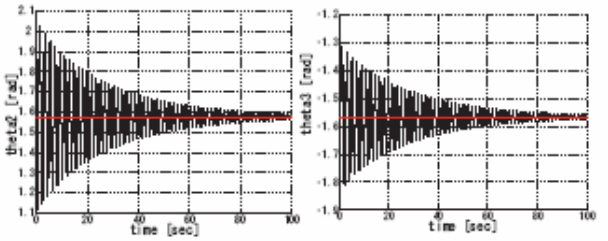


Fig. 3 Simulation Results $(\theta_1 = 0)$

平衡点近傍を初期位置とし，周期入力を加えると平衡点近傍を中心とした振動を始める．しかし，第 3 リンクがバランサーとなり動的安定状態を保ち，平衡点近傍に収束する．この際，収束点と平衡点にずれが見られるが，これはこのシステムが 1 次の平均化系に基づいて構築されており，ε のオーダーの誤差を持っているためである．

次に第 1 関節に $\theta_1 = \pi/6$ [rad]周りの正弦波入力 $u = \varepsilon\omega \sin\omega t$ を加えた．このとき，振幅を $\varepsilon = 0.1$ [rad]，角速度を $\omega = 32\pi$ [rad/s] としたときの平均化ポテンシャルエネルギを**Fig. 4** に示す．ここで，図中における赤線は重力平衡点を表している．

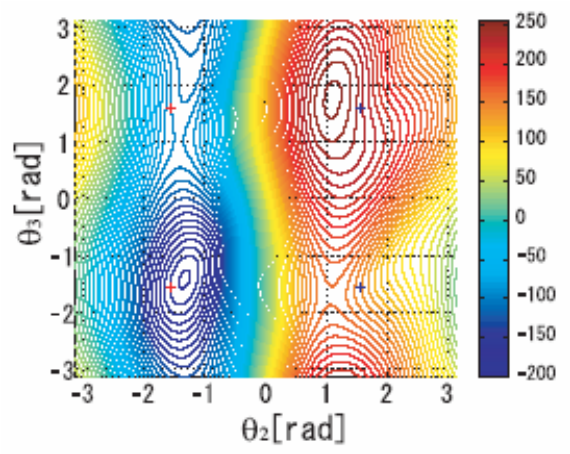


Fig. 4 Potential Energy $(\theta_1 = \pi/6)$

Fig. 4から，重力方向とは異なる平衡点が形成されていることがわかる．よって，新たに形成された安定平衡点 $(\theta_2, \theta_3) = (-1.332, -1.420)$ への動的安定化を行った．その結果を**Fig. 5** に示す．

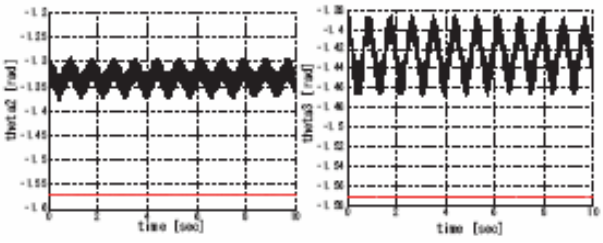


Fig. 5 Simulation Results $(\theta_1 = \pi/6)$

Fig. 5から，振動はしているものの，重力平衡点ではなく新たに形成された安定平衡点 $(-1.332, -1.420)$ 近傍に動的安定化できていることがわかる．

以上により重力下における 3 R 劣駆動マニピュレータにおいて，重力による平衡点以外への動的安定化が可能であると考えられる．ただし，ここでは始点を目標点のごく近傍とした場合について示したのみであるため，今後は吸引領域(attraction area)を広げることで始点及び終点を任意とする位置制御法の構築を行い，シミュレーションだけでなく実験で検証する．また，この手法はより多関節のマニピュレータにおいても有効であると考えられるため，この手法を多関節に拡張し検証することも今後の課題である．

3. 超柔軟 3 次元ディスプレイの提案

3.1 超柔軟 3 次元ディスプレイ

本研究では，弾性項を前提としない系である超柔軟要素(Hyper-Flexible Element:以下 HFE)[6] のうち，ひも状の HFE 上に発光体を取り付け，HFE の回転と発光素子の

明滅の制御することで，様々な３次元表現が可能な超柔軟３次元ディスプレイ(以下，3D-HFD) を提案している．ひものような弾性要素が支配的でなく，柔軟な系である HFE を用いることで，回転速度や回転軸の変化によって様々な３次元面を構成することが可能である．そのため，従来の平面型ディスプレイとは異なる新たな３次元表現が可能であると考えられる．

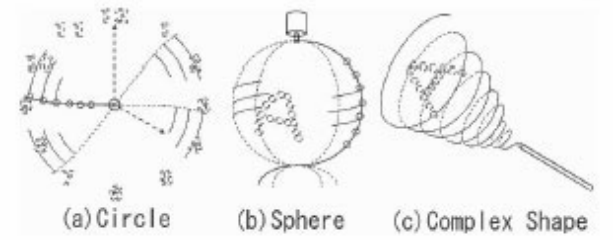


Fig. 6 3D Surface Patterns by 3D-HFD

また，剛体に発行素子を取り付け回転させることによって表示を行うディスプレイと違い，HFE を用いることによって **Fig. 6** のように３次元面を様々に変化させることが可能であり，加えて，形成される３次元面が本質的に透過性を有するという特徴を持つ．すなわち，３次元表示面を通してその内部の対象も同時に見えるため，内部対象と表示面との重ね合わせによる新たな表現方法を可能にすると考えられる．本稿では，3D-HFD の表示パターン設計のために，HFE の３次元シミュレーションを行い，それによる動力学挙動の解析を行う．

ひものような１次元 HFE のダイナミクスに関しては，望山らによる連続体を用いた研究[8),9)] などが行われている．連続体モデルによる解析は，厳密な HFE の挙動の解析を行えることなどの利点を持っている．しかし，実際の解析を計算機で行うことや，最終的に計測を行い制御を行うことは，離散的な方が実行しやすいなどの理由から，本稿では離散型のモデルについて考えることにする．

3.2 試作機の製作

本表示機では，装置を回転させるという動きに合わせて，装置に取り付けてある発光要素を明滅させることで残像現象を起こし表示を行っている．残像現象を用いたディスプレイには，

1) 平面ディスプレイでは表現しにくい表示が可能．
2) 見る方向によって画像を変化させることが可能．
3) 発光素子の数が少なくて良いので安価，

という利点があり，様々な研究[10)]が行われている．これらの多くは剛体に対して発光素子を取り付けるものであるが，前述のように発光素子を取り付ける材料として HFE を用いると，

1) １次元的な発光素子の配列から３次元面が可能．
2) 回転軸の方向や回転速度を変化させることで，様々に３次元面を変化させることが可能．
3) 本質的に透過性を持つ３次元面の形成が可能．
4) 比較的高い安全性を持つ，

という利点が生じる．一方，HFE を用いることによって，

1) 発光素子の取り付けや配線が困難．
2) HFE の制御が困難，

という問題が生じる．

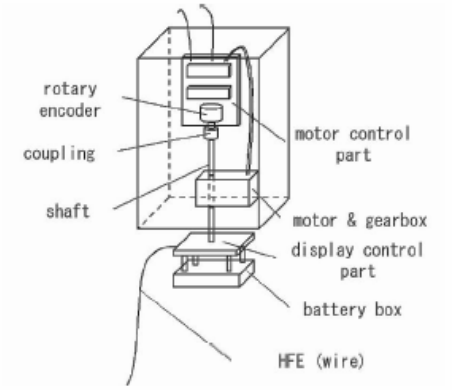


Fig. 7 Mechanism of 3D-HFD

これまでに著者らは，**Fig. 7** のような形でプロトタイプを考案し，実際にを製作することで，３次元ディスプレイとして機能させることが可能であるかの実験を行った．**Fig. 8** が実際に作成したプロトタイプである．この時，発光素子を取り付ける HFE として導線を用いることで配線に関する問題を考慮した．また，制御に関しては速度に対する HFE の挙動を実験的に測定することでパターン化し，そのパターンに則して発光素子の明滅を行うことで，様々な形状の表示を行うなどの工夫をした．



Fig. 8 Prototype of 3D-HFD

3.3 表示実験

Fig. 9, **Fig. 10** は，それぞれ違う回転数で 3D-HFD を駆動させた際の表示である．ここでの表示は，”A ”と”○ ”となるように LED を明滅させた．まず，**Fig. 9** に示す結果は，比較的高速回転の場合であり，HFE の形状は円盤状の平面的で，ディスプレイとして機能すること

確認した．次に，**Fig.10** に示す結果は，比較的低速回転の場合であり，図からも分かるように３次元的な曲面形状を形成し，様々な視点から表示を確認することができた．また，回転速度と表示の明滅のタイミングを合わせることにより，よりはっきりと表示が行えることも確認した．ただし，回転数が非常に低い状態では表示が困難であるなどの問題が生じた．



Fig.9 Sample of Display（ω = 271[rpm]）

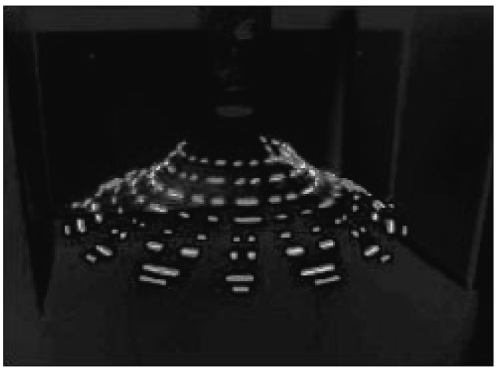


Fig.10 Sample of Display（ω = 91[rpm]）

実験から HFE による３次元面の構成が可能であることが確認できたが，さらに複雑な３次元形状の構成可能性について確認し，新たな３次元表現の可能性を考える必要性がある．今後においては，HFE を制御することによって生じる，様々な３次元面の構成についてシミュレーションを行い，それによる動力学挙動の解析を行う必要がある．

4. おわりに

本研究では，まず超柔軟系の動力学とその制御に関する基礎研究の一つとして，超柔軟系の離散モデルとして３Ｒ劣駆動マニピュレータに対して平均化系を導出し，第１関節に周期入力を付加した際の挙動を平均化解析することで，重力と周期入力の合力による傾斜平衡点への動的安定化を行い，シミュレーションによりその検証を行った．

また，超柔軟系の応用研究の一例として，超柔軟要素上に発光素子を取り付け，その回転と明滅を制御することにより，様々な３次元表現が可能な超柔軟３次元ディスプレイを提案した．まず，プロトタイプの製作を行い，実験を行うことでその有効性の確認を行った．今後においては，超柔軟３次元ディスプレイの表示パターン設計のために，超柔軟要素の３次元動力学モデルに基づくシミュレーションによる解析から，制御系設計や，画像計測によるより複雑な３次元面構成のためのフィードバック制御について検討を行っていく必要がある．

なお，本研究は文部科学省科学研究費(No.16760192)，および豊田理化学研究所研究嘱託制度の援助による研究の一部として行われた．ここに記し心より感謝する．

参照文献

1) 有隅，神徳，小森谷：キャスティングマニピュレーションに関する研究(第１報)，機論(C 編)，64-626，1998.
2) 中村 他：自由関節を持つ平面アームのカオス的挙動と非線形制御 -ドリフトを持つ非ホロノミック機械の制御-，日本ロボット学会誌，14-4，pp.602-611，1996.
3) 荒井：非駆動関節を有する３自由度マニピュレータの非ホロノミック拘束下における可制御性，日本ロボット学会誌，14-5，pp.751-758，1996.
4) 小林 他：二つの非駆動関節を持つ平面４自由度マニピュレータの可制御性，日本ロボット学会誌，17-6，pp.811-817，1999.
5) 鈴木：重力下自由関節マニピュレータの動的安定化とインピーダンス制御，第７回ロボティクスシンポジア，2002.
6) T. Suzuki, K. Shintani and H. Motiyama: Control methods of hyper-flexible manipulators using their dynamical features, SICE Annual Conference 2002, Osaka, 2002.
7) T. Suzuki, Y. Ebihara, T. Suzuki, Y. Ando, and M. Mizukawa: Casting and Winding Manipulation with Hyper-Flexible Manipulator, IROS’06, Beijing, 2006.
8) H. Mochiyama and T. Suzuki: Dynamics Modeling of a Hyper-Flexible Manipulator, SICE Annual Conference 2002, pp.1683-1688, Osaka, 2002.
9) 望山，鈴木：平面型超柔軟マニピュレータにおけるダイナミクスの幾何，第 20 回日本ロボット学会学術講演会，3E34(1)-(4)，大阪，2002.
10) 坂本 他：ダイオードを用いた回転型 3 次元ディスプレイシステムの提案，映像情報メディア学会誌，58-1，pp.131-134，2004.

確率的空間記憶に基づくロボットのための言語対話型インタフェースの実現

稲邑 哲也　園田 朋之*　岡田 慧*　稲葉 雅幸*

A stochastic space memory model for cooperative task achievement via human-robot interaction

Tetsunari INAMURA, Tomoyuki SONODA*, Kei OKADA*　and Masayuki INABA*

Design and acquisition method of environmental model are important issues for robots which act in the real world such as a daily life environment. Robots have to follow up changes of environment and re-construct the model because of the conditions in the real world environment would be changed constantly. Also the model for unobserved part would be needed and should be inferred when users instruct the robot using symbolic expressions. In this paper, we have focused on stochastic representation of environmental memory to realize smooth communication between humans and robots, and realtime memory management with ambiguities in the real world. We also show that the representation is effective to construct a cooperative task achievement system on intelligent robots.

1. はじめに

近年，ロボットは人間の日常生活空間の中に進出し，

人間と共に行動する機会が増えるにつれて多種多様な環境の中で人間の指示を理解することが求められるようになってきている．特に音声インタフェースの重要性は広く認知されており，音声言語によってロボットに指示を出し，組み立て作業や物の持ち運びタスク等を遂行させるためのヒューマンロボットインタラクションの研究例も多く発表されている[1) 2) 3) 4) 5)]．しかしながらこれらの手法では，ユーザの発話に含まれる曖昧性や，環境をセンシングした結果生じる不確実に対応することが困難であった．小林らは人間と音声言語コミュニケーション可能なロボットにおいて，未知の語彙に対応する動作を獲得させるための手法を提案している[6)]．しかしながら，新規状況として対応可能なのは新規動作のみであり，環境変動への対応は考慮されていなかった．

ウィノグラードの指摘[7)]のように，自然言語処理によるロボットのユーザインタフェースを構築する際には，世界の表象モデルの果たす役割は非常に大きく，システムは環境の情報を積極的に収集するのみならず，過去の状態を記憶・保持しておく能力や，目の届かない領域に関する環境情報を推定する機能を構築しておく必要がある．特に日常生活環境下ではロボットは目の前の状況のみからではなく，過去に経験した記憶の中にのみ存在している情報を考慮したり，全く見たことが無い未知の環境に対応して状況判断を行う必要がある．特に，ロボット研究においては，環境モデルを事前に与えることを前提としていない状況がほとんどであり，モデルを自分自身の経験からリアルタイムに構築し，利用可能な表現形式でマネージメントして行く必要がある．

一方で，我々はこれまでに確率的情報処理の枠組みを用いてロボットと人間との間の適応的な対話制御システムを構築してきており，実環境の不確実性およびユーザの指示に含まれる曖昧性を解消する対話を実現してきた[8)9)]．しかし，状況の変動や物体，ロボットの位置関係などの把握，時系列的情報・文脈の利用などが課題として残されていた．そこで本年度の研究として，空間的・時間的な記憶を管理するシステムを提案し，変動していく環境の状況を考慮した上で，適切な発話行為と行動計画を行いながらタスクを遂行していくシステムの実現を目指す．

2. 確率的空間記憶モデル

2.1 環境と物体の空間記憶モデル

人間機械協調系の研究では，ユーザの曖昧な指示に対応するために確率的な計算・推論モデルが従来から提案されてきている．例えば若松らは確率的計算により感情・状況をモデリングし，Human-Robot 間の対話を円滑にさせる試みをしている[10)]．田中ら[11)]，Stopp ら[12)]，は人間との対話に基づいてロボットが行動をプランするための確率的計算モデルを提案し，それを用いて「このコ

2006 年 04 月 05 日　受理
＊東京大学大学院情報理工学系研究科

ップをその右側に置いて」というような，環境の物理的配置に関する指示の解釈を実現している．しかしながら，「さっきの物をここに運んで」というような，時間的な文脈表現を理解することは一般的に難しかった．文脈を追う会話が可能なロボットも存在する[2)]が，ロボットの注視点の管理やタスク知識の構造化など，与えられた文脈内で動作することが前提とされている場合が多く，一般的な拡張が難しい側面があった．

そこで，Human-Robot 間のインタラクションにおいて，時系列的情報・空間的情報の双方を確率的に表現する手法の確立を目指す．環境を記述するモデル，すなわち記憶モデルには，現在目の前に広がっている視野内の視覚情報のみならず，物体の背後に隠れている領域や，過去に経験した状況なども記憶にとどめておく機能が求められる．また，このモデルは，ロボットの行動決定や，人間との対話を推進するための発話行為のプランなどを行う際に有効的に機能できるような設計基準を設ける必要がある．

そこで本研究では，記憶モデル内で扱うべき情報として，確率表現と３次元情報の組み合わせが重要であると考え，以下の３つの確率的記憶情報を導入する．

1. 存在確率：ロボットがある物体（人間やロボットを含む）を記憶モデルの中で，記憶オブジェクトとして保持しておくべき度合いを示す．同時に，記憶オブジェクトが参照された際に，その存在が行動計画に与える影響の強さを示す．
2. 物体の視覚属性に関する確信度：物体が持つ視覚属性に関してセンシングの不確かさを表現する確率．具体的には色情報，3 次元形状の種類，面積/ボリュームが該当する．物体のみでなく，対人行為のための人間やロボットも対象となる．
3. ３次元空間情報：実際に行動の対象とする際に行動計画に利用できる形状の物理的情報．上記視覚処理で得られた物体の 3 次元空間内での位置情報はここで管理される．またロボット自身の身体情報も含み，ロボットと物体の相対的な位置関係の情報も生成する．

物体，人間，視覚情報に関する存在確率と視覚属性に関する確率，３次元的な空間情報の例を図に示す．

2.2 視覚に基づく空間記憶モデルの獲得と更新

空間記憶モデルを構築するには，まず最初にロボットの目の前の状況を記憶に反映させる．ステレオカメラに入力された画像情報から，色情報を元に領域分割を行い，それぞれの領域ごとに，3 次元形状情報，３次元空間内での位置などの情報を取得する．記憶オブジェクトにはこれらの視覚特徴情報が付加された上で，空間記憶モデルに登録されて行く．

また実環境を対象とした画像処理では，左右の画像のマッチングミスによる距離情報の不確実性が生じやすいため，ステレオマッチング処理の内部段階で不確実性が生じた事を検出した場合には，処理結果に信頼性がないと判断し，物体の視覚プロパティの「確信度」を下げて

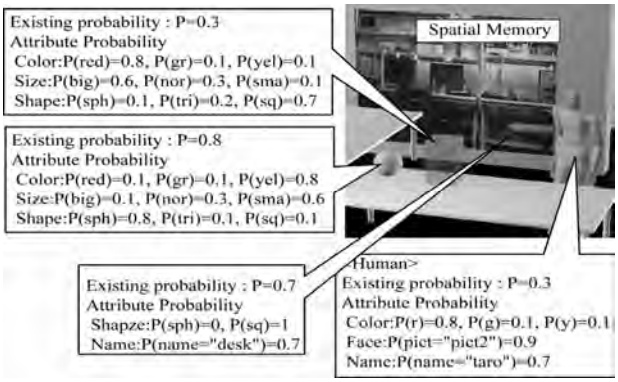


図 1. 確率的空間記憶モデルによる記述例

登録をすることとする．この機能により，対象物体を自然言語を用いて参照する際，その視覚特徴量の持つ不確実性を考慮した上で，物体探索を行う事が可能となり，ユーザとの協調的な発話戦略にも活用される．詳細については第 3 章にて述べる．

2.3 存在確率の更新

次に，時間の経過とともに環境の変動が起こりうることを考慮するために，生成された記憶オブジェクトの持つ存在確率値を操作する．記憶に文脈情報すなわち時間的経過に関する情報を持たせるため，時刻 t における記憶オブジェクト o_i の存在確率 $p_t(o_i)$ を次の式(1)に従って更新する．

$$p_{t+1}(o_i) = p_t(o_i)\{1-\omega+\alpha\sum_{j,j\neq i} p_t(o_j)R(o_i,o_j)\} \tag{1}$$

ただし ω は，記憶減衰係数（$0<\omega<1$），$R(o_j,o_j)$ は，記憶オブジェクト o_i と o_j の間の記憶想起係数（$0<R(o_j,o_j)<1$），α は正規化係数，をそれぞれ表す．

ここで，記憶想起係数 $R(o_j,o_j)$ は記憶オブジェクト o_i と o_j の関係性により定義され，一方の記憶オブジェクトが参照・更新された場合に，同時に他方の記憶オブジェクトも参照・更新される度合いを示すものである．定性的な側面を考えた場合，文脈内における相関係数のような役割を果たす．上式はロボットの記憶に対する存在の確信度を表し，忘却と想起・確認によって常に変動することを示している．これにより昔に見たものの確信度は薄れ，関係の深いものによって確信度を上げるような仕組みが実現可能となっている．

3. 協調的行動決定と対話制御への応用

3.1 タスクネットによるタスク遂行モデル

我々は従来までにユーザの曖昧な指示や環境のセンシングによる不確実性を考慮した上で，適切な発話戦略をとる手法を考案している [9]．その手法ではベイジアンネットを利用してユーザの曖昧な指示の理解を実現した．一般的に人間が用いる自然言語では省略語が非常に多いが,ロボットにあるタスクを実行させるような状況では，使用される語彙は人名，部屋，物体の名前，タスクの種類などに集約されやすい．そこで，それらのタスクに関係する概念の関係を，個別のタスクごとにネットワーク構造の知識表現としてあらかじめ記述するアプローチを取る．概念間の関係は完全に固定して記述することはできないため，各概念間を確率的に表現しベイジアンネットで記述する．これをタスクネットと呼ぶ．図 2 はタスクネットの一例である．タスクネットの最下端のノードにはカメラから得られた視覚情報やタスクの指示に用いられた語彙が入力され，タスクの種別やタスクの対象となる目的物体などが指示に含まれていない場合，上層部のノードに対する推論を行って不足情報を補う．表 1 に推論対象となるノードとそのノードの命題値の例を示す．

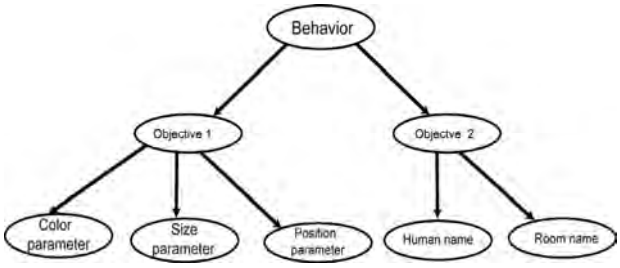


図2. タスク知識表現のためのベイジアンネットワーク

表 1. タスクネットのノードに割り当てられる変数

Object 1	None, can, bottle, box,,,
Object 2	Trash box, person, room,,,
Behavior	Carry, discard, tidy,,,

このベイジアンネットによるタスク表現により，ユーザが省略した概念を補間して遂行するべきタスクの種別や，そのタスクの遂行のために必要な情報を推測することが可能となる．また，従来研究の発話制御アルゴリズムで用いたベイジアンネットをここでも用いることにより，不足情報がある場合には質問を投げかけることで情報収集をするなど，タスクの知識を前提とした発話制御を実現できる．

この対話システムがもつ欠点の一つとして，実世界での物体の位置などの情報を有効に用いることができず，「目の前の情報」を用いるだけだった．そこで，前述した確率的な空間記憶モデルと統合することで，物体の空間内での分布状況，および時系列的な文脈を考慮することが可能となる．

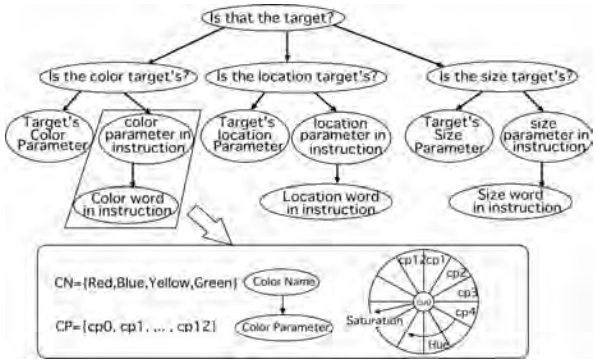


図3. 対象物指定のためのベイジアンネットワーク

3.2 ベイジアンネットによる発話制御

タスクネットにおいて不足情報が発生した場合に質問等の発話を行うことを述べたが，本節ではその具体的な手法について述べる．日常生活環境におけるタスクとして，最も頻繁に行われる行為が，物体の参照と同定である．図 3 は物体の参照行為に使用されるネットワークである．ネットワークを構成するノードは，注目している物体およびその視覚特徴量を意味している．視覚特徴量を表現するノードには，赤，青等の色の名前，大きい，小さい等のサイズの表現などの命題値が対応している．注目候補を表現するノードには,「注目している物体が参照するべき物体であるかどうか」という命題の値が対応する．他にも,「注目している物体の視覚特徴量は参照に用いられた表現と適合しているかどうか」という命題も存在し，推論を行う場合には，前者の注目候補を表現するノードに対する推論が行われ，その値は「物体特定の確信度」と呼ばれる．この値が高ければ，言語によって参照された物体と，現在カメラが注視している物体が同一のものであると判断する．

次に，物体の参照・同定の達成度を評価するパラメータとして,対象の局在性を導入する.対象の局在性とは，注目している対象が他の対象と混同される事なく存在している，すなわち局在している事を言う．この局在性を定式化する際に，この「対象同定の確信度」を用いる．n 個の対象に対してそれぞれの同定確信度を CF_i とする．局在性が成立するためには，同定確信度が高い対象が唯一存在する必要がある．この判断基準を

$$L \equiv \frac{\max(CF)}{\mathrm{sec}ond(CF)} \geq 1.5 \qquad (2)$$

とする．ここで $\max(CF)$ は存在する対象内で最大の同定確信度. $\mathrm{sec}ond(CF)$ は 2 番目に大きい同定確信度の値とする．つまり，最大の同定確信度が，次点の確信度の 1.5 倍以上あれば，それが突出して高い同定確信度を持っていると判断する事にする．式(2)の L を，参照物同定タスクの達成度と呼ぶ事にする．この L が高い値になる

ように発話を計画することで，適切な発話を行う事が可能となる．

図 4 に,環境の観測モジュール,発話制御モジュール,行動決定モジュールの統合モデルを示す．このように，タスクネットによる，タスクに必要な概念間の関係性記述，対象物体の参照・同定確信度の導入によって，協調的にタスクを遂行する事が可能となる．

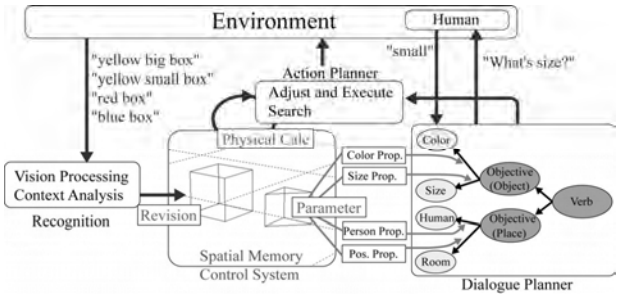


図4．環境記憶，発話制御，行動決定モジュールの統合

4. 確率的記憶モデルに基づく協調的タスク遂行実験

以上で述べた記憶システムと行動計画システムを利用し，ヒューマノイドロボットがユーザとのインタラクションを介してタスクを実行する実験について述べる．

4.1 記憶による文脈の把握と行動制御実験

この実験では，人間がロボットにある物体を運んでくるタスクを指示する状況を取り扱う．ロボットは部屋の中を動き回るので，部屋の中のどの位置のどの物体が，ユーザの支持した物体であるのか，ということを判断する必要が生じる．

仮想環境における実験の流れを 図 5 および図 6 に示す．図 6 左側にある，数字付きの大きな映像は確率的空間記憶モデルの状態を示している．右側の 4 分割されている映像は，実際の世界の状況，およびロボットが取得しているカメラ映像をそれぞれ意味している．

実験の流れは以下の通りである．まずロボットがシーン 1 においてサイドテーブルの上に視線を向け，黄色い物体一つを発見して記憶モデルに登録した.(実際には二つの物体があるが，ロボットの視野から外れてしまい，一つのみが認識された）次にシーン 2 でユーザの目の前まで移動したロボットは,「黄色い箱を持って来て」という依頼を受けた．ロボットは空間記憶モデルを参照し，通過した箇所に戻った（シーン 3)．しかしここで当初は発見していなかった二つ目の「黄色い箱」の存在に気がつき，記憶モデルに登録すると共に，タスク遂行のためのユーザへの質問生成を行い「大きい方ですか？」という質問を通じて，適切な物体を選択し運ぶ行動を実現した．

図 5 右部の円柱で表されるものは，確率的記憶の推移

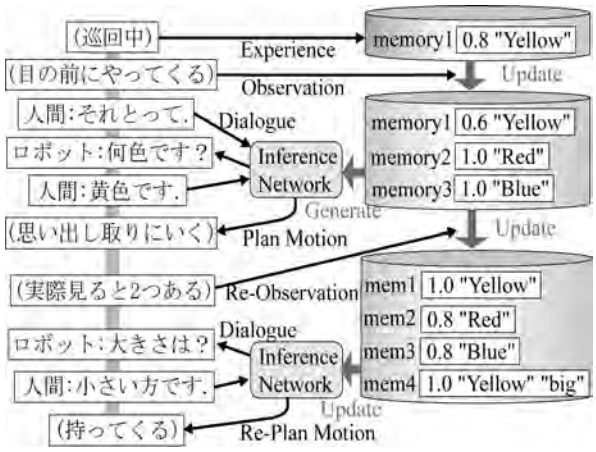


図5．確率的記憶モデルを用いた対話制御の流れ

の状況である．時間と共にロボットが発見した物体に関する情報は記憶に蓄積され，基本的には時間の経過とともに物体の存在確率が減少していく．ロボットの視野に物体が入り，記憶と同じ場所に存在することが確認されれば存在確率は 1.0 に更新される．また，視覚情報として観測されなかったとしても，その物体の事を参照するような発話をユーザが行った場合，その物体の存在確率は上昇する．

4.2 日常生活の定常的な状況の表現と利用

次に，単に言語的な表現から対象物を特定するだけでなく，日常生活における物体の役割や意味を記憶させる実験例について述べる．ここでは缶とペットボトルを分別して専用のゴミ箱に捨てるタスクについて考え，目の前にある二つの物体（ゴミ箱）について，缶用のゴミ箱とペットボトル用のゴミ箱を判断するために，図Xのようなネットワークを用いる．ロボットは画像情報から得られた物体の色の RGB 値を離散化した上で，ネットワークの Red，Blue，Green ノードに入力し，さらに物体の位置および大きさの情報も Position，Size ノードに入力する．色情報は色のシンボルに変換され，最終的に Trash Box Type ノードを対象とした推論を行うことで，缶用のゴミ箱かペットボトル用のゴミ箱かという判断を下す．

図 7 は，ペットボトルと缶のゴミを分別して廃棄するという状況における実験結果を示したものである．ここでは赤い缶を捨てる行動を取ろうとしており，缶用のゴミ箱（黄色）をさがすことになる．始め，ロボットは確率的空間モデルを参照し，缶用のゴミ箱がロボットの左手にある情報を入手した．シーン(1)において，ロボットは左手に視野を向け，一つの物体を発見する．次に，図 8 のベイジアンネットを用いてこのゴミ箱が缶用ではなく,ペットボトル用のゴミ箱であると判断した.そこで，缶用のゴミ箱を探すため，確率的空間モデルを参照し，

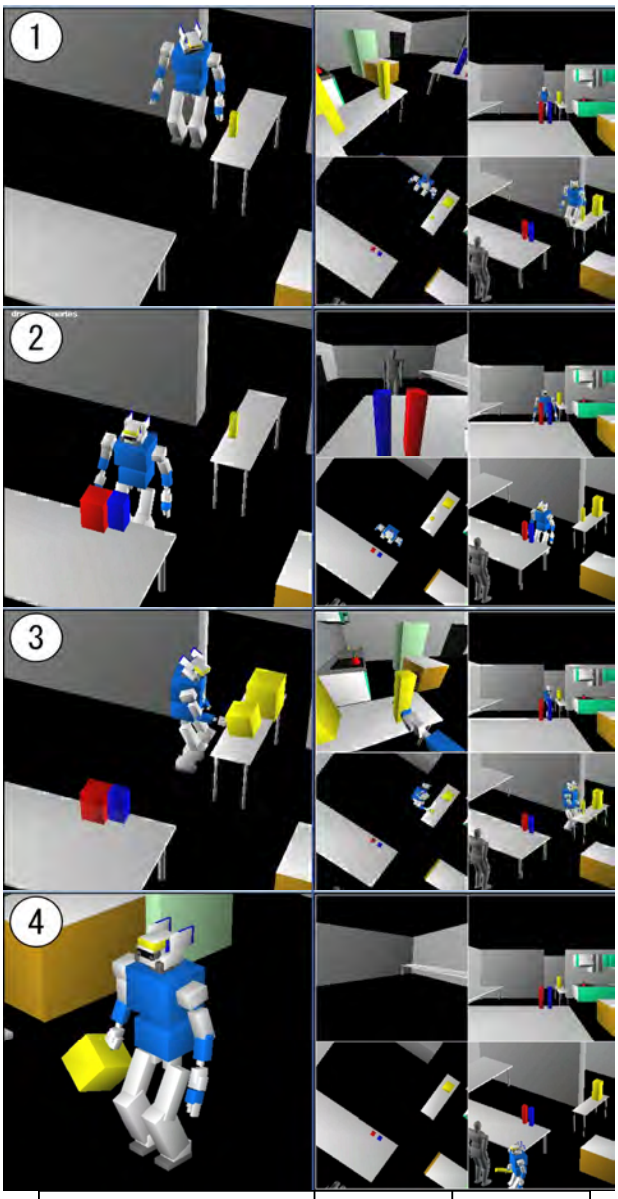


図6. 確率的記憶モデルを用いた対話行動実験

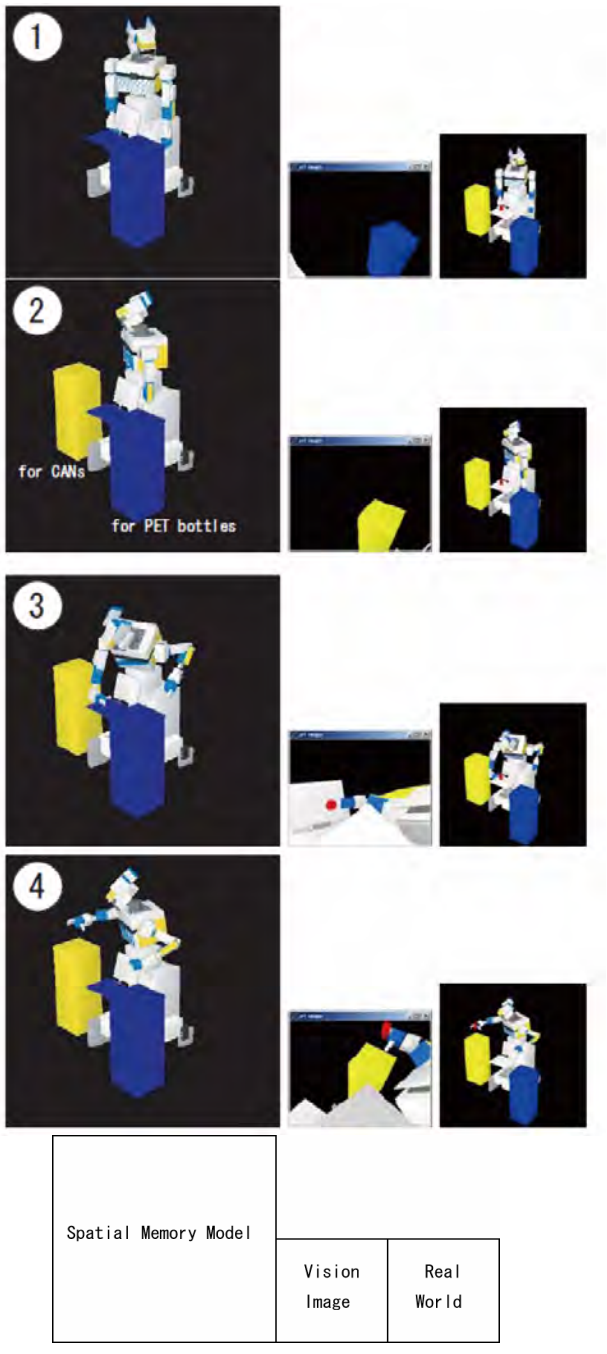


図7. 確率的記憶モデルを用いた対話行動実験

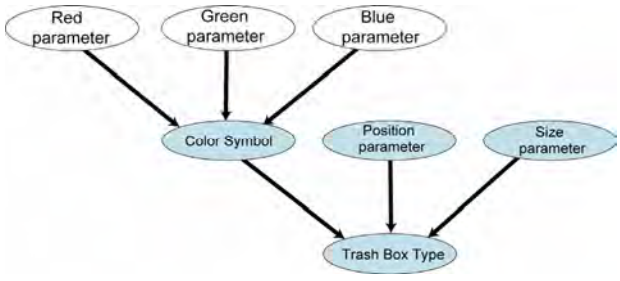


図8. ゴミ箱の種別認識用ネットワーク

まだ物体の存在確率が低い領域が右手方向であることを利用し，視野を右手に移した．そこで新たな物体を一つ発見し，空間記憶モデルに登録しつつ，ペットボトル用のゴミ箱であると認識した．最終的にこの黄色いゴミ箱に缶を捨てる行動を実現した．

5. おわりに

本稿では常に変わり続ける環境の中でロボットが状況と文脈を考慮して対話に基づいて人間の指示を理解することを目的とし，ロボットが持つべき内部表現の仕組みとこれらを確率的に管理する手法を提案した．この仕組みを用いて，ロボットが常に変化する環境の中で物体の存在を確率的にとらえることで時間的な軸に沿った情報の扱いを可能にし，自身の経験とその場の状況に基づいた推論が実現可能になった．

この枠組みは，多岐に渡った状況に応用可能である．例えば，今回の物体とロボットの関係だけでなく，人間を観察するロボットの認識モジュールとしても活用可能である．特に，指さし動作をしながら物体を指示し，その物体を判別して把持を行うような状況にはこの記憶モデルが有効となる．例えば第 4 章の実験で，ゴミ箱の位置を探索する例について述べたが，ユーザがそばにいる場合，指さし動作によって捨てるべきゴミの物体を指し示すジェスチャを理解すると効率的に状況判断できる．しかし，指さしの方向をビジョンで精度良く認識するのは難しく，不確実性を考慮して 3 次元空間内の方向や対象物体の探索を行う必要がある．この際に確率的な表現方法を用いる手法[13]も考案しており，容易に本手法と統合を行うことが可能である．

このように，空間記憶モデルは，人間とロボットが日常生活空間において共存し，フレンドリなユーザインタフェースを提供するために必要不可欠な要素技術となる．今後は発話戦略の決定や行動決定モジュールに対して，より効果的な機能を提供するための確率的表現・推論の手法について応用研究を進めて行く予定である．

謝辞 本研究は，東京大学大学院情報理工学系研究科稲葉雅幸教授および岡田慧講師のご協力のもとに行った．

引用文献

1) Y. K. Hwang, P. C. Chen, and P. A. Watterberg, Interactive Task Planning through Natural Language. In Proceedings of the 1996 IEEE International Conference on Robotics & Automation, pages 24--29, Apr 1996.

2) R. Bischoff and V. Graefe. Hermes - an intelligent humanoid robot, designed and tested for dependability. Experimental Robotics VIII, B. Siciliano and P. Dario (eds), springer tracts in advanced robotics 5, Springer, pages 64--74, 2003.

3) Z. Mohd Hanafiah, C. Yamazaki, A. Nakamura, and Y. Kuno. "Human-robot speech interface understanding inexplicit utterances using vision". In CHI '04 extended abstracts on Human factors in computing systems, pages 1321--1324, 2004.

4) A. Knoll, B. Hildebrandt, and J. Zhang. Instructing Cooperating Assembly Robots through Situated Dialogues in Natural Language. In Proceedings of the 1997 IEEE Int'l Conf. on Robotics & Automation, pages 888--894, 1997.

5) J. Ido, Y. Matsumoto, T. Ogasawara, and R. Nisimura. "Humanoid with interaction ability using vision and speech information". In IEEE/RSJ Int'l Conf. on Intelligent Robots and Systems, 2006.

6) S. Fujie, K. Fukushima, and T. Kobayashi. "A conversation robot with back-channel feedback function based on linguistic and nonlinguistic information". In Proc. Intl. Conf. on Autonomous Robots and Agents, pp. 379--384, 2004.

7) Terry Winograd and Fernando Flores. Understanding Computers and Cognition : A New Foundation for Design. Addison-Wesley, 1987.

8) T. Inamura, M. Inaba, and H. Inoue. Dialogue control for task achievement based on evaluation of situational vagueness and stochastic representation of experiences. In In the Proc. of Int'l Conf. on Intelligent Robots and Systems, pages 2861--2866, 2004.

9) T. Inamura, M. Inaba, and H. Inoue. "Pexis : Probabilistic experience representation based adaptive interaction system for personal robots," Systems and Computers in Japan, 35(6):98--109, 2004.

10) Y. Wakamatsu, T. Kondo, and K. Ito. "A proposal of communication design for continual human-agent interaction using natural utterances," In SICE Annual Conference, pages 2315--2319, 2003.

11) Y. Shinyama, T. Tokunaga, and H. Tanaka. "kairai" - software robots understanding natural language. In Proc. of 3rd International Workshop on Human Computer Conversation, pages 158--163, 2000.

12) E.Stopp, K. Peter Gapp, G. Herzog, T. Laengle, and T. C. Lueth. "Utilizaing Spatial Relations for Natural Language Access to an Autonomous Mobile Robot," In The 18th German Annual Conference on Artificial Intelligence, pp. 39--50, 1994.

13) 大久保, 岡田, 稲邑, 稲葉. ロボットの日常生活支援行動のオンサイト教示のための指差しジェスチャー認識. In 電子情報通信学会技術研究報告 信学技報, volume 105, pp. 11--16, 2005. PRMU2005-65.

CRS の拘束方法による人体有限要素モデルの衝撃応答

水 野 幸 治

Analysis of Child Occupant Using CRS in Crashes by 3-Year-Old Child Finite Element Model

Koji Mizuno

To investigate injuries to various body regions of a child in detail, a child finite element (FE) model has been developed. In the present study, the pelvis with child anatomical structure was developed and included in the model. This child FE model was applied to various CRS types such as 5-point harness, impact shield and safety vest. The results were compared to those from Hybrid III FE model. It was shown that the child FE model is useful to examine the behavior and deformation of a child in impacts, which may be difficult to predict by using the Hybrid III. A misuse of CRS was also analyzed, and it was found that the chest acceleration has a relation with ride down efficiency.

1. はじめに

チャイルドシート（Child Restraint System; 以下 CRS）には様々な子供の拘束方法があり，衝撃実験から CRS の種類によってダミーの挙動が異なり，ダミー腹部への圧迫荷重とその分布が変わることが報告されている[(1)]．現在，3 歳児の CRS の安全性評価試験では，Hybrid III, TNO P3, Q3 等のダミーが用いられている．しかし，ダミーは人体と形状，構造や力学的特性が異なる部分があるため，CRS の拘束方法に起因する人体の挙動の違いや圧迫による傷害を詳細に検討する際に，人体とは差異が発生する可能性がある．

著者らはこれまで CRS 使用時の子供の詳細な傷害の解析を目的として，人体有限要素(FE)モデル THUMS（Total HUman Model for Safety）成人男性 AM50 に対してスケーリングを実施し，3 歳児人体 FE モデルの開発をおこなってきた[(2)]．今回このモデルに，拘束するうえで基点となる骨盤に対して，子供の解剖学的構造を考慮したモデルを組み込んだ．この人体 FE モデルと Hybrid III FE モデルを用いて，5 点式，インパクトシールド，着衣型の三種類の異なる拘束方法を持つ CRS について，衝撃時の乗員挙動，傷害値の比較をおこなった．

実際の CRS の使用では多くの場合，CRS をシートに取り付ける際に取り付けるシートベルトのゆるみ（スラック）など CRS のミスユース（誤使用）が見受けられる．このシートベルトスラックが応答に及ぼす影響についても検討した．

2007 年 03 月 31 日　受理

2. 骨盤モデルの作成

2.1. 小児の骨盤の解剖学的特徴

腰部はラップベルトから力が加わり，拘束をおこなううえで人体の中心となるため，人体のモデル化をおこなう際に基本となる重要な人体部位である．子供の骨盤は成長過程にあるため，解剖学的構造が成人とは大きく異なる（図 1）．子供の骨盤は浅く，腸骨，坐骨，恥骨が Y 軟骨によって結合されている．また，成人に比較してラップベルトのアンカーとなる上前腸骨棘が未発達である．側面衝突時において成人では骨盤骨折の発生頻度が高いが，7,8 歳までは骨盤骨折はほとんど発生しない[(3)]．しかし，この要因は明確には示されていない．本研究では，これらの解剖学的構造を考慮して 3 歳児の骨盤モデルを作成した．さらに，モデル化手法の検討のため，このモデルと成人からの形状スケーリングのみから作成した骨盤モデルについて衝撃応答を比較した．

2.2. モデルの作成

骨盤形状は 5 歳児の骨格標本をもとに作成した．図 2 に成人から単純なスケーリングにより作成したモデルと，今回作成したモデルを示す．作成した骨盤モデルでは，Y 軟骨が存在することや上前腸骨棘が未発達であるという子供の解剖学的特長や形状が表現されている．モデルでは皮質骨をシェル要素で，その内部の海綿骨をソリッド要素で作成した．皮質骨，海綿骨における材料特性は，子供と成人の骨の材料定数を比較した実験結果に基づき推定した[(2)]．モデルに用いた各部位の材料特性を表 1 に示す．

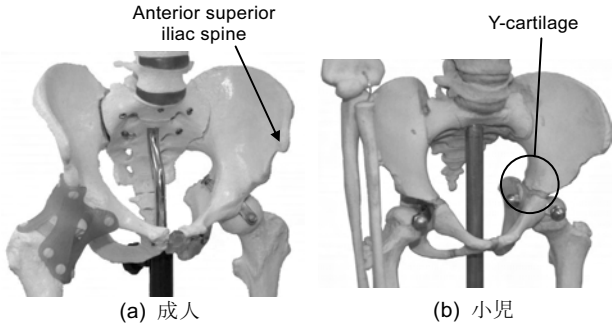


図1　骨盤の解剖学的構造

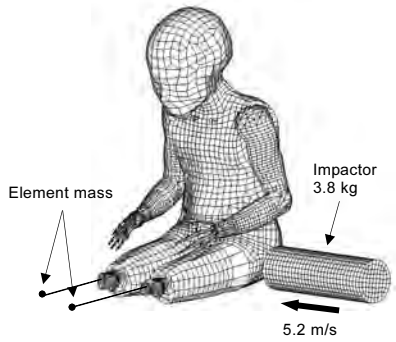


図3　側方衝撃のシミュレーション条件

2.3. 腰部モデルの検証

2.3.1. 解析条件　　成人の骨盤から寸法をスケーリングすることで作成したモデル（Model A），子供の形状を表現したモデル（Model B），Y 軟骨を有し子供の形状と解剖学的構造を表現したモデル（Model C）の三種類の骨盤モデルについて衝撃応答を比較した．骨の材料定数はいずれのモデルも表 1 に示す値を使用した．ここでは Q3 ダミーの校正試験にしたがい，人体 FE モデルに対する腰部側方衝撃シミュレーションを実施した（図 3）．インパクタ（3.8 kg）をその中心軸が大腿骨大転子に一致するように，初速度 5.2 m/s で打撃した．計算時間を考慮し，下腿部と足部は質量のみ付加した．インパクタの荷重および骨盤に発生する応力を Model A，B，C で比較した．

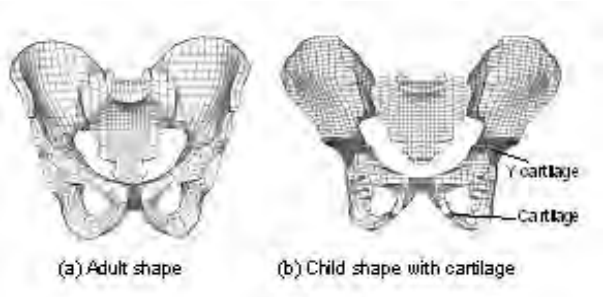


図2　骨盤モデル；(a) 成人からのスケーリング　(b) 子供の解剖学的特徴を有するモデル

表1　骨盤の材料定数

部位	構成式モデル	密度 (kg/m^3)	弾性係数 (MPa)	ポアソン比
皮質骨	PIECEWISE_LINEAR_PLASTICITY	2000	8100	0.30
海綿骨	ELASTIC	1000	70	0.49
Y 軟骨	PIECEWISE_LINEAR_PLASTICITY	1000	23	0.40
恥骨	ELASTIC	1000	71	0.30

2.3.2. 結　果　　三つの骨盤モデルについてインパクタ荷重の時刻歴を図 4 に示す．インパクタに働く荷重は，三つの骨盤モデルともほぼコリドー内に入るものとなっている．Model A，B では荷重にあまり差違はない．

骨の応力分布を図 5 に示す．Model A，B では坐骨に高い応力が発生しているが，子供の形状を再現した Model B では坐骨と恥骨が未発達で断面積が小さいため，これらの部位にさらに広範囲に高い応力が発生している．これに対して軟骨まで考慮した Model C では，インパクタに働く荷重はやや減少したのみだが，骨盤に働く応力は非常に低い値となった．この低い応力は，Y 軟骨によって腸骨と坐骨間の相対変位が許容されたためであると考えられる．すなわち，子供の骨盤は，一般に言われているような破断ひずみが大きいという子供の骨の特性に加えて，軟骨の存在によって骨折が発生しにくいことがわかる．このことは，実際の事故において子供の骨盤骨折の発生がまれであるという知見と一致している．

以上の結果から，子供のモデルの作成にあたっては，衝撃力については大人から寸法をスケーリングしたモデルでも近似が可能であるが，子供の骨の応力分布や損傷を詳細に検討する際には，寸法や材料定数のみでなく子供の解剖学的特長まで考慮したモデル化をおこなう必要があることがわかる．

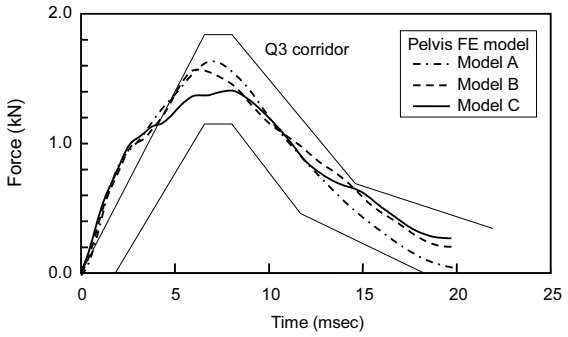


図4　側方衝撃時の骨盤応答

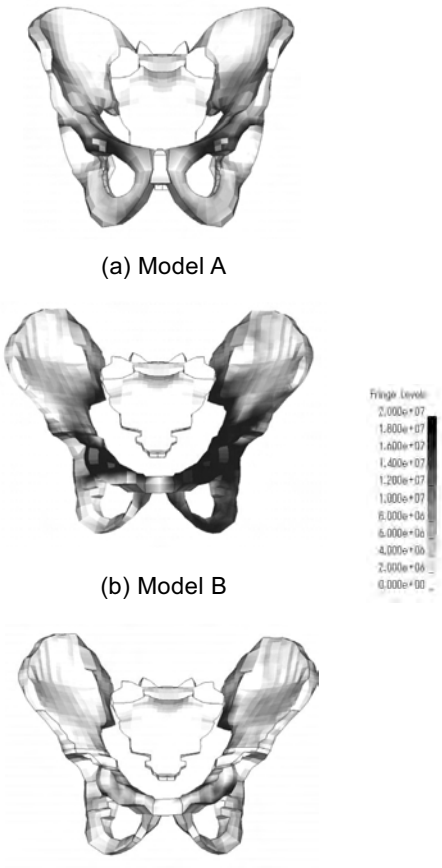


図5　側方衝撃時のMises応力分布

3. CRS の種類と乗員応答

3.1. 方　法

人体 FE モデルと衝突ダミーFE モデルを用いて，5 点式ハーネス，インパクトシールド，着衣型の三種類の CRS について，欧州安全基準（ECE R44）によるスレッド試験を模擬した解析を実施した（図 6）．ECE R44 で規定されている試験条件に合わせて，速度差 50 km/h，最大 25G の衝撃加速度を与えた．ただし，ダミーは ECE R44 に規定されている TNO P3 ではなく，より生体忠実性が高く，計測項目の多い Hybrid III を用いた．

最初に Hybrid III による CRS スレッド試験をおこない，これと同条件で FTSS 社製 Hybrid III FE モデルを用いてシミュレーションを実施し，作成した CRS FE モデルの検証をおこなった．次に人体 FE モデルを用いて CRS スレッド試験シミュレーションを実施し，三種類の CRS について Hybrid III と人体 FE モデルの挙動や傷害値を比較した．Hybrid III FE モデルで検討することにより，Hybrid III の内部構造の挙動の把握が可能となり，詳細に Hybrid III と人体 FE モデルの差を検討することができる．

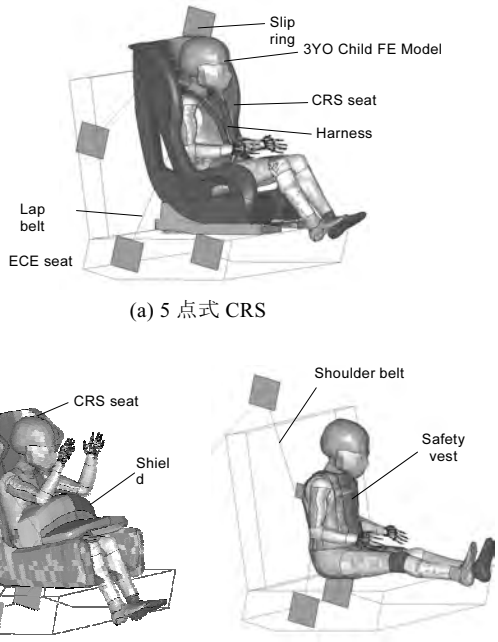
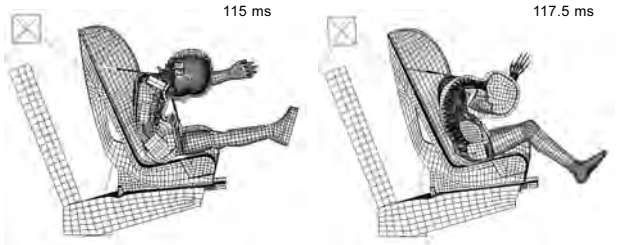


図6　3種類のCRSモデル

3.2. 乗員挙動

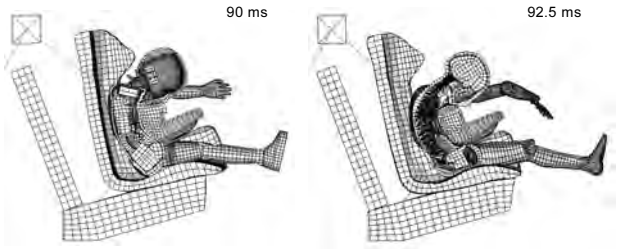
3.2.1. 5 点式ハーネス CRS　5 点式ハーネス CRS では，ハーネスによって胸部と腰部を支えて体幹を拘束する．図 7 に挙動を示す．Hybrid III と人体 FE モデルはともに頭部の慣性力によって頚部が大きく屈曲し，顎が胸骨に接触した．Hybrid III では胸椎が剛体構造になっているため胸椎は変形せず，頚椎と腰椎のみで屈曲したのに対し，人体 FE モデルでは脊椎が柔軟であるため脊椎全体で屈曲し，Hybrid III に比べ頭部が下方に変位した．

3.2.2. インパクトシールド CRS　本解析で用いたインパクトシールド CRS はハーネスを持たず，シールドのみによって胸部を支える（図 8）．Hybrid III では，シールドによって胸部に大きな荷重を受けているものの，5 点式ハーネス CRS と同様に胸椎では屈曲せず，頚椎と腰椎のみで屈曲し，シールドまわりに上方向に回転する挙動を示した．一方，人体 FE モデルでは体幹がシールドにそって柔軟に変形し，胸椎を中心に脊椎全体で屈曲した．この時，頭部，腰部，四肢の慣性力を胸部のシールドで支えるため，胸部に大きな荷重が加わり胸郭が大きく変形した．また，シールドに顎が接触することにより頚部の過度の屈曲は防止された．



(a) Hybrid III FE model (b) Child FE model

図7 5点式CRSのHybrid IIIと人体FEモデルの挙動



(a) Hybrid III FE model (b) Child FE model

図8 インパクトシールドCRSのHybrid IIIと人体FEモデルの挙動

3.2.3. 着衣型 CRS 着衣型 CRS は，着衣，およびそれに縫合されている肩，胸，腰，および股間を通るストラップによって体に加わる慣性力を支える．さらに，座席シートベルトが着衣背側と背部ストラップの間を通り，座席との拘束をおこなう．本研究では，着衣型 CRS FE モデルを構成するストラップとジャケットを膜要素で作成した（図 9）．ストラップの材料特性は，引張試験から応力-ひずみ曲線を求め，弾塑性体としてモデル化した．実際の着衣型 CRS では，その使用状況から，座席シートベルトは初期引張力が加わった状態ではなく，むしろ緩い状態にあると考えられる．そこで実験において乗員を搭載する際の座席シートベルトとハーネス張力は，この着座状態を模擬するため，ECE R44 に規定されている初期引張値（それぞれ 50 N, 250 N）ではなく，これよりも低い値（2 N）とし，シミュレーションもこの状態を模擬した．

図 10 に Hybrid III と人体 FE モデルの挙動を示す．着衣型 CRS では座席シートベルトによる拘束部位は着衣背部のストラップであり，骨盤は直接，座席に対して拘束されていない．その結果，人体 FE モデルおよび Hybrid III では，ともに腰部が大きく前方に移動した．胸椎が屈曲しない Hybrid III よりも，脊椎全体が柔軟に屈曲する人体 FE モデルの方が腰部の前方移動量が大きくなった．

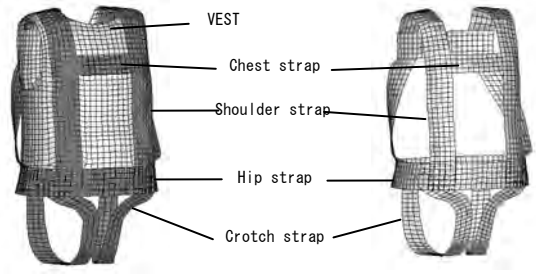
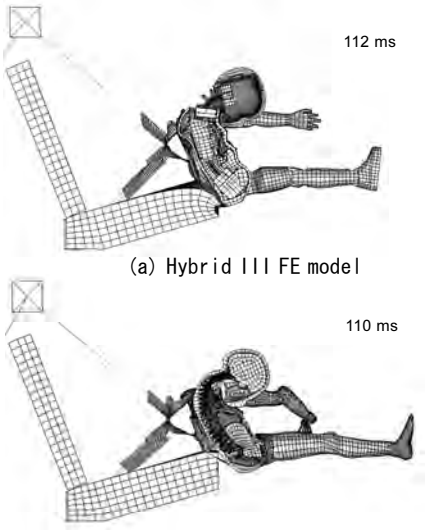


図9 着衣型CRSモデル



(a) Hybrid III FE model

(b) Child FE model

図10 着衣型CRSのHybrid IIIと人体FEモデルの挙動

Hybrid III も人体 FE モデルも腰部の前方移動にしたがって，座席シートベルトが着衣型 CRS 背部のストラップの上方にすべり，体幹に対して着衣全体が持ち上げられた．この際に Hybrid III では CRS の襟，及び左右のショルダーストラップをつなぐ胸部ストラップが，頚部のノッチの間に入り込んだ（図 11）．これに対して，人体モデルでは胸部ストラップが頚部を圧迫していることが観察された．CRS の襟部と胸部ストラップの，引張方向の最大断面力は約 680 N であった．したがって，CRS から頚部に働く最大荷重はこの 2 倍の力である約 1340 N と見積もられる．

体幹の変形を図 12 に示す．図よりヒップストラップとクロッチストラップが，Hybrid III および人体 FE モデルの腹部を左右から圧迫していることがわかる．Hybrid III ではヒップストラップが股間から，大腿部と腰部の隙間に入りこむ結果となったが，人体 FE モデルではクロッチストラップが股間に位置し続けるため，クロッチストラップの張力が大きくなり，股間を圧迫するとともに，腹部側方を大きく変形させることとなった．ク

ロッチストラップの張力は 1 本あたり約 250 N であった．したがって，2 本のクロッチストラップから人体 FE モデルの股間部には，最大合計値で約 1000 N（250 N×4）の荷重が加わっていると見積もられる．

このように人体 FE モデルによる解析から，着衣型 CRS では頚部，側腹部，股間等の軟部組織に拘束装置から圧迫が加わることがわかった．これらについては，構造の違いから Hybrid III と人体では局所的に異なる変形がみられた．Hybrid III では，その構造とセンサー取付の制限から，頚部や股間の圧迫を予測することは難しい．人体 FE モデルを用いることにより，このような局所的な変形とそれにともなう傷害の可能性を検討することができる．

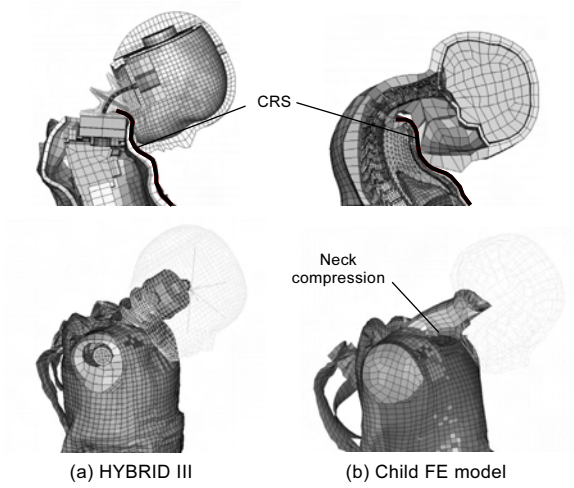


図11　着衣型CRSの頚部圧迫

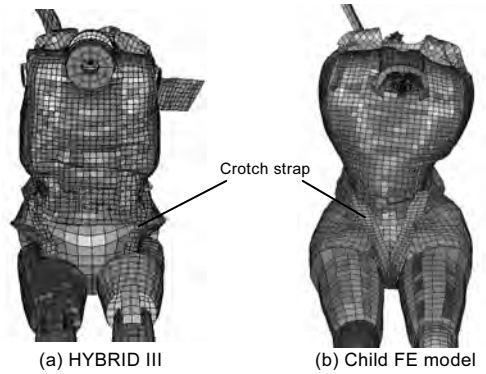


図12　着衣型CRSの下腹部圧迫

三種類の CRS について，人体 FE モデルと衝突ダミーでは，全体としてみれば全身が屈曲する挙動は類似している．しかし，胸椎構造の差異により，人体 FE モデルはより柔軟な挙動を示している．これは過去のダミーと死体の CRS 衝撃応答を比較した文献[4,5]において，死体では胸椎で屈曲したという点が主たる差異として指摘されており，本人体 FE モデルが，Hybrid III よりも実際の人体に近い挙動を示していると考えることができる．

衝撃過程における胸椎 T10 での横断面を図 13 に示す．5 点式ハーネス CRS では，ハーネスによって負荷が加わるのが主として鎖骨であり，胸郭には大きな変形はみられない．インパクトシールド CRS では胸郭がシールドの形状に沿って大きく変形している．この変形はシールドの剛性や形状の影響を受けると考えられる．着衣型 CRS では左右のハーネスによって，胸郭下部が左右に大きく変形している．

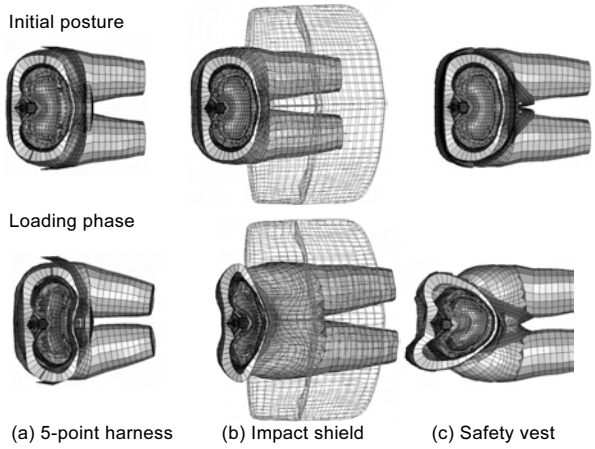


図13　CRS別によるT10の横断面

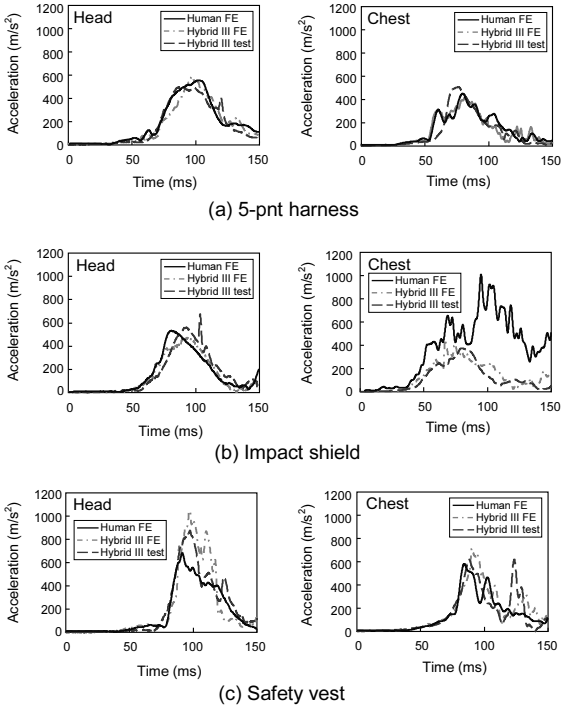


図14　CRS別の合成加速度

3.3. 傷害値

Hybrid III FEモデルと人体FEモデルについて，CRSの種類による乗員加速度と傷害値を比較した．Hybrid III，人体FEモデルの頭部と胸部加速度を図14に示す．Hybrid IIIの実験結果とシミュレーションは同様の傾向を持っている．傷害値を図15に示す．3歳児の傷害閾値として，ECE R44から頭部前方移動量550 mm，胸部加速度(3 ms) 539 m/s2，FMVSS 208から頭部傷害値HIC15 570，胸たわみ34 mmを用いた．また，Mertz[6]による3歳児の傷害の閾値から，上頚部せん断力と引張力の閾値をそれぞれ1.07 kN，1.43 kNとした．

5点式ハーネスCRSでは，頭部加速度，胸部加速度はHybrid IIIと人体FEモデルで類似している(図14(a))．傷害値については,人体FEモデルの頭部は前方ではなく下方に変位するため，頭部前方移動量は両モデルでほぼ同じ値となった（図15(a)）．Hybrid IIIでは胸椎が剛体で頸椎のみが屈曲するため，頚部の荷重が大きな値となった．その他の傷害値については，Hybrid IIIと人体FEモデルで同様の値となった．

インパクトシールドCRSについては，頭部加速度はHybrid IIIと人体FEモデルでほぼ同様であったが，人体FEモデルでは胸部加速度と胸たわみが大きな値となった（図14(b)，15(b)）．Hybrid IIIでは体幹が衝撃時に上方に回転したため，胸部に加わる負荷は限定されている．これに対して，人体FEモデルではシールドからの荷重が胸部に集中し続けたため，胸部への負荷が大きくなっている.頚部の引張力は人体FEモデルの方が小さいが，頚部のせん断力は顎部とシールドとの衝突に起因するため，両モデルで同様の値となった．

着衣型CRSでは，他の拘束装置と比較して加速度が発生する時刻が最も遅い（図14(c)）．Hybrid IIIと比較して人体FEモデルでは，CRSからの圧迫による頚部の変形にともない頭部加速度が低い値となっている．傷害値については，頭部前方移動量以外は人体FEモデルの方がHybrid IIIよりも低い値となった（図15(c)）．図13(c)に示すとおり，クロッチハーネスによって，胸郭は前後よりも左右にたわむ．このことが，胸椎に対する胸骨の前後方向の変位である胸たわみが小さい値を取った一因となっている．また，人体FEモデルでみられた頚部や股間の圧迫は,図15に示す傷害値では評価できないことがわかる．

このようにHybrid IIIと人体FEモデルは，全体的な挙動は一致するため，頭部前方移動量は同等となった．しかし，脊柱の柔軟性により傷害値には差が発生し，頚部せん断力や引張力は人体モデルの方が小さな値となった．さらに，Hybrid IIIと人体FEモデルの構造の違いにより，頚部や胸部等の人体への局所的な圧迫によって両者の傷害値が異なる場合があった．

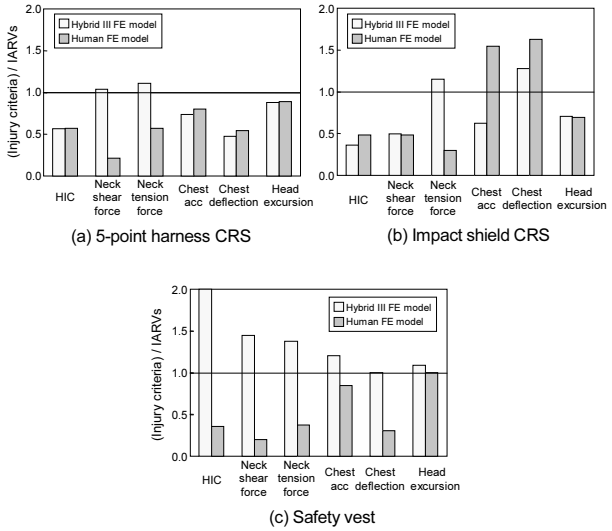


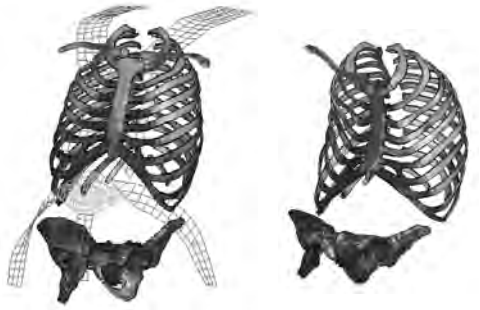
図15　乗員傷害値

3.4. 応力分布

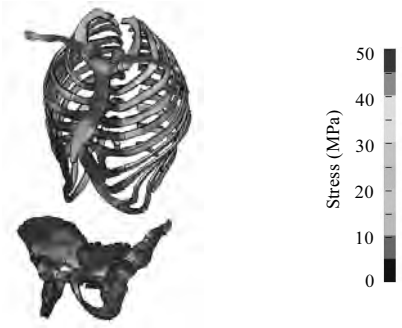
図16に人体FEモデルの骨格の応力分布を示す．三種類のCRSはともに，骨盤はY軟骨の存在により応力は大きな値とはならなかったが，胸郭では高い応力がみられた．5点式ハーネスCRSではショルダーハーネスから鎖骨に力が加わり,鎖骨と上位肋骨に高い応力が発生した．衝突の後半では,屈曲によって顎が胸骨に接触したため，高い応力が胸骨に発生した．ただし，この際の胸たわみは傷害の閾値には達していないことが確認された．骨盤には応力集中はみられなかった．

インパクトシールドCRSでは，胸郭がシールドによって直接圧迫されることにより大きく変形し，胸郭全体，特に胸骨および肋骨側部全体に高い応力がみられた(100 ms)．また，反発時に大腿部がシールドと接触したため，大腿骨骨頭から骨盤に力が伝達され，恥骨に高い応力が発生した(150 ms)．

着衣型CRSでは，ショルダーストラップによって力が加わる鎖骨と，顎の衝突によって胸骨に高い応力が発生するとともに，下位肋骨，特に第8-10肋骨がクロッチストラップによって局所的に側方変形し，応力が高い値となった(115 ms)．衝突の後半においては(155 ms)，クロッチストラップによって骨盤下部から荷重が加わり，坐骨と恥骨にも応力が発生した．このようにインパクトシールドと着衣型ではともに骨盤の応力が衝撃の後半（150 ms以降）に発生した．



(a) 5 点式　　(b) インパクトシールド



(c) 着衣型

図16　骨格のミーゼズ応力分布

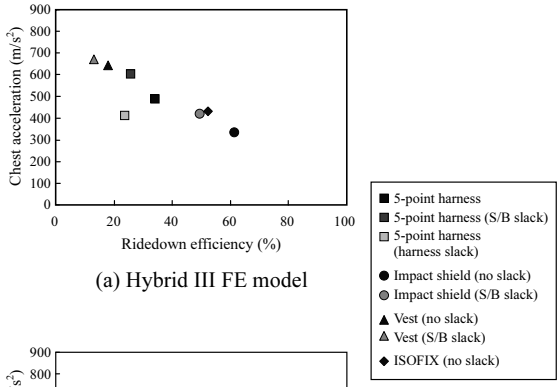
4. CRS のミスユース

衝撃時に乗員の運動エネルギーは拘束装置により吸収されるエネルギーと車両の減速により消費されるライドダウンエネルギーになる．ライドダウン効率は，運動エネルギーのうち，車両に乗っていることにより吸収されるエネルギーの割合であり，次式で定義される[7]．

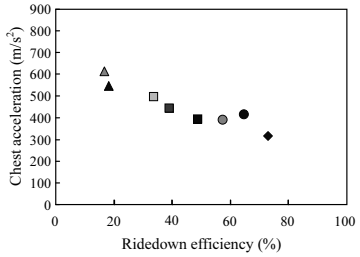
$$\mu = \frac{\int_0^{t_1} ma\,dX}{mv_0^2/2} = \frac{2\int_0^{t_1} a\,dX}{v_0^2} \qquad (1)$$

ここで a は乗員の減速度，X は車両変位，m は乗員の質量, v_0 は乗員の初速度，t_1 は車両速度が 0 となるときの時刻である．ここでは乗員の減速度として，胸部前後方向加速度を用いた．

図 17 に計算した CRS についてスラック有無を含めてライドダウン効率を示す．衝突ダミー，人体 FE モデルともにライドダウン効率が高くなるほど，胸部加速度は低くなる．ベルトスラックがない場合，着衣型 18%,5 点式ハーネス 48%, インパクトシールド 65%となっている．スラックがベルトに含まれると，拘束する時刻が遅れ，ライドダウン効率が下がる傾向がみられる．



(a) Hybrid III FE model



(b) Child FE model

図17　ライドダウン効率

5. 結　論

本研究ではこれまでに開発した3歳児人体FEモデルに対して，子供の解剖学的特長を持つ骨盤モデルを組み込んだ．さらに拘束方法の異なる三種類の CRS について，Hybrid III FE モデルと 3 歳児人体 FE モデルの衝撃応答の比較をおこなった．結論を以下のとおりである．

1. 子供では骨盤の軟骨の存在により，骨盤に負荷が加わった場合でも骨に発生する応力は小さな値となる．
2. 衝撃力については,成人から寸法と材料定数のみをスケーリングをしたモデルでも近似可能であるが，傷害を検討する場合には，寸法や材料定数のみでなく，子供の解剖学的特長まで考慮したモデル化をおこなう必要がある．
3. CRS スレッド試験シミュレーションでは，Hybrid III と人体 FE モデルの挙動は体幹の屈曲という点においては一致しており，頭部前方移動量も同様の値となった．しかし，両者には脊椎の柔軟性や局所的な剛性の違いによる傷害値の差がみられ，特に人体 FE モデルでは頚部荷重が小さな値となった．
4. 人体 FE モデルでは多様な CRS の拘束方法について，胸郭の局所的な変形，あるいは頚部，腹部，股間への圧迫など，衝突ダミーでは評価できない人体に対する傷害を予測することができる．
5. チャイルドシートにスラックがあると，ライドダウン効率が下がり胸部加速度が高くなる傾向がみられる．

引用文献

1) Melvin, W., Weber, K., "Abdominal Intrusion Sensor for Evaluating Child Restraint Systems," SAE Paper 860370, 1986.
2) Mizuno, K. et al., "Development of a Three-Year-Old Child FE Model," Traffic Injury Prevention, Vol. 6, Issue 4, pp.361-371, 2005.
3) Rieger, H., Brug, E., "Fractures of the Pelvis in Children," Clinical Orthopedics and Related Research, Vol. 336, pp. 226-239, 1997.
4) Wismans, J. et al., "Child Restraint Evaluation by Experimental and Mathematical Simulation," SAE Paper 791017, 1979.
5) Kallieris, D. et al., "Comparison between Child Cadavers and Child Dummy by Using Child Restraint Systems in Simulated Collisions", SAE Paper 760815, 1976.
6) Mertz, H. et al., "Biomechanical and Scaling Bases for Frontal and Side Impact Injury Assessment Reference Values," 47th Stapp, 2003-22-0009, 2003.
7) Huang, M., Vehicle Crash Mechanics, CRC Press, 2002

ホローコーンビーム HAADF-STEM 法による格子間原子検出の可能性

齋 藤 晃

Defection of interstitial atoms by hollow-cone-beam high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy

Koh SAITOH

In the present study, we have investigated a possibility for the enhancement of detecting the interstitial atoms and light elements by using a hollow-cone illumination, which can excite "interstitial channelling". We performed Bloch wave calculations for revealing the propagation of the incident electron in the hollow-cone illumination mode. HAADF-STEM images of Pervskite $BaTiO_3$ of the [100] incident direction were simulated with a normal conical beam and a hollow-cone beam. The STEM images show a significant difference in the oxygen column sites, which can be understood by the channelling picutre.

1. はじめに

走査透過型電子顕微鏡(Scanning transmission electron microscope; STEM)法は、試料に入射した微小電子ビームを2次元的に走査し、試料を透過した電子線の強度をビーム位置の関数としてマッピングすることで像を得る手法である。像にもちいる電子として透過波をもちいるか回折波をもちいるかにより、それぞれ明視野(Bright field; BF)、暗視野(Dark field; DF)と呼ばれる。暗視野法の中でも散乱角の大きな回折波を環状検出器で取得して結像する手法は High-angle annular dark-field STEM (HAADF-STEM)法と呼ばれる[1-4]。HAADF-STEM 法は、像強度が原子番号 Z のほぼ2乗に比例するため元素弁別性の高く、また最近の電界放出型電子銃(Field emission gun; FEG)および強磁場対物レンズをもちいれば、原子分解能の構造像を得ることができるため、非常に強力な手法として注目されている。ごく最近、電子顕微鏡用球面収差補正子が実現し、0.1nm 以下の分解能での構造観察がなされている[5]。また、結像原理に対する理解も進んでおり、像強度の定量的比較が可能な計算手法がいくつか開発されている[6-8]。

HAADF-STEM 法は、電子線が動力学回折効果で特定のサイトに局在して透過する、いわゆる「原子コラムチャンネリング」を利用した方法である。したがって HAADF-STEM 法は、原子コラム上の組成、ケミカルオーダー、欠陥などの検出に極めて有効な手法といえる[9]。しかしながらこの「原子コラムチャンネリング」の特徴は、格子間不純物など原子コラム間サイトに存在する原子の検出には不向きといえる。

われわれは、格子間位置に存在する原子の検出を目指し、局在したブロッホ波を選択的に励起するため、ホローコーンビームをもちいた HAADF-STEM 法を提案した。計算機シミュレーションをもちいて結晶シリコンの〈100〉入射、〈110〉入射、〈111〉入射で通常の円錐状プローブおよびホローコーンプローブの伝播を調べた結果、通常の円錐ビームでは原子コラム上に局在して伝播するのに対し、ホローコーンビームは原子コラム間位置に局在して伝播することが判明した。また、電子回折実験を行った結果、通常コーンビームに比べてホローコーンビームでは原子コラムチャンネリングが抑制されていることが判明した。すなわち、ホローコーンビームにより通常の STEM でもちいる円錐ビームではほとんど励起されない格子間原子サイトや軽元素などポテンシャルの浅いサイト上を選択的に伝播する電子ビームをつくり，そのサイトからの信号を強調して観察する「サイトセレクティブ HAADF-STEM」の可能性を示した。

本研究では、これまでの研究に引き続き、$BaTiO_3$ において通常の円錐状プローブおよびホローコーンプローブによる HAADF-STEM 像を計算し、サイトセレクティブ STEM 像の可能性を検討した。

2. 動力学シミュレーション

結晶中を伝搬する電子の波動関数の計算は、Bethe 法をもちいて行った。この方法は、結晶の周期ポテンシャルを透過する高速電子の Schrödinger 方程式から固有状

2007 年 03 月 31 日 受理

態を求めることができるため、本研究に適している。プログラムは，東北大学多元物質科学研究所の津田らにより開発された電子回折強度シミュレーションプログラムである mbfit をもとに開発した[11]。計算では STEM でもちいる収束電子線を入射方向の異なる平面波の集合と考え、各入射平面波での波動関数を複素数のまま足し合わせて STEM プローブによる結晶中の波動関数とした。(図 1 参照) 計算にもちいた試料は、$BaTiO_3$ の<100>入射で、試料厚さを 0nm から 100nm までとした。計算に取り入れた回折波の数は 25 波、加速電圧は 200kV とした。球面収差係数は、Cs 補正を念頭に置いてゼロとし、ビームは試料上面にフォーカスされているとした。通常の円錐状ビームの収束角を半角で 20mrad、ホローコーン上ビームの内角および外角をそれぞれ半角で 20mrad および 30mrad とした。また HAADF-STEM 像をシミュレーションする機能の追加も行った。計算手法は、渡辺らにより開発された方法をもちいた。この方法では、ADF 検出器以外へ散乱のみを考えた散乱断面積による像から全方向への散乱を考えた散乱断面積をもちいた像の引き算により、ADF 検出器の方向への散乱を計算する。

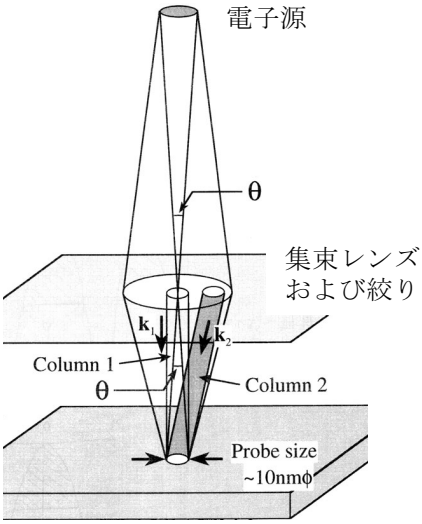


図１．計算にもちいた STEM 収束プローブの計算法。入射方向の異なる平面波(k1,k2)での計算を別々に行い、位相を考慮して足し合わせることにより結晶中および結晶透過後の波動関数を得る。

3.　結果および考察

3.1　Bloch 状態および励起振幅

図 2(a)および図 2(b)は $BaTiO_3$ の結晶構造および[001]方向からみた投影構造を表す。[001]投影構造において Ba サイト、0 サイトおよび Ti と 0 が重なっているサイトが存在しているのがわかる。

図 3(a)は $BaTiO_3$ の[001]方向からの投影ポテンシャルである。Ba サイト、Ti+0 サイト、0 サイトの順にポテンシャルが浅くなっている。図 3(b)は BaTi03[001]入射で励起される主な Bloch 状態である。Bloch 状態 1 は Ba サイトに局在しており、Bloch 状態 2 は Ti+0 サイトに局在している。また Bloch 状態 5，6 は 0 サイトに局在している。

図 4(a)および 4(b)は、図 3(b)に示す各 Bloch 状態の励起振幅の絶対値の 2 乗を入射方位の関数として示したものである。図 4(a)は入射方向を 100 方向に傾斜した場合で、図 4(b)は入射方向を 110 方向に傾斜した場合である。横軸の座標はそれぞれ 100 方向成分および 110 方向成分を表す。

図 4(a)において、k_x=1.0 は 200 反射が正確に Bragg 条件を満たす入射を表す。$|k_x|$<1.0 の範囲で Bloch 状態 5 が強く励起されており、また 1.0<$|k_x|$<1.5 の範囲で Bloch 状態 6 が強く励起されていることがわかる。また $|k_x|$>1.5 では Bloch 状態 7 が励起され始め、さらに傾斜すると、Bloch 状態 10 が強く励起される。すなわち晶帯軸近傍の入射条件では酸素サイトに局在した状態が強く励起され、その外側では Ti+0 サイトに局在した状態や原子コラム間に局在した状態が励起される。ただし、Bloch 状態 9 は原子位置に節をもつ、いわゆる p 状態であり、HAADF-STEM 像への寄与はあまり期待されない。

図 4(b)において、k_x=1.0 は 220 反射が正確に Bragg 条件を満たす入射を表す。$|k_x|$<0.5 の範囲で Bloch 状態 5 が強く励起されている。$|k_x|$=0.5 を過ぎると Bloch 状態 3、9 が強く励起され、$|k_z|$=1.0 で Bloch 状態 7 の励起が強まるが|kz|=1.2 付近で再び Bloch 状態 9 の励起が強まる。すなわち、こちらの傾斜方向でも晶帯軸近傍では酸素サイトに局在した状態が強く励起され、その外側では Ti+0 サイトに局在した状態が励起される。

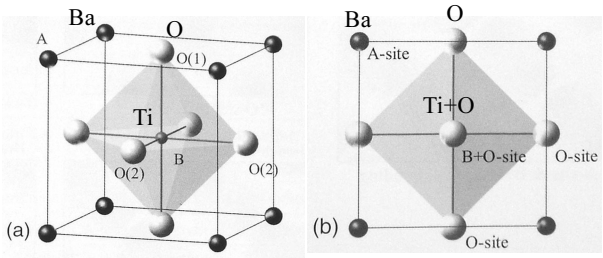


図２．$BaTiO_3$ の結晶構造(a)および[001]方向からみた投影構造(b)。

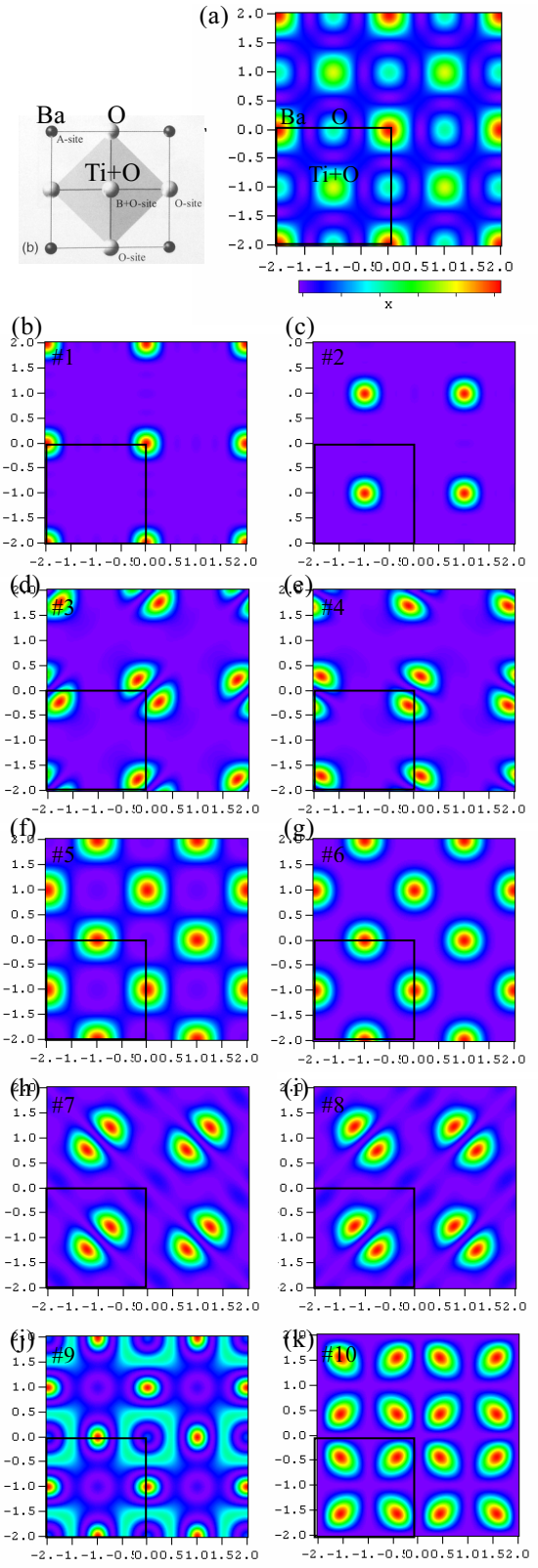


図３．$BaTiO_3$[001]での投影ポテンシャル(a)および主な Bloch 状態(b)～(k)。

したがって、通常の円錐状プローブでは酸素サイトに局在した状態が強く励起されるのに対し、|kx|>1.5 の範囲をもちいたホローコーンビームでは Ti+O サイトに局在した状態を励起することができ、したがって円錐状プローブでは酸素サイトが明瞭に結像され、ホローコーンビームでは Ti+O サイトを強調して観察できると期待される。

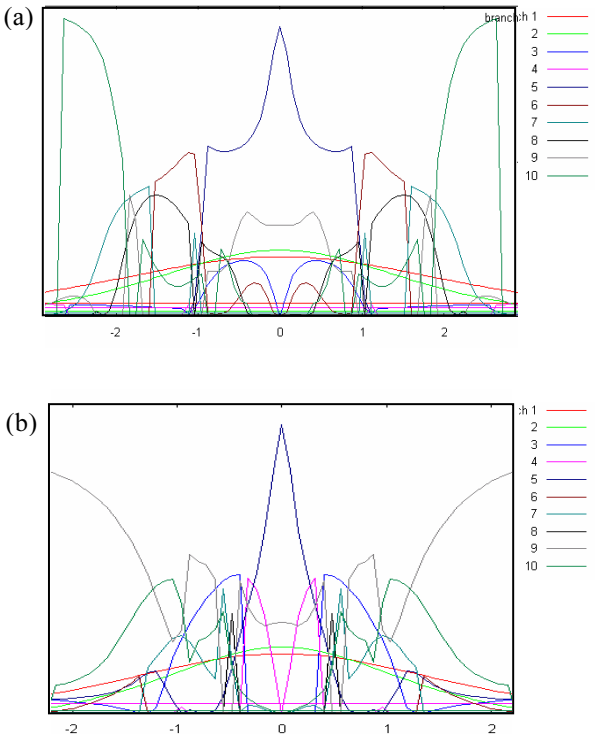


図４．$BaTiO_3$[001]入射近傍での励起振幅の入射方向依存性。(a)入射方向を 100 方向に傾斜した場合。(b)入射方向を 110 方向に傾斜した場合。

3.2 STEM プローブの形状

図 5(a)および 5(b)は、それぞれ通常の円錐状プローブおよびホローコーンプローブ形成にもちいる入射方位の kx,ky 成分の分布を表している。図 5(c)および 5(d)はそれぞれ図 5(a)および 5(b)の入射方位分布で形成したプローブの実空間分布を表している。球面収差を考慮しておらず、回折収差のみがプローブの広がりに影響している。両プローブとも主ピークの裾野に副極大を形成しているものの主ピークはシャープに形成されており、STEM 像を得るのに十分小さなプローブ径が実現されている。

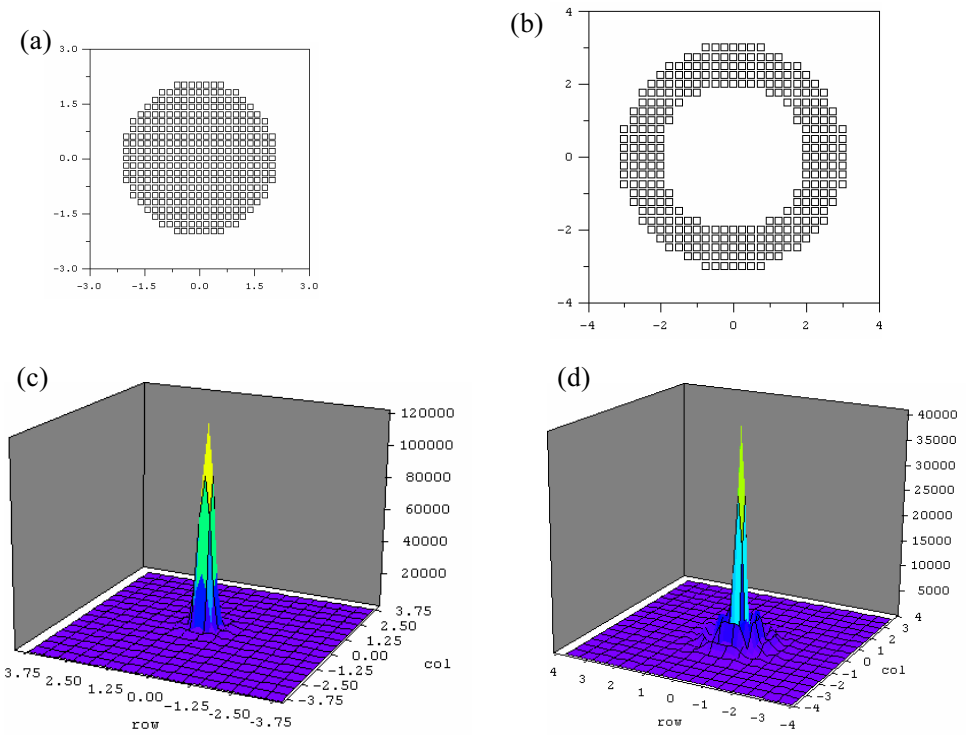


図５．計算にもちいた入射平面波の k_x, k_y 成分（円錐状ビーム(a)、ホローコーンビーム(b)）および実空間におけるクロスオーバー位置でのプローブの強度分布（円錐状ビーム(c)、ホローコーンビーム(d)）。

3.3 HAADF-STEM 像の計算

図 6(a)～6(g)は通常の円錐状ビームを入射した場合の HAADF-STEM シミュレーション像である。試料厚さはそれぞれ、(a)2.5nm、(b)5nm、(c)10nm、(d)15nm、(e)20nm、(f)25nm、(g)30nm として計算した。試料厚さ 2.5nm では Ba サイトに強いピークがみられ、Ti+0 サイトに弱いピークがみられ、その強度比はおよそ 4:1 である。0 サイトにはほとんど強度がみられない。試料厚さが 5nm、10nm では Ti+0 サイトの相対強度が強まり、試料厚さ 25nm で Ba サイトとほぼ同じ強度となるのがわかる。試料厚さ 30nm では Ti+0 サイトのピーク強度が Ba サイトの強度を上回り、さらに試料厚さ 50nm では Ba サイトのピークがほとんどみられなくなる。酸素コラム上の強度は試料厚さの増大にともない徐々に強まり、25nm 付近で最も強くなる。(図 6(f)の矢印で示す位置)

図 7(a)～7(g)はホローコーンビームを入射した場合の HAADF-STEM シミュレーション像である。試料厚さは図 6 と同じである。各原子サイトにみられるピーク強度の厚さ依存性は、円錐状ビームのシミュレーション結果と同じ傾向を示している。しかしながら、全厚さを通して酸素サイトの強度が弱くなっていることがわかる。これは晶帯軸中心の入射成分を除いたためであると考えられる。また、Ti+0 サイトの強度が円錐状プローブに比べて弱く、また厚さにともなう増大の割合も小さいことがわかる。励起振幅計算から Ti+0 サイトに局在した Bloch 状態 9 の励起が強まることが計算されたが、この状態は原子位置に節をもつ。HAADF-STEM 像にこのサイトの強度が強く現れないのはこのためだと思われる。Ba コラム上のコントラストは両プローブでほとんど違わない。これは Ba コラムに局在する Bloch 状態の励起振幅が入射方向に対してほぼ平坦であり、両プローブモードの違いが反映されないためであると考えられる。

4. おわりに

$BaTiO_3$[001]入射において電子回折の多波動力学シミュレーションを行い、通常の円錐ビームとホローコーンビームによる HAADF-STEM 像の違いを検討した。像にみられる酸素原子のコントラストの違いは、Bloch 状態の励起振幅の入射方位依存性により理解することができることが判明した。STEM にもちいる電子線プローブの入射方向成分を調整することにより、特定の原子サイトのコントラストを強調したり弱めたりすることができる可能性が確かめられた。

今後、種々の結晶に対する計算例を増やすことが必要である。また実験では、特性 X 線分光や晶帯軸から傾け

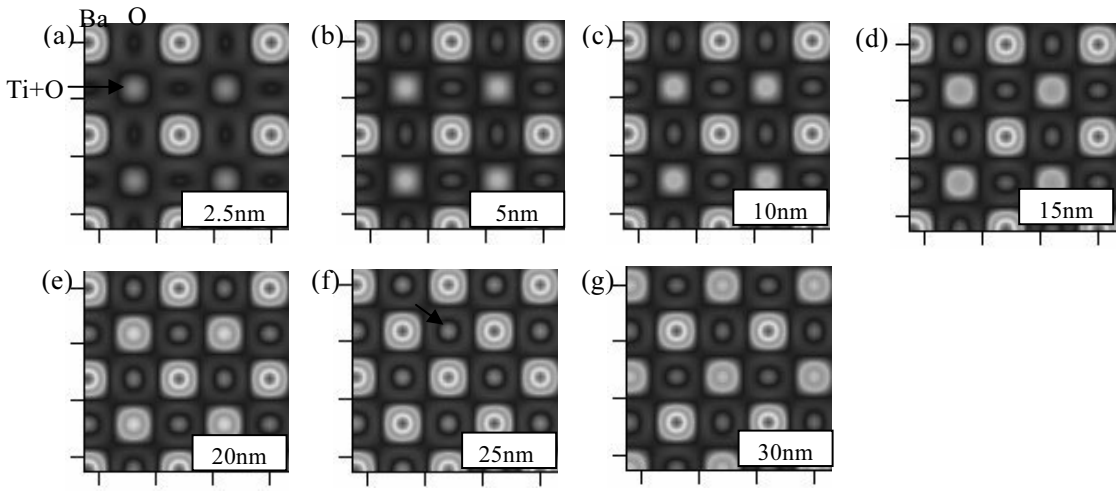


図６．通常の円錐状プローブをもちいた HAADF-STEM シミュレーション像。試料厚さはそれぞれ、(a)2.5nm、(b)5nm、(c)10nm、(d)15 nm、(e)20nm、(f)25nm、(g)30nm である。

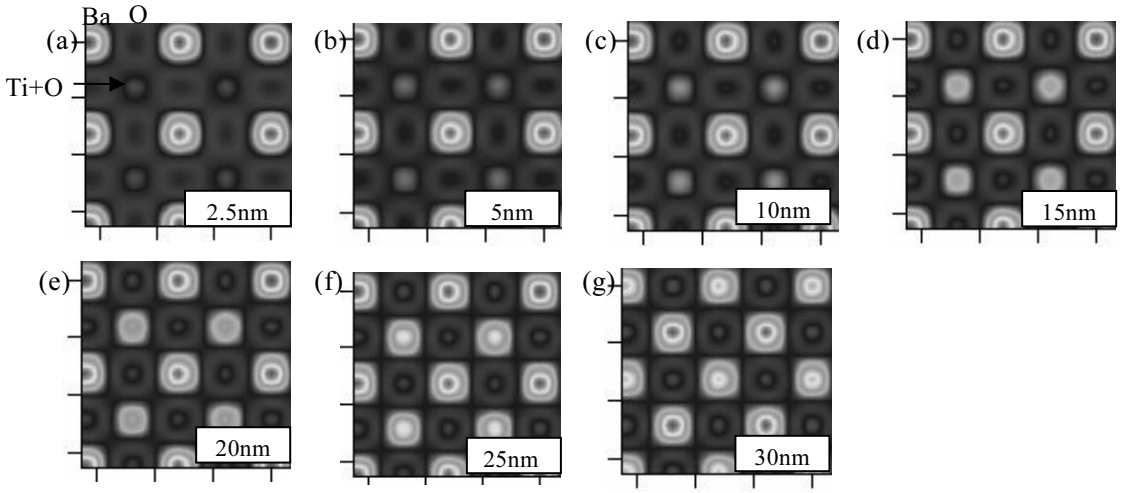


図７．ホローコーンプローブをもちいた HAADF-STEM シミュレーション像。試料厚さはそれぞれ、(a)2.5nm、(b)5nm、(c)10nm、(d)15nm、(e)20nm、(f)25nm、(g)30nm である。

た通常の円錐ビームによる HAADF-STEM 実験（off-axis HAADF-STEM)、ホローコーン角度の異なる絞りの作製などを予定している．

引用文献

1) A. Howie: J. Micros. **117** (1979) 11.
2) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 938.
3) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: Ultramicroscopy **64** (1991) 14.
4) N. D. Browning and S. J. Pennycook: Microbeam Anal. **2** (1993) 81.
5) P. D. Nellist, et al.: Science **305** (2004) 1741.
6) P. D. Nellist and S. J. Pennycook, Ultramicroscopy **78** (1999) 111.
7) K. Watanabe, T. Yamazaki, I. Hashimoto and M. Shiojiri, Phys. Rev. B**64** (2001) 115432.
8) K. Ishizuka, Ultramicroscopy **90** (2002) 71.
9) P. M. Voyles and D. A. Mueller, Ultramicroscopy **96** (2003) 251.
10) C. Dwyer, J. Etheridge: Ultramicroscopy **96** (2003) 343.
11) K. Tsuda and M. Tanaka: Acta Cryst. A**55** (1999) 939.

HEV 駆動用ハイブリッド界磁モータ

小　坂　　卓

Electric Motor with Hybrid Excitation for Hybrid Electric Vehicle Applications

Takashi Kosaka

This paper presents investigations into a variety of constructions of synchronous electric motors with hybrid excitation for the electric propulsion system in which both high torque capability at low speed and wide speed operating range are required. The hybrid excitation means that the electric motor employs both filed by permanent magnet and mmf of coils. The origin of the proposed machine construction is from a hybrid stepper machine, but the uniqueness lies in the utilization of Soft Magnetic Composites (SMC) as magnet flux bypass core and filed-pole core with toroidal coil. The SMC-field core can deliver three-dimensional flux and the mmf of the attached field toroidal coil can theoretically contribute to providing independent field strengthening/weakening capability. 3D-FEM based design examinations for a variety of possible constructions are made in order to achieve high torque density.

1. はじめに

地球温暖化の指標となっている大気中の CO_2 濃度は19 世紀の産業革命以降上昇し，特に 20 世紀に入ってからの急増は深刻さを増している。世界的に見たときのエネルギー消費と CO_2 排出の現状は，世界エネルギー消費の半分を OECD（経済協力開発機構）加盟国が消費している。特に，OECD 加盟国の全 CO_2 排出量の 1/4 が運輸・自動車関係での消費であり [1]，このため自動車業界では種々の取り組みが展開されている。

乗用車の実路走行での負荷は，広範囲に時々刻々変化し，熱効率の低い部分負荷で使われる頻度が多いことと，減速時にエンジンで作られたエネルギーがブレーキ熱として拡散することによって，エンジン搭載車の実路走行の熱効率はせいぜい 10%程度と大幅に低下する [2]。したがって，エンジンを常に最高熱効率に近い範囲で運転し，減速時に捨てられているエネルギーを回生することができれば実路走行時の燃費を大幅に改善できる。その一つとして，パワートレインにモータを組み込んだ HEV や FCEV の開発・実用化が精力的に進められており，その中枢を担うトラクションモータの小型軽量・高性能・高効率化が重要の課題の一つとなっている。

小形軽量化のためにトランスミッションを省略あるいは極力簡略化する電気自動車用トラクションモータの場合，ギア付き ICV の 1 速レンジに相当する低速・大トルク特性と，2 速レンジ以上に相当する中高速・高出力特性をできる限りそれ単体で実現することが望まれる。

2007 年 04 月 11 日　受理

これらの特性を実現するモータとして，当初誘導電動機が使用されていたが，高速回転が可能である一方，効率の悪さとロータ発熱が問題であり，現在日本では小型軽量化や効率面で有利な永久磁石界磁式同期モータ（Permanent Magnet Synchronous Motor, 以下 PMSM と略記）が主流となっている。しかし，高トルク密度を実現するための強い永久磁石固定界磁磁束は，高速時の高い逆起電力を発生させ，一方の要求項目である高速高出力化との背反問題を生じる。この問題を克服し，且つ小型・軽量化を実現する新構造モータの開発が望まれる。

本稿では，上述の背景の下，電気自動車駆動用モータに要求される低速大トルク特性および高出力特性を具備した小型軽量の新構造モータの開発を目的としている。永久磁石界磁と巻線界磁によるハイブリッド界磁を利用した可変界磁モータを新構造モータの出発点に，高トルク密度化と高速高出力化の観点から，種々の構造について３次元有限要素磁場解析（3D-FEM）により実現可能性を検討している。

2. 可変界磁モータ I の検討

ここでは，検討の出発点となる可変界磁モータ I について説明する。同モータは，軸方向に着磁された平板リング状永久磁石を N 極ロータ，S 極ロータの間にサンドイッチ状に配する構造を有し，永久磁石界磁による固定界磁と巻線界磁による可変界磁を組み合わせたもので，その動作原理を説明する。

2.1　可変界磁モータ I の構成と動作原理

提案する可変界磁モータ I の概観図を図 1 に示す。図中中央部は，ハイブリッドステッピングモータとほぼ同じ構造の主電動機部，左右両端部は N 極/S 極界磁極であ

る。両端面の SMC 界磁極とロータ内周バイパス SMC コアとステータ外周バイパス SMC コアを配しているのが提案構造の特徴である。その各部分の役割と動作原理は以下, 詳しく述べるが, 構造をより分かり易くするため, 図 1 を分解して各部分の構造を説明する。

図 2 は主電動機部をその N 極側端面から見た断面図であり，見易さのためコイルエンド部分は除去している。図から分かるように外側から円筒状ステータバイパス SMC コア，12 スロットを持つステータ積層コア，10 の小歯を持つロータ積層コア, 円筒状ロータバイパス SMC コア，シャフトの順で配置されている。ハイブリッドステッピングモータとは異なり, ロータ内周バイパス SMC コアとステータ外周バイパス SMC コアを配して，軸方向に流れる磁石磁束をより流しやすくしている。

ロータ/ステータバイパス SMC の役割は，従来ハイブリッドステッピングモータ構造における磁気エネルギーロスを低減することである。従来ハイブリッドステッピングモータ構造における N 極側永久磁石磁束の経路は，N 極ロータ積層コアを軸方向，すなわち積層方向に向かって流れ，ロータ積層コア平面で放射状に流れ，エアギャップを通過して，ステータ積層コア平面で放射状に流れると同時に，ステータ積層コアを再び軸方向に流れて S 極側へ向かう。積層コアでは，積層方向に電磁鋼板と磁気的に空気層と等価な絶縁層が交互に重なるため，積層方向の等価比透磁率は極めて低く，永久磁石起磁力は絶縁層で失われる。絶縁層に働く永久磁石起磁力はモータ出力，すなわちトルクに一切寄与しないため，結果，永久磁石の磁気エネルギーロスを生じる。

一方，提案構造モータにおける電機子巻線及び界磁コイルとともに無通電状態での永久磁石磁束の流れを見たものが図 3 である。同図(a)は N 極ロータ端の径方向断面で見た永久磁石磁束の流れ，(b)はシャフト中心軸方向断面で見た永久磁石磁束の流れを示す。同図(a)に見るように, 永久磁石磁束はロータ内周バイパス SMC コアから，積層ロータコア，積層ステータコアと渡ってステータ外周バイパス SMC コアに到達して，電機子巻線に鎖交する。すなわち，提案構造モータでは，バイパス SMC コアが永久磁石磁束の積層コア積層方向へ向かって流れるのを防ぎ，磁気エネルギーロスの問題を解消する。これにより，永久磁石から発生した磁束はロータエンド終端まで均一に分配される。一方，永久磁石磁束のうち電機子巻線に鎖交する磁束に加えて，ロータ内周バイパス SMC コア－界磁極－ステータ外周バイパス SMC コアを

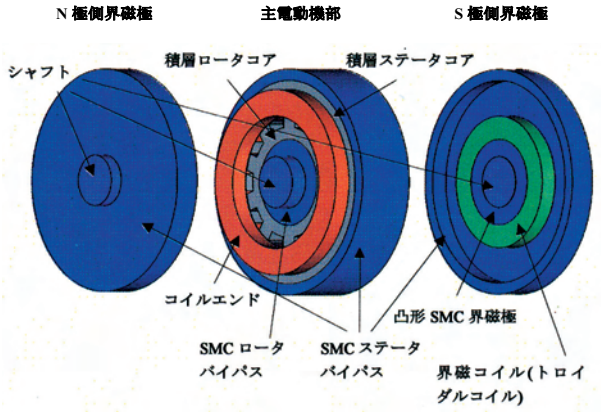


図 1．可変界磁モータⅠの概観図

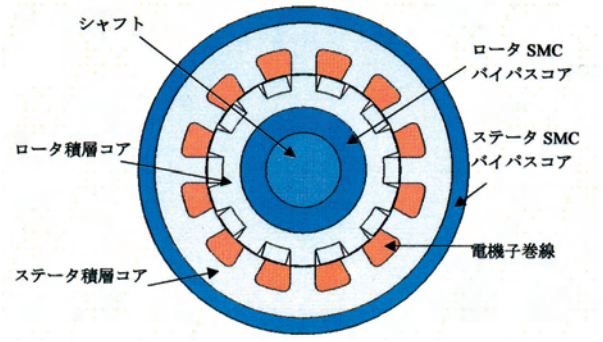
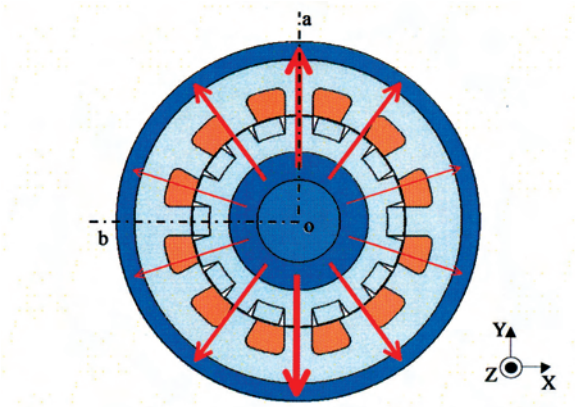
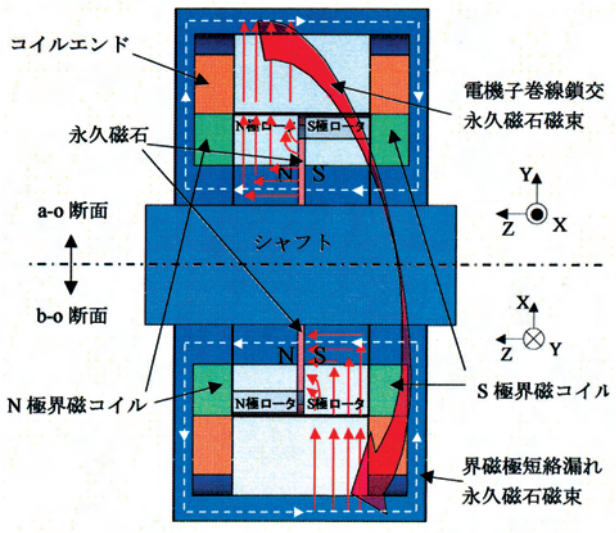


図 2．可変界磁モータⅠの主電動機部径方向断面図



(a)N 極ロータ端径方向断面で見た永久磁石磁束の流れ



(b)軸方向断面図で見た永久磁石磁束の流れ

図 3．可変界磁モータⅠの永久磁石磁束経路

介した磁気短絡パスへ引き抜かれる磁束，すなわち電機子巻線へ鎖交しない磁気経路が形成されることがわかる。この界磁極短絡パスを積極的に利用し電機子巻線鎖交磁束を減らすことは高速回転時の誘起電圧を低減することになり，自動車駆動用モータにおいて要求される最大回転数時のモータ誘起電圧が給電用インバータの素子耐圧以下に設定しなければならないという拘束条件に対して有効に作用する。

図４は，電機子巻線は無通電のまま，永久磁石起磁力と逆方向に起磁力を生じるように，N，S 両極界磁コイルを通電した場合の永久磁石磁束の流れを見たもので，この場合，界磁起磁力は強め界磁電流に相当し，以下の効果が期待できる。

- 界磁電流無通電時の界磁極短絡漏れ永久磁石磁束を界磁起磁力による磁気シールドで遮断し，永久磁石磁束を完全にモータ部へ封じ込め，電機子巻線に 100%鎖交させることが可能
- 通常，片側ロータ全体からステータを見たロータ－ステータ間エアギャップの磁気抵抗は，永久磁石磁気抵抗に対して十分小さいため，強め界磁電流によって発生する界磁起磁力は，ほぼロータ－ステータ間エアギャップに働く。よって，界磁磁束は，図中黄色矢印で示すように，界磁極－N or S 極 SMC ロータバイパス→積層ロータコア→ロータ－ステータ間エアギャップ→積層ステータコア→SMC ステータバイパス→界磁極というループで流れ，結果，永久磁石磁束と全く同様に電機子巻線に鎖交して，界磁磁束の増加＝トルク定数の増加が可能

しかしながら，この場合の界磁起磁力は永久磁石起磁力と逆方向となるため，永久磁石減磁に対して注意が必要である。また，界磁電流磁束の流れの中で，SMC ステータバイパス→界磁極の磁気パス内では，回転子位置によって変化する交流磁束分を含むため，ヒステリシス損の観点から交流分振幅については設計上の注意を要する。

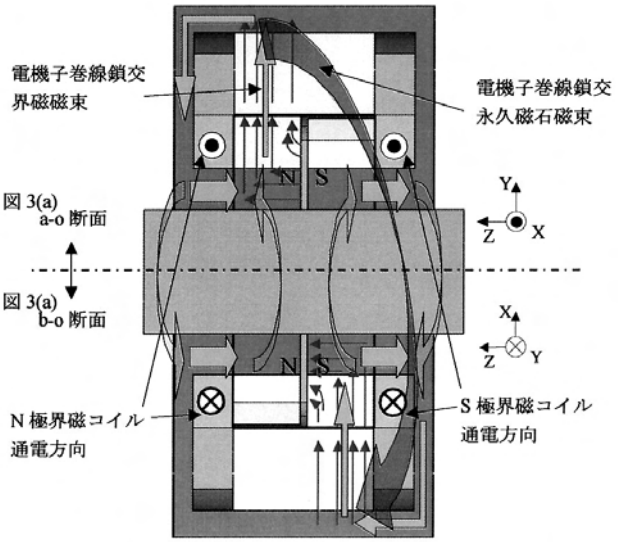


図４．強め界磁時の可変界磁モータⅠの磁束経路

一方，電機子巻線によって生じる起磁力は，X-Y 平面，すなわち従来機と同様に積層電磁鋼板平面方向に働くため，積層ロータヨーク部および積層ステータヨーク部が著しく飽和しない限り，従来 2 次元モータと同じく，電機子巻線磁束は 2 次元的に流れ，SMC ロータ／ステータバイパス部を介さない。このことから，電機子巻線によって発生するフルループの交番磁束は SMC に流れないため，電機子巻線起磁力で発生する磁束による SMC でのヒステリシス損はほぼ不問にできる。

2.2 可変界磁モータⅠの設計性能評価

本研究で比較対象とした HEV 駆動用モータの性能，モータ駆動時の電源制約を表１，表２に示す。なお，表１中には提案可変界磁モータを設計するにあたり定めた設計目標性能を示す。設計目標は，提案可変界磁モータの特長を有効に活かせるものとし，トルク密度，出力密度を比較対象モータの 1.25 倍に設定している。初期形状として，モータ体格が比較対象モータと同一となるよう界磁極，主電動機部の寸法を定めており，主要設計寸法諸元を図５，表３に示す。ロータ内周 SMC バイパスコアとステータ外周 SMC バイパスコアの径方向断面積は同一となる様に決定した。ステータは 12 スロット 4 極分布巻巻線，ロータは 20 極であるバーニアモータを採用した。巻線方式は，コイルエンドのオーバラップを少なくして，コイルエンド幅(積厚方向)を低減できる波巻全節巻とした。極数については，2 極とした場合，コイルエンド渡り長が長くなるためトルク密度の観点から望ましくないため，4 極以上が検討候補となるが，出発点として最小の 4 極を採用している。

表１．比較対象モータ性能と設計目標性能

	最大トルク [N·m]	最大出力 [kW]	最高速度 [r/min]
比較対象 HEV 駆動用モータ	333	123	12, 400
設計目標	420	153	12, 400

表２．電源仕様など拘束条件

インバータ最大出力電圧[V]	V_{mout}
インバータ最大出力電流[Arms]	I_{mout}
インバータ最大素子耐圧[V]	V_{minv}
最大電流密度[Arms/mm^2]	J_m

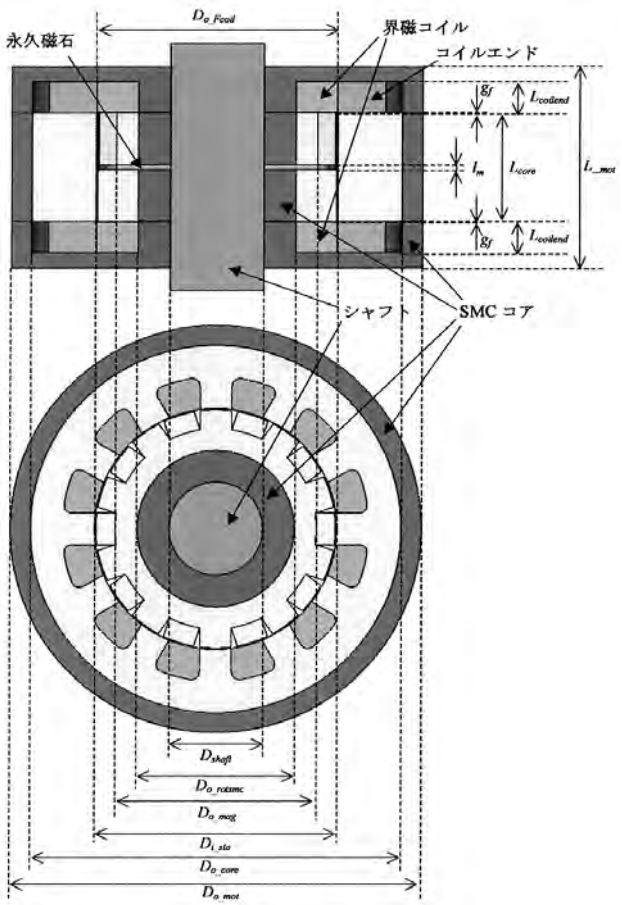


図５．可変界磁モータⅠの各部設計寸法パラメータ

表３．可変界磁モータⅠの設計主要寸法諸元

シャフト径　D_{shaft}	60mm
円筒状 SMC ロータバイパス外径　D_{o_rotsmc}	100.9mm
リング状永久磁石外径　D_{o_mag}	129.4mm
積層ステータコア内径　D_{i_sta}	155.6mm
積層ステータコア外径　D_{o_core}	237.8mm
モータ最外径　D_{o_mot}	264mm
永久磁石厚さ　l_m	3mm
積層コア積厚　$L_{_core}$	70mm
片側電機子巻線コイルエンド長　$l_{coilend}$	20mm
モータ全軸方向長　$L_{_mot}$	130mm
環状界磁コイル外径　D_{o_Fcoil}	154mm
界磁極－ロータ端間エアギャップ　g_F	0.5mm

図２に示した断面形状のモータはバーニアモータと呼ばれるがその採用理由について説明する。一般の 3 スロット 2 極機の場合，高トルク化を指向すると多極機が有利である。スロット内電流密度一定の下で，多極化した場合 1 極当たりのスロット面積は，2 極を基準として 4 極，8 極では 1/2，1/4 となるため，極対数と，スロット面積と電流密度の積で与えられる電機子アンペアターン減少分が相殺する。よってこのままではトルクは変化しないが，現実にはステータバックヨークを薄くできるので，スロット面積を増加させることができる分，トルクは向上する。しかし，スロット数が多くなると，スロット数によらず同一絶縁紙を挿入するため，1 スロット当たりの占積率は低下する。さらに，ステータバックヨーク幅は機械強度上の制約から最小値がある。そこで，多極化しても，電機子アンペアターンを減少させない手段としてバーニアモータを選定している。バーニアモータでは固定子のスロット数を Z_1，回転子の極対数を Z_2，固定子巻線の巻線極対数を p とした場合，次の法則が成り立つ。

$$Z_2 = Z_1 \pm p \tag{1}$$

ここでは Z_1=12，p =2 であるため上式を満たすものとして Z_2=10 を採用し，以下 12 スロット 20 極バーニアモータを検討対象とした。

3D-FEM（日本総研社製 JMAG-Studio Ver7.3）により主電動機部単体の電流-トルク特性の計算機実験評価を行った。その結果，目標とした表２の最大トルク値に対し，提案した可変界磁モータⅠでは極めて低いトルク値となることが明らかとなった。その主要因は，(1)提案構造ではトルク発生面が従来モータに対して 1/2 となること，(2)電機子反作用によりロータ鉄心歯部で負トルクを生じることで，これらを改善すべく，磁石厚の増加，多極化，ロータの大径化など諸種の設計ケーススタディーを行った。しかし，結果的に前述(1)の要因の影響が大きく，最大トルク目標値との乖離が大きかったため，次章では前述(1)の問題を克服する可変界磁モータⅡについて検討をする。

3. 可変界磁モータⅡの検討

3.1 可変界磁モータⅡの構成と動作原理

可変界磁モータⅠからの主な変更点は磁石配置位置であり，リング磁石を排除しラジアル配向の永久磁石をロータ鉄心極間ロータ表面に配置する。図 6 に可変界磁モータⅡのロータ構造を示す。同図に見るように，N 極ロータには表面側が S 極となる磁石を，S 極ロータには表面側が N 極となる磁石を設けている。積層ロータコアは表面磁石の厚みに応じてヨーク厚を変更する。主電動機部の両端に設けた 2 つの界磁巻線は互いに異なる極を形成するため，界磁磁束短絡防止のため N 極ロータ-S 極ロータ間には磁気的絶縁部が不可欠である。そこで N 極ロータ-S 極ロータ間に 9mm の空隙を設けている。ロータ外径は高トルク密度化を図るために，ϕ154mm から ϕ185mm へと大径化している。極数についても高トルク密度化のため，20 極から 40 極へと多極化を図っており，この結果，Z_2=20 となり，(1)式にしたがって Z_1=24，p =4，すなわち 24 スロット 40 極バーニアモータとしている。電機子巻線ターン数は最大電流 I_{mout} [A]通電時に電流密度が J_m [A/mm^2]を越えない最大の整数 7Turn としている。

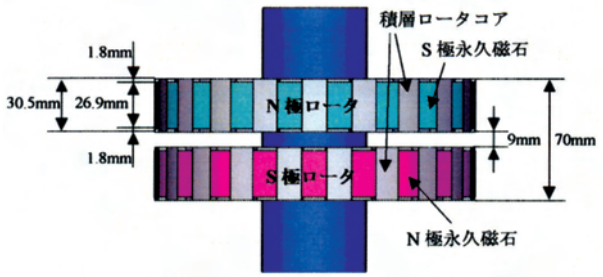


図６．可変界磁モータⅡのロータ構造

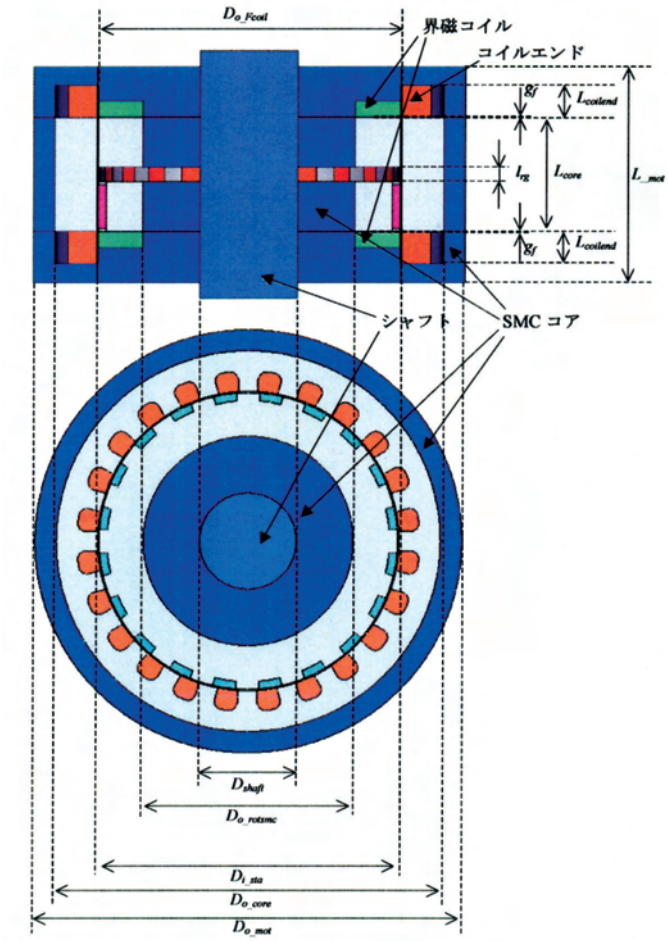


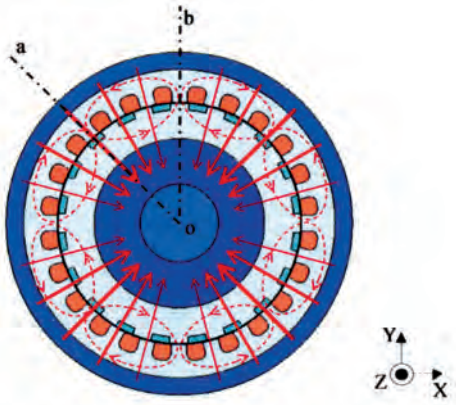
図７．可変界磁モータⅡの各部設計寸法パラメータ

表４．可変界磁モータⅡの設計主要寸法諸元

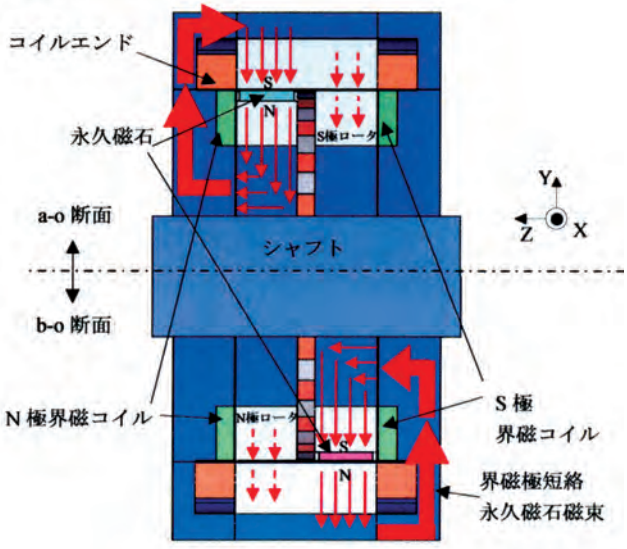
シャフト径　D_{shaft}	60mm
円筒状 SMC ロータバイパス外径　D_{o_rotsmc}	130mm
積層ステータコア内径　D_{i_sta}	186.6mm
積層ステータコア外径　D_{o_core}	237.8mm
モータ最外径　D_{o_mot}	264mm
N、S 極ロータ間空隙長　l_{rg}	9mm
積層コア積厚　$L_{_core}$	70mm
片側電機子巻線コイルエンド長　$l_{coilend}$	20mm
モータ全軸方向長　$L_{_mot}$	132.6mm
環状界磁コイル外径　D_{o_Fcoil}	185mm
界磁極－ロータ端間エアギャップ　g_F	0.4mm

図７，表４に界磁極を含めた界磁可変モータⅡの全体形状，主要寸法諸元を示す。

可変界磁モータⅡにおける電機子巻線及び界磁コイルとともに無通電状態での永久磁石磁束の流れを見たものが図８である。同図(a)は N 極ロータ端の X-Y 平面断面で見た永久磁石磁束の流れ，(b)は軸方向カット断面で見た永久磁石磁束の流れを示す。軸方向カット断面図は，N 極ロータの表面磁石中心を通る a-o 断面を上部に，ティース中心を通る b-o 断面を下部に示す。同図(a)に見るように，永久磁石磁束の主経路は界磁極短絡磁束でありステータ外周バイパス SMC コアから，積層ステータコア，積層ロータコアと渡ってロータ内周バイパス SMC コアに到達している。この 3 次元磁気経路は，単極磁気経路であり 1 ループあたりロータ鉄心極，ステータティースを 1 度しか通過しない。それに対し，図中点線で示す 2 次元磁気経路は 1 ループあたりロータ鉄心極，ステータティースを 2 度通過するため，この磁束経路の割合を減らすことで無負荷誘起電圧を低減させることが可能



(a)N 極ロータ端径方向断面で見た永久磁石磁束の流れ



(b)軸方向断面図で見た永久磁石磁束の流れ

図８．可変界磁モータⅡの永久磁石磁束経路

プ磁気抵抗に対し，界磁極ギャップ磁気抵抗を小さくしているため界磁極短絡磁束経路が主経路となり無負荷誘起電圧を低減している。

図９は，電機子巻線は無通電のまま，両端界磁極トロイダルコイルを通電した場合の永久磁石磁束の流れを見たものである。N 極ロータはロータ鉄心極から外向きに，S 極ロータは内向きに磁束が流れるように，N，S 両極界磁コイルを通電した場合の界磁コイル電流磁束と永久磁石磁束の流れを見たもので，この場合，界磁起磁力は強め界磁電流に相当し，以下の効果が期待できる。

- 界磁極－ロータ端間エアギャップを通過する界磁極短絡漏れ永久磁石磁束を界磁起磁力による磁気シールドで遮断し，永久磁石磁束を電機子巻線に 100%鎖交させることが可能
- 図中黄色矢印で示すように，界磁磁束は界磁極－N or S 極 SMC ロータバイパス→積層ロータコア→ロータ－ステータ間エアギャップ→積層ステータコア→SMC ステータバイパス→界磁極のループで流れ，結果，永久磁石磁束と全く同様に電機子巻線に鎖交して，トルク定数の増加が可能

設計上留意すべき点は，過剰強め界磁電流によりロータティースが磁気飽和した場合，表面磁石に反磁界がかかるため不可逆減磁を生じること，界磁巻線通電方向が N，S 極界磁巻線で同方向であるため，N 極ロータ-S 極ロータ間のギャップを介した漏れ磁束を抑制することである。

3.2　可変界磁モータⅡの設計性能評価

表１の目標仕様，表２の電源仕様など拘束条件の下，3D-FEM により可変界磁モータⅡの計算機実験性能評価を行った。電機子巻線及び界磁コイルともに無通電状態で回転数 12,400rpm における線間誘起電圧の計算結果は，基本波振幅で $0.8V_{minv}$ [V]であり，与えられた制約条件であるインバータ素子耐圧 V_{minv} [V]を下回る。この結果，高速化が可能となり，制約条件の下での可変界磁モータ

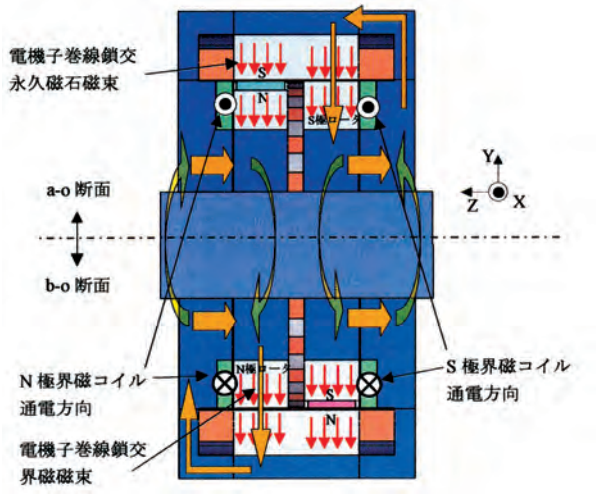


図９．強め界磁時の可変界磁モータ－Ⅱの磁束経路

線間誘起電圧波形を図 10 に示す。図中，界磁極を除いた主電動機部のみの場合を赤線で示し，その両端に界磁極を設けた場合を青線で示す。両者を基本波で比較すると界磁極を設けることにより無負荷誘起電圧が 81%に抑えられていることがわかる。図 11 に界磁電流をパラメータとし電機子電流を変化させた場合の電流密度－トルク特性を示す。界磁調整量の増加が見られた界磁電流 3kAT 通電時の電機子最大電流 I_{mout} [A]通電時のトルクは 312Nm となった。この値は目標値を満たしていないが，比較対象モータとほぼ同等の最大トルクが期待でき，詳細設計を施すことで目標仕様を達成できると考えられる。

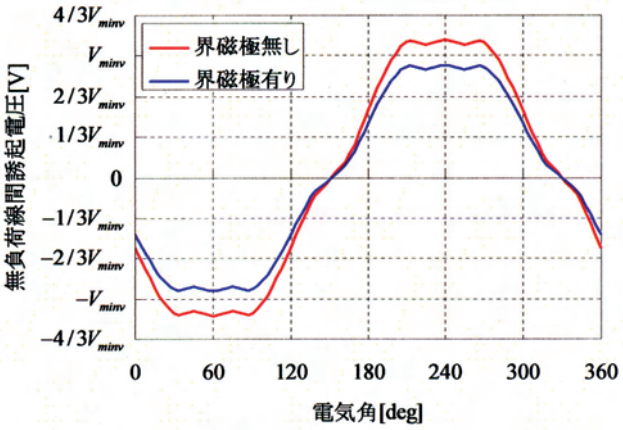


図１０．無負荷線間誘起電圧波形(14,880r/min)

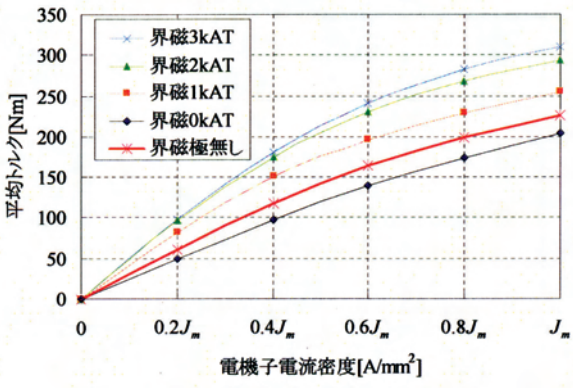


図１１．電流密度－トルク特性

4.　おわりに

本稿では，永久磁石界磁と巻線界磁によるハイブリッド界磁を利用した可変界磁モータを対象に，高トルク密度化と高速高出力化の観点から，種々の構造について 3D-FEM により実現可能性を検討した。

引用文献

1)　寺谷・大熊：「電気が進化させる自動車技術」電気学会論文誌, **125-D**, No.10, pp.887-894, 2005
2)　木原・大聖：「高性能ハイブリッド自動車の研究」，山海堂，2005

曲がり下流に円管群が設置された矩形断面流路内に関する基礎研究

横田　和彦

Fundamental Study on Flow Characteristics through the Tube Banks Arranged Downstream of an Elbow Duct

Kazuhiko YOKOTA

The shell-and-tube type heat exchanger is type of heat exchangers. From the viewpoint of energy-saving and environmental protection, improvements of heat transfer are a necessity. In real flow field, there are many cases when flow comes into tube banks at an angle.

The purpose of the present study is to elucidate the flow field through inclined tube banks. As a first step, an inclined tube is investigated in three boundary conditions, which are periodic, slip and non-slip boundaries. In a wake, there is the flow toward Backward End Boundary (BEB), which is a downstream end boundary of the tube. In both sides of a wake, there is the flow toward Forward End Boundary (FEB), which is an upstream end boundary of the tube. It is found that a low speed area in a wake is carried to BEB by the flow forward BEB. As a second step, the flow fields through inclined tube banks are examined in square duct. The same tendencies based on the same mechanisms are seen. As a conclusion, same tendencies and mechanisms in the inclined tube banks with many rows are obtained.

1. はじめに

現在は，化石燃料に変わり電気を利用したエネルギシステムがみられ，一部の熱機関は燃料電池や電動機に変わる転換期にある．しかし，多くのエネルギシステムにおいて熱が関与しており，熱交換器は鍵となる役割を果たしている．熱交換器は工業的に多く用いられており，その一つとして多管式熱交換器が挙げられる．機器には熱伝達の高効率化・省エネルギ化や，機器自体の小型化が求められている．一方，実際に用いられている垂直円管群を有する熱交換器では，流体が円管群に直交して流入するとは限らず，斜めに流入するなどの場合も想定される．矩形断面流路内において曲がり下流に円管群が設置された場合では，円管群に対して斜めに流入する流れ場であり，ストレートダクトにおいて傾斜円管群を設置した場合の流れ場にモデル化することができる．よって，ストレート矩形断面流路内における傾斜円管群を通過する流れ特性を解明することにより，実際に用いられている多管式熱交換器の現実流れ場の一つとして調査する意義は大きい．

過去の垂直円管群に関する研究では，In-line 配列や千鳥配列など多くの研究[1,2]がなされている．そして，単独傾斜円管まわりの流れ場についての報告が多くなされており，cos 法則[3,4]や二次流れ成分[5]に言及している．しかし，傾斜円管群に関する研究はあまりみられない．

そこで本研究では，傾斜円管群を有する熱交換器を念頭におき，ストレート矩形断面流路内に設置した傾斜円管群を通過する流れについて調べる．まずは単独傾斜円管下流域の特性を，数値シミュレーションにより調査する．ここでは上下境界面を Periodic BC (Boundary condition)，Non-slip BC，Slip BC と変化をさせる．次に単独傾斜円管の結果を踏まえ，矩形断面流路における傾斜円管群下流域の特性を，数値シミュレーションと実験により調査する．

2. 数値計算手法

本研究では擬似圧縮性法[6]を用いて数値解析を行った．擬似時間項を加えた三次元非定常非圧縮 Navier-Stokes 方程式および連続の式を支配方程式とし，曲面形状を伴う物体まわりの流れ場が計算できるように一般座標変換を施した．

離散化手法には，対流項に Harten-Yee の 2 次精度完全風上型 TVD (Total Variation Diminishing) スキーム

2007 年 03 月 06 日　受理

を，粘性項に2次精度中心差分を用いた．また，物理時間項の離散化には2次精度後退差分を，擬似時間項の離散化には前進差分を用いて，時間進行法は LU-SGS（Lower-Upper Symmetric Gauss Seidel）法を用いた．乱流モデルとしては LES（Large Eddy Simulation）Smagorinsky モデルを用いた．

3. 実験装置および実験方法

図1に本研究で用いた実験装置の概略図を示す．円管直径をD=10[mm]とし､ダクトは一辺10Dの正方形断面で，円管はテストセクションに対して図2に示すように傾斜角30[deg.]で設置した．ここで，傾斜円管の上流側壁面（図2の上壁面）を Forward end boundary（FEB），下流側壁面を（同図，下壁面）を Backward end boundary（BEB）と呼ぶこととする．

円管の設置方法は図3に示すように単独（1本）の場合は（1）に設置し，2本（2），3本（1・3），4本（2・4），5本（1・3・5）の位置にそれぞれ設置した．そして多列傾斜円管群の配置は一辺 2D の正三角形千鳥配列となるように設置した．なお，最上流円管列の円管本数は5本であり，偶数列（2，4，6 列）の場合は最下列円管本数が4本，奇数列（3，5列）の場合が5本である．

座標系は図2，3に示すように主流方向をx，円管高さ方向をzとした．流速分布測定には擬似3孔ピトー管を用いた．

4. 単独傾斜円管

4.1 計算コードの妥当性

本研究に用いた計算コードによる数値計算結果の妥当性を確認する．図4に無限長と仮定できる傾斜円管におけるレイノルズ数 Re_n と周波数パラメータ fD^2/ν の関係を示す．無限長と仮定できるとは上下境界面を Periodic BC とした時である．ここでレイノルズ数 Re_n は

$$\mathrm{Re}_n = \frac{(U\cos 30°)D}{\nu} \qquad (1)$$

で定義され，代表長さは円管直径 D，代表速度は円管軸と垂直となる流速成分 Ucos30° である．また，周波数パラメータ fD^2/ν はレイノルズ数 Re とストローハル数 St の積の値である．図4より，本研究に用いた計算コードによる計算結果（●）は Roshko[7]や Shirakashi[8]の実験結果によく一致している．また本研究では，断面 800×800[mm]，長さ 3000[mm]の試験部を有する多目的回流式低速風洞を用いて実験を行った．その結果（▲）にもよく一致していることから，本計算コードには信頼性があると考える．以下に，レイノルズ数 Re_n=6800 における結果を示す．

4.2 無限長傾斜円管下流の二次流れ成分

図5に単独傾斜円管軸より1D下流の円管軸と平行な断面

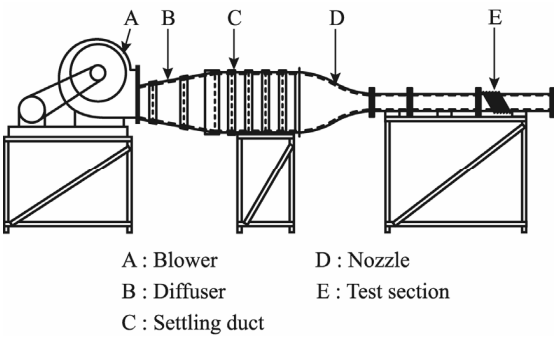


Fig.1 Schematic of experimental apparatus

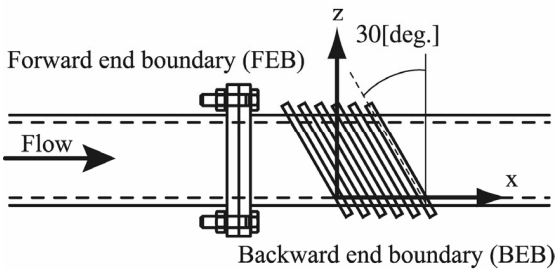


Fig.2 Test section

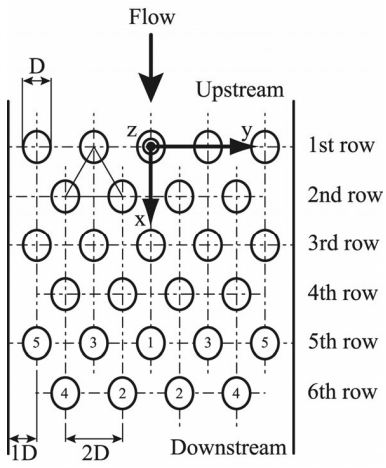


Fig.3 Arrangement of tube banks

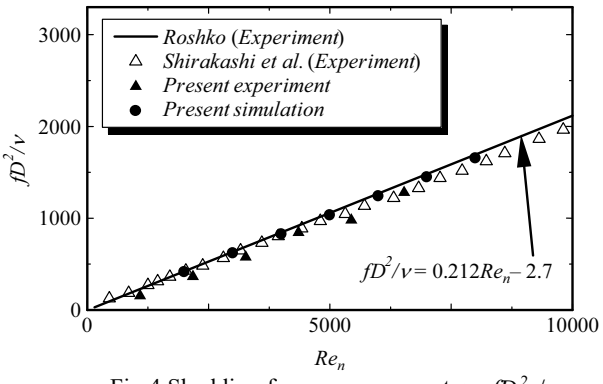


Fig.4 Shedding frequency parameter fD^2/ν

と，x-y 平面における z 方向の流速分布を示す．図より円管軸より 1D 下流の断面において円管後流では黒色で示した FEB から BEB への下向きの流れとなった．

また，円管後流の両側では白色で示した BEB から FEB への上向きの流れが周期的にみられた．次に x-y 平面に着目すると，円管後流では弱い下向きの流れとなり，円管後流両側では上向きの流れが下流に向かうにつれて弱くなった．以上より，無限長と仮定できる傾斜円管下流では，円管後流で下向きの流れが生成され，円管後流両側では上向きの流れが生成される．

4.3 二次流れの発生機構

次に，傾斜円管下流にみられた上向き・下向き流れの発生機構を調べた．図 6(a)は傾斜円管の境界層により生成された渦管を示している．図 6(a)より，傾斜円管によって円管軸と平行な渦管が生成された．ここで図の(A)の渦管に着目すると，図 6(b)に示す概略図が描ける．つまり，渦度ベクトルが円管軸と平行になるように傾斜しており，流線が渦度ベクトルのまわりに示される．そして図 6(b)の手前の点(1)では流速ベクトルが流線の接線ベクトルとなり，成分分解すると z 方向成分上向きの流れが生成される．また，図 6(b)の奥側の点(2)では同様に考えると z 方向成分下向きの流れが生成される．以上より，渦管(A)の手前側では上向き流れとなり，渦管(A)の奥側（円管後流）では下向きの流れとなる．さらに渦管(B)では渦度ベクトルが渦管(A)とは逆になることから，同様に考えると渦管(A)の手前側（円管後流）で下向き流れとなり，奥側で上向き流れとなる．以上のことから，傾斜円管下流において円管後流で下向きの流れが生成され，円管後流両側で上向き流れが生成されることがいえる．そして，これが傾斜円管下流で生成される二次流れの発生機構となる．

4.4 有限長傾斜円管下流の流速分布

上下境界面を Non-slip BC，Slip BC として数値シミュレーションを行った．この両者を比較することにより，境界層と傾斜円管との干渉について考察を行う．

図 7 に z 方向流速分布を示す．図 7(a)，(b)はそれぞれ円管軸上の断面 x/D=0，円管軸より 1D 下流の断面 x/D=1 である．また図の左側が Non-slip BC，右側が Slip BC の結果である．図 7(b)より両境界条件において，円管後流では FEB から BEB への下向き流れとなる．また円管後流両側では BEB から FEB への上向き流れとなる．

次に図 8 に x 方向流速分布を示す．図 8(a)，(b)はそれぞれ円管軸より 3D，9D 下流の断面である．また図の左側が Non-slip BC，右側が Slip BC の結果である．図 8(a)より両境界条件において円管後流すなわち低速領域が確認できる．そして，図 8(b)の 9D 下流では低速領域が BEB 側に移動している．また上下境界面を Slip BC とした右側の図に着目すると，この結果は上下境界面を Non-slip

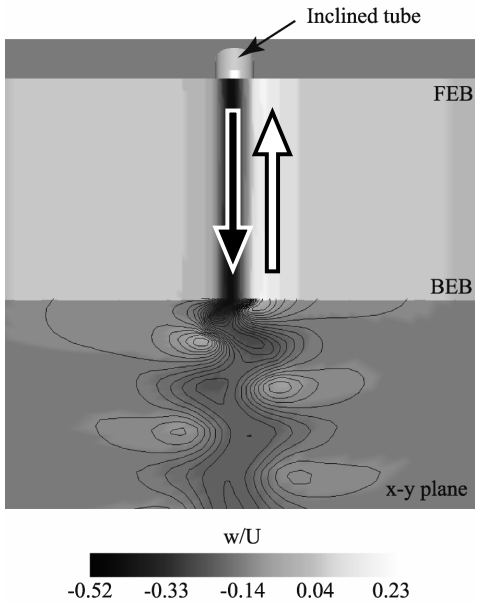
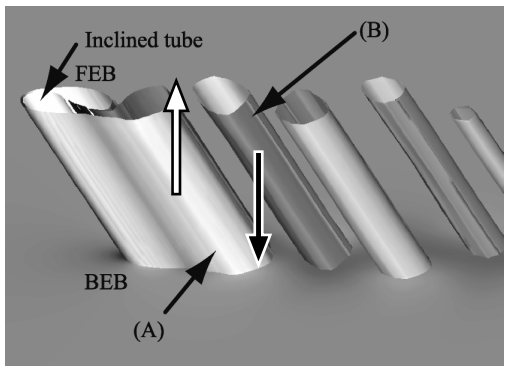
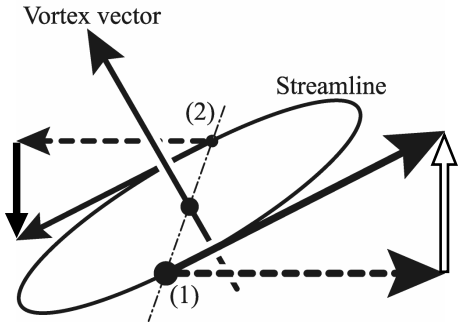


Fig.5 Contour of flow distribution in y-z' and x-y plane

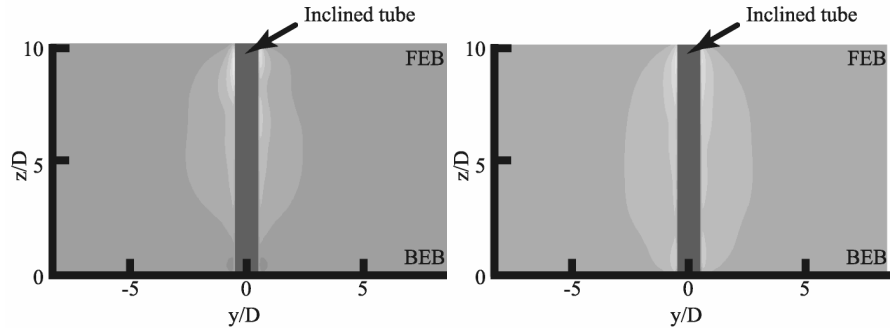


(a) Vortex tube

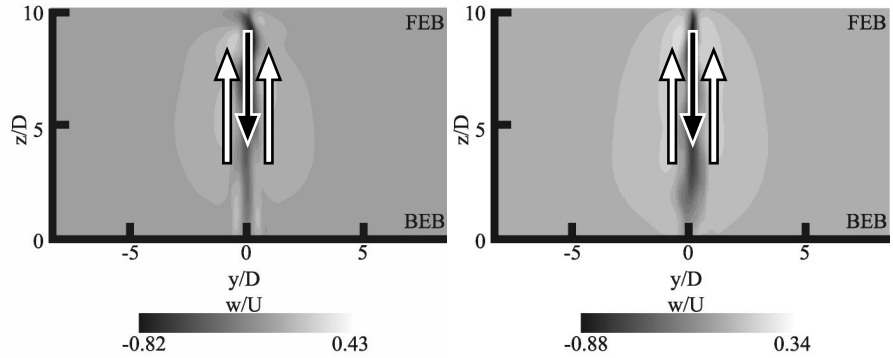


(b) Diagrammatic illustration

Fig.6 Sketch of streamline around vortex vector

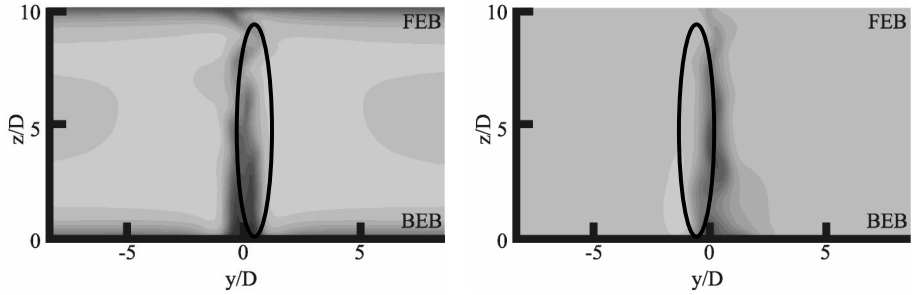


(a) x/D=0

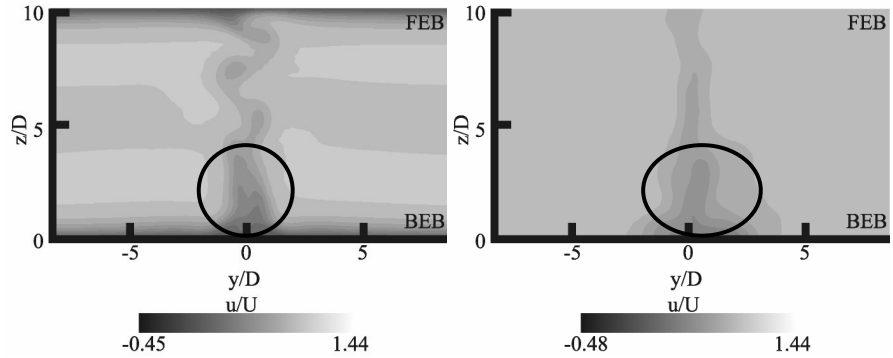


(b) x/D=1

Fig.7 Contour of flow distributions for z-direction
Left: Non-slip BC, Right: Slip BC

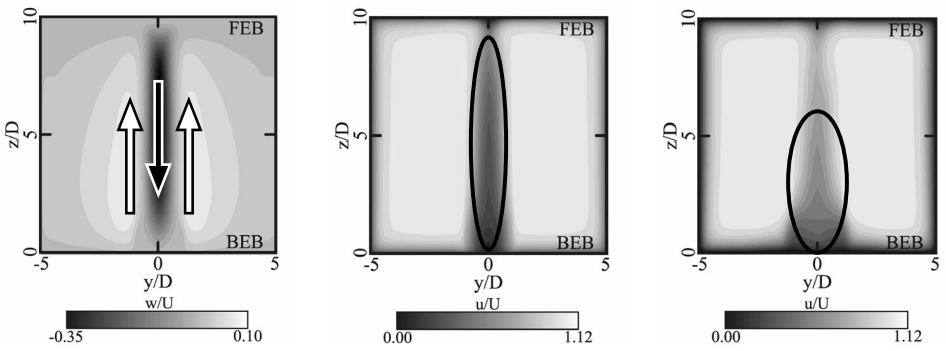


(a) x/D=3



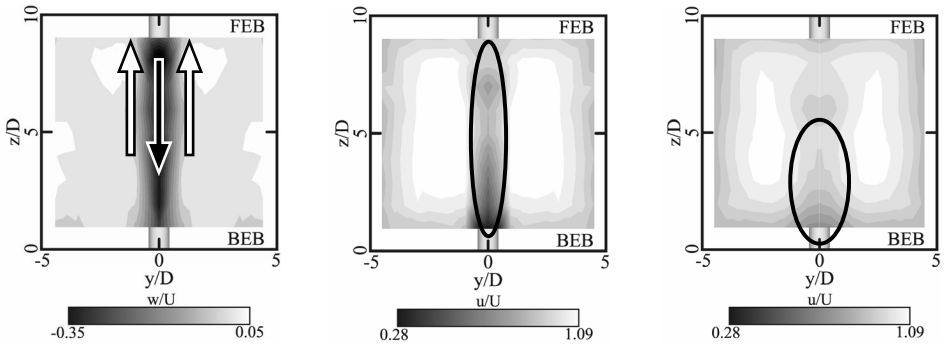
(b) x/D=9

Fig.8 Contour of flow distributions for x-direction
Left: Non-slip BC, Right: Slip BC



(a) z-direction (x/D=3) (b) x-direction (x/D=3) (c) x-direction (x/D=9)

Fig.9 Contours of flow velocity distributions in single tube (Simulation)



(a) z-direction (x/D=3) (b) x-direction (x/D=3) (c) x-direction (x/D=9)

Fig.10 Contours of flow velocity distributions in single tube (Experiment)

BC とした左側の図の上下境界層を除いた部分とよく一致している．つまり，BEB 側に見られる低速領域は境界層によるものではないといえる．

以上より，円管後流すなわち低速領域は図 7 で確認された円管後流の FEB から BEB への下向き流れによって，円管後流すなわち低速領域が BEB 側に移動したものである．

5. 矩形断面流路における傾斜円管群

5.1 1 列傾斜円管群

矩形断面流路における 1 列傾斜円管群のうち円管を 1 本設置した場合の数値シミュレーション結果，実験結果をそれぞれ図 9, 10 に示す. 図の(a)は円管軸より 3D 下流の円管軸と平行な断面における z 方向流速分布を示し，(b)(c)はそれぞれ円管軸より 3D, 9D 下流の円管軸と平行な断面における x 方向流速分布を示す.

図 9(a)より，円管軸より 3D 下流において円管後流では FEW から BEB への下向き流れとなり，円管後流両側では BEB から FEB への上向き流れとなる. また図 9(b)より，円管軸より 3D 下流において円管後流では低速領域となり，円管後流両側では高速領域となる．そして図 9(c)より, 円管軸より 9D 下流において円管後流すなわち低速領域が BEB へ移動している．

図 10(a)より，円管後流では FEB から BEB への下向き流れとなり，円管後流両側では BEB から FEB への上向き流れとなる．また図 10(b)より，円管後流では低速領域となり，円管後流両側では高速領域となる．そして図 10(c)より，円管軸より 9D 下流において円管後流すなわち低速領域が BEB へ移動している．

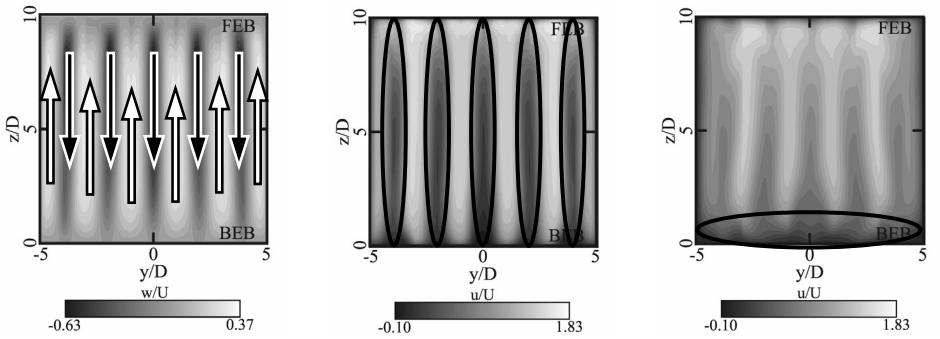
図 9，10 より矩形断面流路における 1 本傾斜円管の数値シミュレーション結果と実験結果を比較すると，両者は定性的によく一致しているといえる．そして両者の結果より、低速領域が BEB へ移動する機構は円管後流の FEB から BEB への下向き流れによるものである．

本報では 1 列 1 本の結果のみ示したが，1 列において 2〜5 本の結果も同様な傾向がみられた．

5.2 多列列傾斜円管群

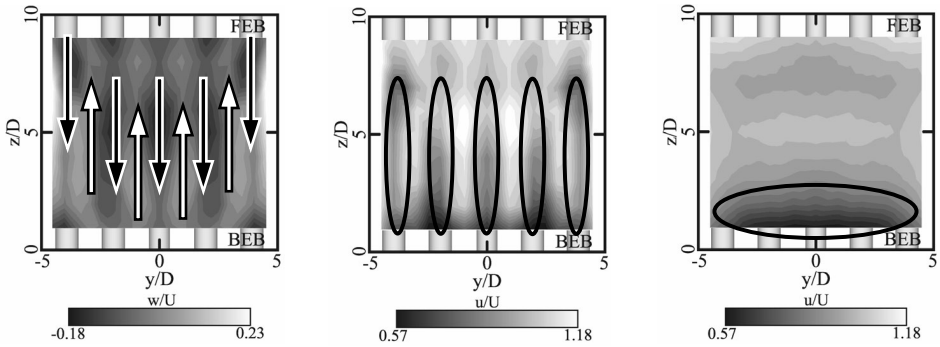
矩形断面流路における多列傾斜円管群のうち 3 列としたときの数値シミュレーション結果，実験結果をそれぞれ図 11, 12 に示す．図の(a)は円管軸より 3D 下流の円管軸と平行な断面における z 方向流速分布を示し，(b)(c)はそれぞれ円管軸より 3D, 9D 下流の円管軸と平行な断面における x 方向流速分布を示す.

図 11(a)より，円管軸より 3D 下流において円管後流では FEW から BEB への下向き流れとなり，円管と円管の間と，円管と側壁の間では BEB から FEB への上向き流れとなる．また図 11(b)より，円管軸より 3D 下流において円管後流では低速領域となり，円管と円管の間と，円管と側壁の間では高速領域となる．そして図 11(c)より，円



(a) z-direction (x/D=3) (b) x-direction (x/D=3) (c) x-direction (x/D=9)

Fig.11 Contours of flow velocity distributions in 3 rows (Simulation)



(a) z-direction (x/D=3) (b) x-direction (x/D=3) (c) x-direction (x/D=9)

Fig.12 Contours of flow velocity distributions in 3 rows (Experiment)

管軸より 9D 下流において円管後流すなわち低速領域が BEB へ移動して，高速領域が FEB へ移動する．

図 12(a)より，円管後流では FEB から BEB への下向き流れとなり，円管と円管の間では BEB から FEB への上向き流れとなる．また図 12(b)より，円管後流では低速領域となり，円管と円管の間では高速領域となる．そして図 12(c)より，円管軸より 9D 下流において円管後流すなわち低速領域が BEB へ移動し，高速領域が FEB へ移動する．

図 11，12 より矩形断面流路における 3 列傾斜円管群の数値シミュレーション結果と実験結果を比較すると，両者は定性的によく一致しているといえる．そして両者の結果より，低速領域が BEB へ移動する機構は円管後流の FEB から BEB への下向き流れによるものであり，高速領域が FEB へ移動する機構は円管と円管の間と，円管と側壁の間の BEB から FEB への上向き流れによるものである．

本報では 3 列の結果のみ示したが，複数列（2 列，4～6 列）の結果も同様な傾向がみられた．

6. まとめ

本研究では，矩形断面流路に設置した傾斜円管群を通過する流れに関して，数値シミュレーションと実験により流れ特性を明らかにすることを目的とした．そして，単独傾斜円管と，矩形断面流路における傾斜円管群を通過する流れについて検討した．その結果，傾斜円管後流では下向き流れが生成され，円管後流両側では上向き流れが生成される．これは，傾斜円管により生成された傾斜渦管によるものである．また，円管後流すなわち低速領域が下向き流れによって，円管を下流に傾斜させた側に移動する．ただし，この低速領域は上下境界面を Slip BC として数値シミュレーションを行った結果でもみられたことから境界層によるものではない．以上のことは，矩形断面流路における 1 列傾斜円管で円管本数を変化させた場合や，円管列数を変化させた場合も同様な傾向・機構であるという結論を得た．

なお本研究は，㈶豊田理化学研究所の援助を受けて実施した．ここに記して謝意を表す．

引用文献

1) G. Xu, Y. Zhou, Exp. Fluids, **37**, 2004, 248.
2) S. Umeda, W.J. Yang, Exp. Fluids, **26**, 1999, 389.
3) A. R. Hanson, AIAA J. **4**-4, 1966, 738.
4) C.W. van Atta, AIAA J. **6**-5, 1968, 931.
5) T. Kawamura, T. Hayashi, JSME series B, **58**-548, 1992, 89.
6) A.J. Chorin, J. Comp. Phys., **2**, 1967, 12.
7) A. Roshko, NACA Rept., **1191**, 1954, 1
8) M. Shirakashi, JSME series B, **51**-468, 1985, 2499

シリコン基板上のナノワイア形成プロセスの制御と物性解明

吉村　雅満

Fabrication and Structural Study of Nanowires on Si(110) Surfaces

Masamichi YOSHIMURA

Pd/Si(110) and Au/Si(110) systems are in detail studied by scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED). After sub-monolayer deposition of Pd on Si(110) at room temperature, Pd clusters are formed and cover the up-and-down terrace structure of the Si(110) surface. After annealing to 870–1070 K, the up-and-down terrace structure disappears and a new structure with two equivalent domains is formed. From LEED observation, the structure is found to be a (4,2)×(-1,3) superstructure. On the basis of high-resolution STM images, a possible structural model of the (4,2)×(-1,3) reconstruction is proposed. The interaction of hydrogen with the reconstructed surface is also investigated. Molecular hydrogen dissociates at Pd sites and diffuses into Si sites. For Au/Si(110) surfaces, formation and evolution of nanowires have been studied on an atomic sclale. The real space image of (4,0)×(-1,3) structure, that is formed at 0.45 ML, has firstly been observed in the present study.

1. はじめに

カーボンナノチューブに代表されるナノサイズの幅をもつ1次元構造－「ナノワイア」は、次世代デバイスの配線材料、高密度メモリ、及び量子デバイスとして期待されている。特に、電子が一次元に閉じ込められていることから生じる電子状態の量子化や、一次元物性特有のパイエルス不安定性など、その基礎物理は極めて魅力的である。本研究では、シリコン上に直接金属ナノワイアを作成し、その構造や電子状態をトンネル顕微鏡を用いて調べることを目的とする。

本研究の特長は、シリコン基板として Si(110)表面を用いることである。この表面は Si(111),Si(001)基板と比較してより低次元原子構造を有しており、ナノワイア構築には最適の基板である。しかし、基板の原子構造はきわめて複雑であり、ほとんど研究されなかった。我々は数年前に Si(110)表面の高分解能観察に成功し、これを基にして原子配列モデルを提案した[1)]。

本稿では、Si(110)基板に Pd および Au からなるナノワイアを構築した結果について報告する。前者では Pd 吸着による新たな構造を見出し、トンネル顕微鏡／分光法(STM/STS)及び低速電子回折法(LEED)により原子構造のモデルを提案した[2)]。また後者では、1 ML 以下の吸着量で Au のナノワイアが形成されることを見出した。ナノワイア間の距離は吸着量に伴い減少することからナノワイアの密度が制御できることを示した。またナノワイア間の相互作用についても原子レベルで観察した。

2007年04月02日　受理
*豊田工業大学大学院工学研究科

2. Pdナノワイア

パラジウムは水素分子を解離する触媒として知られ、水素検知用センサーとして応用されている。また、今後の水素エネルギー社会において、水素吸蔵材としてもパラジウムは必要な物質である。しかし、一般的にパラジウムは高価であり、その使用量を減らす必要がある。最近、パラジウムをワイヤ状にすることで、より高感度なセンサーとして期待できることが報告されている[3)]。本研究ではさらなるワイアの高密度化を達成するために Si(110)基板上での Pd ナノワイア構築を試みた。

2.1　実験方法

実験はすべて超高真空チャンバー（到達圧力：2.0 × 10^{-8} Pa)で行なった。Si(110)清浄表面を得るために、1200 °C での瞬間加熱後、600 °C で 5 分間の加熱を行なった。Pd の蒸着は、抵抗加熱法により行ない、蒸着レートは 0.03 ML/min である。STM探針としてタングステンを用い、KOH 溶液にて電解研磨を行なった。

2.2 Pd/Si(110)再構成表面

Fig.1(a)に Si(110)-“16 × 2”清浄表面の STM 像を示す。この表面は、一原子層分の凹凸構造を有する。この表面に、1 ML 以下の Pd を蒸着し、600 ～ 800 °C で加熱すると、凹凸構造が崩れ、[-332]と[3-32]の 2 つの方

位をもつ新たな周期構造が形成される(Fig. 1(b))。LEED観察を行なった結果、(4, 2) × (−1, 3)の周期をもつ構造であることを明らかにした。ここで理想表面の単位格子であるa = [001], b = 1/2[−110]を基本ベクトルとして用いている。

Fig. 1(c)は、Fig. 1(b)中の四角で囲まれた部分の高分解STM像である。この表面は−2 Vから2 Vのフェルミレベル近傍では、バイアスの極性変化に対してSTM像のコントラストの反転が起こる。これは電荷移動によるものと考えられ、図中で示すように、占有状態で明るい列はPd、暗い列はSiで主に形成されていることが明らかになった。

Si(110)基板格子と(4, 2) × (−1, 3)再構成表面で得られたドット位置との詳細な比較を行なった結果、単位胞内にPdとSiアドアトムがそれぞれ2つ含まれる原子配列モデルを提案した(Fig. 1(d))。

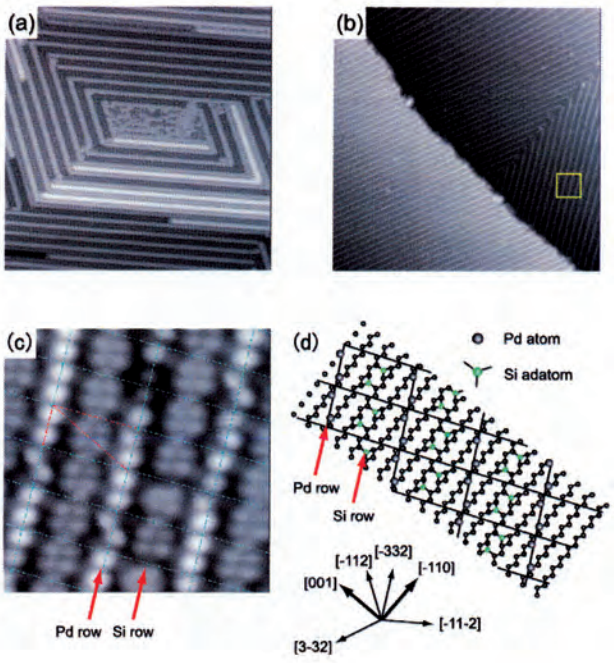


Fig.1. (a) STM image of Si(110)-"16 × 2" surface. (Vs=–2.00 V, It = 0.2 nA, 115 × 115 nm^2) (b) STM image of Pd/Si(110)-(4,2) × (–1,3) surface. (Vs = –2.00 V, It = 0.2nA, 115 × 115 nm^2) (c) High-resolution STM image of Fig.1(b). (Vs = –1.20 V, It = 0.6 nA, 10 × 10 nm^2)(d) A possible structural model of the (4,2) × (–1,3) surface.

2.3 Pd/Si(110)−(4, 2) × (−1, 3)表面と水素との相互作用

Fig. 2(a)に、(4, 2) × (−1, 3)構造のSTM像を示す。この表面に、200 Lの分子状水素を暴露すると、Fig. 2(b)に示すように、Pd列の輝点は部分的に消え、Si列中ではより強い輝点が観察される。挿絵の走査トンネル分光法(STS)の結果から、フェルミレベル近傍の状態密度が減少することを見出した。このことから、分子状水素が(4, 2) × (−1, 3)再構成表面上のPdの存在によって解離し、表面構造が変化したと考える。また、統計的な解析より、解離した水素はSi列に優先的に吸着していることを見出した。Si基板は、通常分子状水素を暴露してもほとんど反応しないが、Pd/Si(110)−(4, 2) × (−1, 3)再構成表面上ではPdの存在により分子状水素と反応することを見出した。

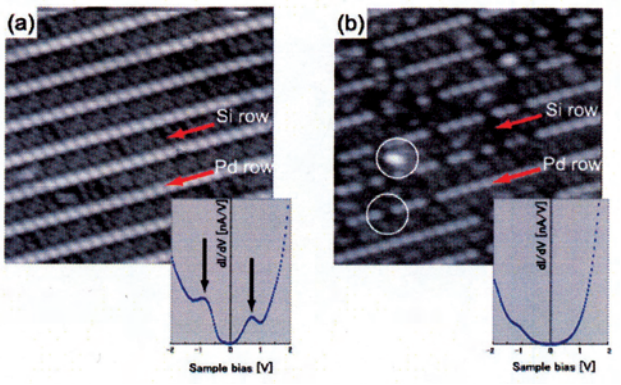


Fig.2. (a) STM image of Pd/Si(110) surface. (Vs=–1.25 V, It = 0.2 nA, 20 × 20 nm^2) (b) STM image ofthe Pd/Si(110) surface after dosing of H_2. (Vs=–2.00 V, It = 0.2 nA, 20 × 20 nm2)

3. Auナノワイア

Au/Si系では(111)面の他に、(111)の微斜面である(557)[4]、(775)、(335)、(553)[5]表面では原子ワイア(chain構造)が自己組織化的に作製されることが報告されており、この系は一次元結晶として物理的特性に興味が持たれている。Si(110)表面ではYamamotoらによって既に逆空間での構造解析がなされ3, 2×5構造に関しては既に走査型トンネル顕微鏡(STM)観察により、原子ワイアが確認されている[6]。

3.1 実験方法

試料はシリコンウェハから1.2 mm×13 mmのサイズに切り出したものを用いた。真空槽に導入後、試料の加熱を通電加熱により行い、約600 °Cで10時間以上脱ガスを行った。清浄表面である"16×2"再構成構造は、2.1と同様に、約1200 °Cでフラッシングし、その後約600 °Cで10分間アニーリングを行うことにより得た。金は通電加熱法により基板を600 °Cに保持しながら蒸着した。蒸着レートは0.058 ML/minである。その後約600 °Cで5分間アニールを行った。STM探針はφ0.3 mmのタングステンワイアを電解研磨して作製した。STM観察は超高真空下(2.0×10^{-8} Pa以下)、室温で行った。

3.2 Au/Si(110)表面(0.2–0.3 ML)

Fig.3 に 0.2 ～0.3 ML の金を蒸着した表面の STM 像を示す．この被覆量の間で chain 状の構造が形成される．chain 構造成長初期過程では，非常に多くのステップが形成され，凹凸の多い表面となる(Fig.3(a))．より拡大した画像によりこのステップは[-110]方向に 2 倍周期の構造を持つことがわかった．また所々chain 状の構造が伸びており，各 chain 構造内には輝点列が 2 列存在している．さらに蒸着量を増やすと，この chain 構造の密度が増え (Fig.3 (b))，[001]方向の間隔が，最初の 10 倍以上の間隔から，徐々に 5 倍に揃い，最終的には 2×5 構造が形成した(Fig.3 (c))．2 x 5 構造の高分解 STM 像を Fig.4 に示す。この構造では広いテラスが形成し，矢印に示すように chain 構造上で輝点の位置が所々入れ替わっている様子が観察された.この 2×5 ユニット内には最表面 Si 原子が 20 個存在するが，蒸着量から金原子は 6 個存在することが分かる.chain 構造は 2 列存在するので，このユニットを形成している輝点 1 つが金原子 3 つに対応している.よって,この輝点はトライマー(三量体)であると仮定し，Fig.5 に示す構造モデルを提案した．このモデルでは chain 構造内で金のトライマー列が 2 列存在しており，片方のトライマー列が僅かに高く存在している．この高さの差は電子構造の高さの差であり、Si(001)でのバックリングダイマーに似た効果で説明できると考えられる。

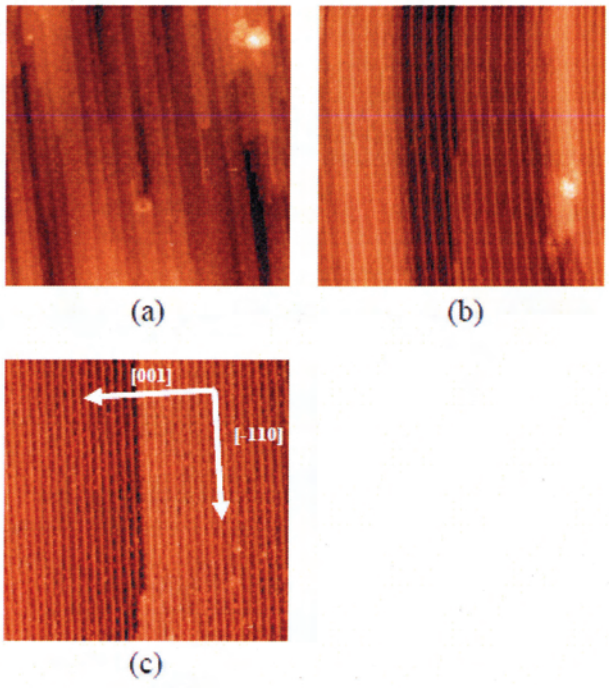


Fig.3. STM images of formation processes of the Au nanowires: (a) 0.2 ML (b) 0.25 ML (c) 0.3 ML, Vs =2.0 V, I = 0.10 nA, 100 x 100 nm^2

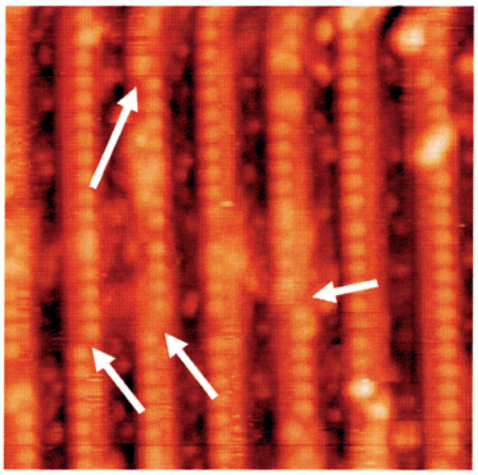


Fig.4. High-resolution STM image of 5 x 2 structure

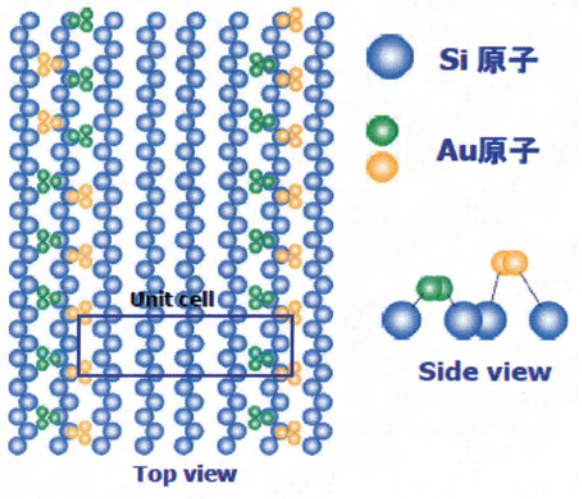


Fig.5. Structural model of 5 x 2 structure

3.3 Au/Si(110)表面(0.3–0.45 ML)

2×5 構造から更に金を蒸着していくと,chain 構造同士の距離が徐々に狭まっていく． 0.45 ML になると，Fig.6 に示すように，2×5 構造と同様に数百 nm のオーダーで平坦なテラスが形成される．このテラスでは chain 構造は輝点列がジグザグの構造に変化している.この構造が，Yamamoto らが報告した(4,0)×(-1,3)構造である．[6)]

また Fig.6 中央部にドメイン境界が観察される。これは基板である Si(110)の結晶対称性を反映したものとなっている。

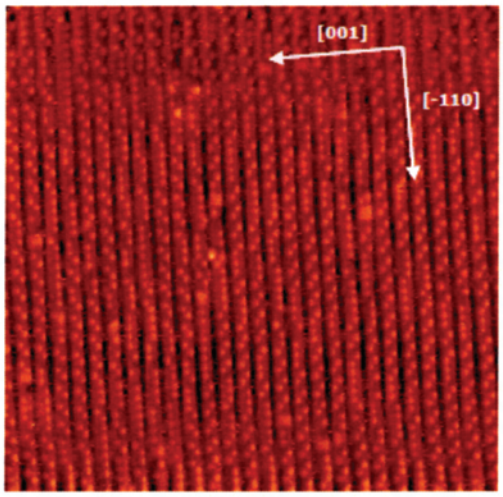


Fig.6. STM image of (4,0)×(-1,3) structure

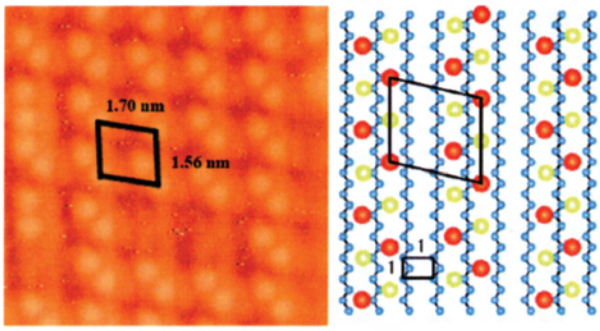


Fig.7. High-resolution STM image of (4,0)×(-1,3) and a possible structural model

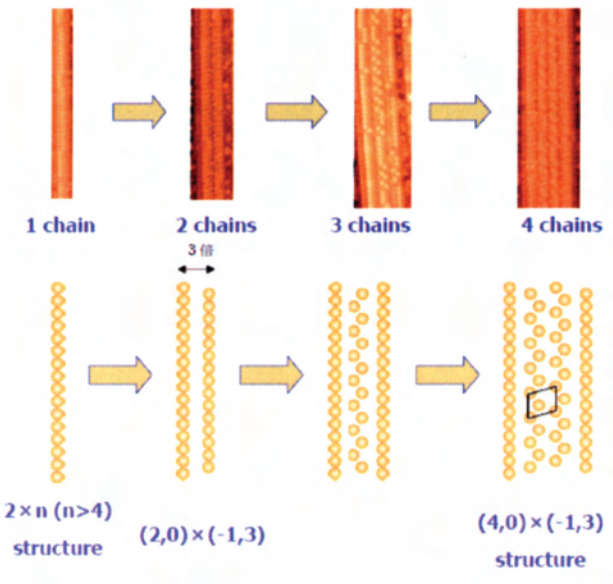


Fig.8. STM image of (4,0)×(-1,3) structure

極めて興味深いことは、これらのジグザグ列は、すでに述べた chain 構造内の二列の輝点列が交互に明るく観察された結果であることである(Fig.7)。またこれらのジグザグ輝点は室温においてゆらいでいることも観察された。このことからもジグザグを構成する輝点は同等な構造を有していることがわかる。最後に、蒸着量を増加させた時に観察された chain 列の振る舞いを Fig.8 にまとめた。ここでは便宜上，[001]方向の chain 同士の間隔が 4 倍以上の場合，chain が独立しているとみなし，1 本と数えている．Au の被覆量が増えるごとに chain 同士の間隔が狭まっていき，[001]方向の間隔が 3 倍の構造が増えていく．この chain の数が 3 本以上になると両脇の chain に挟まれる中央の chain 列内の輝点がジグザグに配列する．この領域が増えていくことにより，(4, 0)× (-1, 3)構造が形成される．

4. おわりに

以上、Pd/Si(110)に関しては、Pd を蒸着した Si(110)表面を 600 °C 以上で加熱すると、凹凸構造が崩れ、ダブルドメイン構造である(4, 2) × (-1, 3)構造が形成される。この構造モデルを提案した。また、Pd/Si(110)-(4, 2) × (-1, 3)表面上では、分子状水素は表面上の Pd の存在により解離し、Si 列に優先的に吸着することを明らかにした。すなわち Pd が水素解離のための触媒として働くことがわかった。

Au/Si(110)に関しては、吸着量に伴い、２列からなるナノワイア構造の間隔が変化するプロセスを明らかにした。ナノワイア間が狭くなると、直線状であったナノワイヤがジグザグの列となることを見出した。今後はこの chain 構造の低温での物性を解明する予定である。

以上述べた研究は，豊田工業大学大学院工学研究科上田一之教授、同修士課程学生、大平豊氏、田中正典氏との共同研究の成果である。また、研究の一部は文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業（平成１８年度～２０年度）の私学助成を得て行われた。ここに記して心より感謝する．

引用文献

1) T. An, M. Yoshimura and K. Ueda, Phys. Rev. **B61** (2000) 3006.
2) Y. Ohira, M. Yoshimura and K. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 1630.
3) E. C. Walter, F. Favier and R. M. Penner, Anal. Chem. **74** (2002) 1546.
4) H. W. Yeom et al., Phys. Rev. **B 72**, 035323 (2005).
5) J. N. Crain et al., Phys. Rev. **B 69**, 125401 (2004).
6) Y.Yamamoto, Surf. Sci. **271**, 407 (1992).

せん断流動下での会合性液晶のレオロジーの研究

谷　口　　貴　志

Rheology of Self-Assembled Liquid Crystal under Shear Flows

Takashi TANIGUCHI

We are addressing to reveal rheological properties of self-assembled liquid crystal under shear flow by using mean field type equations for orientation distribution functions. In the present work, the system we considered consists of rods with various lengths that are assumed to be fixed. We derive Fokker-Planck equations for orientation distribution functions. Using the equations, we simulate dynamics of binary mixture of rod-like molecules under shear flows. We found that there exists a parameter region where the dynamical behaviors of short and long rods are different (e.g., short: wagging, long: tumbling).

1.　はじめに

近年、光学的異方性を有する薄膜材料の作成に会合性液晶溶液が用いられている。この会合性液晶を用いて光学的な異方性を発現させるには、会合した液晶相の配向を制御する必要があり、主にせん断印加による流動配向の方法が用いられている。通常、液晶相は構成分子の固有の形状異方性に由来しているのに対し、ここで扱う会合性液晶は、１つ１つの分子では液晶相を示さないが、会合体を形成し初めて液晶相が出現するものである。よって、この系は会合分子の長さに関して本質的に多分散系であり（図 1(a)）、流動下ではこの長さの分布関数が時間と共に変化しながら、複雑な流動配向及びせん断応力応答を示す。また、会合後の液晶分子は図 1 (b), (c)のように単純な一軸性形状でない場合もあり、理論的取り扱いが非常に難しい場合も少なくない。本研究では、会合後の形状が 1 軸性を示す図 1(a)のような系に焦点を当て、このような系にせん断流動を印加した時の配向挙動

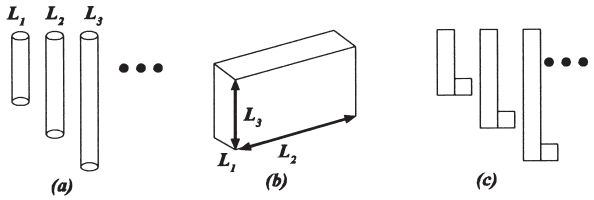


図 1. (a)長さに分布がある場合，(b) 二軸単分散，(c) 形状が棒から少し違っている場合

および流動挙動を計算機シミュレーションの方法により明らかにすることを目的としている。

2007 年 03 月 26 日　受理

2.　数値計算モデル

2.1 長軸の長さ分布の扱いと自己無撞着理論

図 1(a)のように長軸の長さに分布がある液晶や液晶の形状が棒状から少しだけずれているような液晶系にせん断を加えたときの液晶の流動や配向分布、応力の応答はどうなるだろうか。また、このような棒状分子を形成している分子が会合性のものであれば、流動により会合と分裂を引き起こし、非流動下とは違う会合体のサイズ分布が実現されるだろう。このような会合により棒状分子を形成し、それが液晶性を示す液体のレオロジー挙動が如何なるものかを明らかにして行きたいというのが本研究の最終目標である。

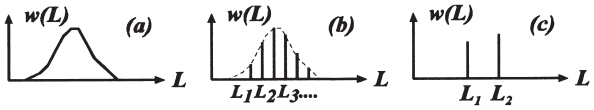


図 2. (a) 連続分布の場合、(b) 連続分布を離散近似した場合と (c) 二様分布の場合

せん断流動下での液晶分子の振舞いの研究は、一軸性液晶（単分散系）に関しては Kuzuu[1] らや Larson[2] らによって、二軸性液晶（単分散系）の理論に関しては Fialkowski[3] によって進められてきた。また近年、蝶野と辻ら[4] により、ネマチック液晶の流動挙動が数値計算により明らかにされている。そこでは、一つの液晶分子に着目し、その分子の周りの液晶分子の効果を平均場として取り込むものである。実際には、一つの液晶分子のディレクタに関する方程式を考えるのではなく、液晶のディレクタの配向分布関数に着目している。一方、一本の液晶分子の配向そのものに着目する方法としては、一本の液晶分子の Langevin 方程式を考えることに相当し、

ここで考えている方法は、それと等価な分布関数空間の方程式(Fokker-Plank 方程式)を考えることに相当する。

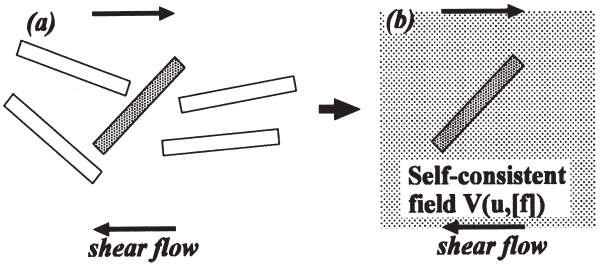


図 3. 平均場理論についての概念図 (a) 多体問題としての扱い。(b) 周囲の分子の寄与を平均場として捉える。

つまり、図 3(a)の問題を、図 3(b)のように、周りの分子の効果を平均場 V として取り込み、そこでの自己無撞着な状況を考えることに相当する。本研究においても同様な方法を考える。既に述べたように、最終的には液晶分子の長さに分布があり、その分布が時間と共に変化する場合を扱いたいのだが、まず、最も簡単な場合として図 2. のように、液晶分子の長さが離散的な値のみを取り、それらに分布がある場合について考えることにする。その後、最も簡単な場合である長さ分布が二様分布で与えられる場合について数値計算結果を述べる。

2.2 運動方程式

直径 d、長さ L_α の棒状液晶 (α) がそれぞれ、数密度 C_α で混合している系を考える。この液晶分子 α の配向分布関数を $f_\alpha(\boldsymbol{u},t)$ とする。ここで $\boldsymbol{u}$ は配向単位ベクトルである。この系にせん断流動を印加した時の配向分布関数が満たすべき時間発展方程式は次のように書き表される。

$$\frac{\partial}{\partial t} f_\alpha(\boldsymbol{u},t) = -\Re \cdot \boldsymbol{j}_\alpha$$

$$\boldsymbol{j}_\alpha \equiv \boldsymbol{\omega}_\alpha f_\alpha - D_r\left[\Re f_\alpha + \frac{1}{kT} f_\alpha \Re V_\alpha(\boldsymbol{u},[f])\right]$$

ここで、D_r は回転拡散係数、k はボルツマン定数、T は温度である。$\boldsymbol{\omega}_\alpha$ は棒状会合分子の回転角速度であり、Jeffery の理論から

$$\boldsymbol{\omega}_\alpha = \frac{p_\alpha^2 - 1}{p_\alpha^2 + 1}\left[\boldsymbol{u}\times(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{u})\right] - \left[\boldsymbol{u}\times(\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{u})\right]$$

$$\boldsymbol{A} \equiv (\boldsymbol{\kappa}^t + \boldsymbol{\kappa}), \quad \boldsymbol{\Omega} \equiv (\boldsymbol{\kappa}^t - \boldsymbol{\kappa})$$

であることが知られている。[1] ここで $\boldsymbol{\kappa}$ は速度勾配テンソルで、上添え字の t は、行列の転置をとることを意味する。上記の方程式中の $\boldsymbol{j}_\alpha$ は分布関数空間の流束であり、以下の 3 つの項：

(1) 右辺第一項：せん断流動の効果によって、配向 $\boldsymbol{u}$ へ入って来る流束。
(2) 右辺第二項中の第一項：熱揺らぎによって、配向 $\boldsymbol{u}$ へ入って来る流束。
(3) 右辺第二項中の第二項：周りの分子に由来する平均場の効果により配向 $\boldsymbol{u}$ へ入って来る流束。

から成っている。

2.3 相互作用ポテンシャルと Maier-Saupe 近似

長軸の長さが L_α の棒状会合分子は平均場ポテンシャル

$$V_\alpha(\boldsymbol{u},\{f\}) = \sum_\beta U_{\alpha\beta} \int f_\beta(\boldsymbol{u}',t)\sin\gamma(\boldsymbol{u},\boldsymbol{u}')d\boldsymbol{u}'$$

を通して相互作用する。ここで、$\Re$ は回転演算子で、

$$\Re = \boldsymbol{u}\times\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{u}}$$

$\gamma(\boldsymbol{u},\boldsymbol{u}')$ は、配向ベクトル $\boldsymbol{u}$ と $\boldsymbol{u}'$ が成す角である。(図 4)

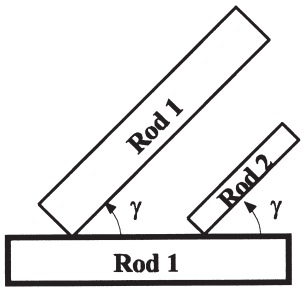


図 4. 棒状分子 1 が感じる相互作用

また、相互作用係数 $U_{\alpha\beta}$ は、排除体積に関する幾何学的考察と Onsager の近似により、

$$U_{\alpha\beta} = kTC_\alpha L_\alpha L_\beta d$$

が得られる。排除体積効果を考慮した自己無撞着場の計算は、各配向に対し毎回積分を計算する必要があるため数値計算の負荷が高い。そこで、ある程度の精度を保ち、計算負荷を低減出来る近似として Maier-Saupe 近似が有効である。本研究においても多成分系の計算にこの近似を用いることにする。Maier-Saupe 近似下では、自己無撞着場ポテンシャルは、

$$V_\alpha = -\frac{3}{2}kT\sum_\beta U_{\alpha\beta}\boldsymbol{uu} : \boldsymbol{S}_\beta$$

$$\boldsymbol{S}_\beta = \int \boldsymbol{uu}\, f_\beta(\boldsymbol{u},t)\, d\boldsymbol{u} - \frac{1}{3}\boldsymbol{I}$$

で与えられる。ここで $\boldsymbol{I}$ は単位行列で、$\boldsymbol{S}_\beta$ は長軸の長さが L_β の棒状会合分子の秩序パラメータテンソルである。

2.4 多成分系での回転拡散係数

長軸の長さ分布が多分散分布である系の場合、長さの違う成分間の回転拡散係数の違いが動的現象に強い影響を与えると考えられる。拡散係数の長軸と短軸のアスペクト比 $p_\alpha(= L_\alpha/d)$ 依存性に関しては、Tube の概念を用いて、土井ら [5] によって求められている。しかし、多分散系については今まで議論されたことがない。上述のよ

うにこの系においては、回転拡散係数は現象に本質的な影響を与える可能性があるので、土井らの Tube 理論と同様な考えを用いて、多成分系に理論を拡張した。ここではその詳細について述べる。

多分散系においては、回転拡散係数 $D_{r\alpha}$ は会合分子の長軸と短軸のアスペクト比、濃度、周囲の会合分子の配位に依存する。多分散系の回転拡散係数が、希薄濃度の場合や単分散の場合の回転拡散係数とどのように違うかを理解する上で、まずは希薄系と単分散の準濃厚系の場合について述べ、多分散系では濃度に応じてどのように書き表されるかを述べる。

(a) Dilute region

棒状会合体の濃度が十分希薄である場合、回転拡散係数は、流体効果を無視した場合と考慮した場合とで

$$D_{r0}=\frac{4kT}{\pi\eta_s L^3} \qquad \text{: No Hydrodynamic effect}$$

$$D_{r0}=\frac{3kT}{\pi\eta_s L^3}(\ln p\ -0.8) \qquad \text{: Hydrodynamic effect}$$

で与えられる。

(b) Semi-dilute region : Mono-disperse

準濃厚系では、回転拡散係数は、周りの分子の存在により、かなり抑制され、

$$D_r = A\frac{D_{r0}}{(cL^3)^2}$$

で与えられる。ここでの因子 A の正確な値は、理論的にはよく分かっていない。実験から得られた値によれば、それは、かなり大きく、1000〜10000 のオーダーの定数であることが知られている。一方、棒状分子の分布が異方的な場合には、回転拡散係数は更に修正を受け、

$$D_r(\boldsymbol{u}) = D_r\Big/\left[\frac{4}{\pi}\int|\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{u}'|\,f(\boldsymbol{u}')d\boldsymbol{u}'\right]^2$$

と表わされ、拡散係数が棒状分子の配向方向に依存する。Doi と Edwards は、更なる近似をおこなった[5]。つまり、$D_r(\boldsymbol{u})$ の表式の分母の二乗の中身を配向分布関数で平均化する近似である。つまり、

$$\overline{D}_r = D_r\Big/\left[\frac{4}{\pi}\iint|\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{u}'|\,f(\boldsymbol{u})f(\boldsymbol{u}')d\boldsymbol{u}d\boldsymbol{u}'\right]^2$$

これに Maier-Saupe の近似を用いると、

$$\overline{D}_r \cong D_r\Big/\left[1-\frac{3}{2}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{SS})\right]^2$$

と表せる。蝶野ら[4]は、単分散系の棒状分子ダイナミクスにこの式を用いて解析を行っている。

(c) Semi-dilute region : Poly-disperse

準濃厚系では、回転拡散係数は周りの分子の存在により、かなり抑制されることを述べた。では、長さの異なる複数種の棒状分子が存在する場合は、回転拡散係数はどのように表現されるのか。動的現象を扱うには、回転拡散係数の長さや濃度依存性が非常に重要である。当然、実際の回転拡散は、棒状分子が置かれた局所的な状態(周りの分子の配向の分布や濃度)に強く依存する。さらに、その表式に平均化の近似を行った回転拡散係数を導出することは、後に行う数値計算を効率よく進める上で非常に有効である。ここでは Doi-Edwards の議論[5]を拡張して得られた結果のみを示す。

直径 d、長さ L_α $(\alpha=1,2,\cdots n)$ が数密度 C_α で存在する混合系を考える。このとき、α 種の回転拡散係数 $D_{r\alpha}$ は、次のように表される。

$$\frac{D_{r\alpha}(\boldsymbol{u})}{D_{r\alpha 0}} = \frac{A}{L_\alpha^4}\left[\sum_\beta C_\beta L_\beta\int|\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{u}'|\,f_\beta(\boldsymbol{u}',t)d\boldsymbol{u}'\right]^{-2}$$

$$D_{r\alpha 0}\equiv\frac{3kT}{\pi\eta_s L_\alpha^3}(\ln p_\alpha - C)$$

もし回転拡散係数に、配向依存性を考慮するならば、この式を用いる必要があるが、数値計算上、重い計算となる。よって、Maier-Saupe 近似を適用すると、

$$\widetilde{D}_{r\alpha}\equiv\frac{D_{r\alpha}}{D_o}=\frac{\ln p_\alpha-0.8}{p_\alpha^m}\left[\sum_\beta\widetilde{C}_\beta p_\beta\left(1-\frac{3}{2}\boldsymbol{uu}:\boldsymbol{S}_\beta\right)\right]^{-2}$$

$$D_o\equiv\frac{48kT}{\pi^3\eta_s d^3}B,\quad \widetilde{C}_\beta\equiv C_\beta d^3$$

が得られる。また、方程式の無次元化を行うため、時間単位に D_o の逆数を用いると時間発展方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial\tilde{t}}f_\alpha(\boldsymbol{u},\tilde{t})=-\mathfrak{R}\cdot\left[\ \widetilde{\boldsymbol{\omega}}_\alpha f_\alpha-\widetilde{D}_{r\alpha}(\boldsymbol{u})\left(\mathfrak{R}f_\alpha+f_\alpha\mathfrak{R}\widetilde{V}_\alpha(\boldsymbol{u},[f])\right)\ \right]$$

$$\widetilde{V}_\alpha(\boldsymbol{u},[f])=-\frac{3}{2}\sum_\beta\widetilde{U}_{\alpha\beta}\,\boldsymbol{uu}:\boldsymbol{S}_\beta,\quad \widetilde{U}_{\alpha\beta}=2\widetilde{C}_\beta p_\alpha p_\beta$$

$$\widetilde{D}_{r\alpha}(\boldsymbol{u})=\frac{\ln p_\alpha-C}{p_\alpha^{\,m}}\left[\sum_\beta\widetilde{C}_\beta p_\beta\left(1-\frac{3}{2}\boldsymbol{uu}:\boldsymbol{S}_\beta\right)\right]^{-2},\quad m=7$$

となる。

3. 数値計算結果

3.1 せん断流動下での液晶の振る舞い

液晶相において、系にせん断流動を印加すると、せん断速度を大きくするにつれ、まず、液晶分子がせん断平面内を、回転する Tumbling 相が現れ、更に、せん断速度を上げて行くと、配向方向が振動する Wagging 相に入る(図 5 参照)、そして、更に、せん断速度を増加させると、液晶分子が一定方向を向き、時間的に変化しない Flow Aligning 相が現れることが知られている。



図 5. せん断流動下での液晶分子の動的挙動の相図.

多分散性の影響を調べるために、まず、液晶分子のアスペクト比が単分散の場合についてせん断流動印加後の液晶分子の配向挙動を数値計算により調べた。印加したせん断流動は、流動方向が x 方向、速度勾配方向が y 方向、速度の中立方向が z 方向である。せん断流動下では液晶の配向方向は x-y 平面内にある。よって、液晶分子の配向挙動を調べるのに液晶分子方向と x とが成す角 ϕ [rad] の時間変化を調べるのが有効である。図 6 に、アスペクト比 p=10, 無次元濃度 $\tilde{c}$=7 の単分散液晶系に、様々なせん断速度の流動を印加した場合の液晶分子の配向の動的挙動を示す。図に示す線は配向が最も高い位置の時間発展を示したものである。

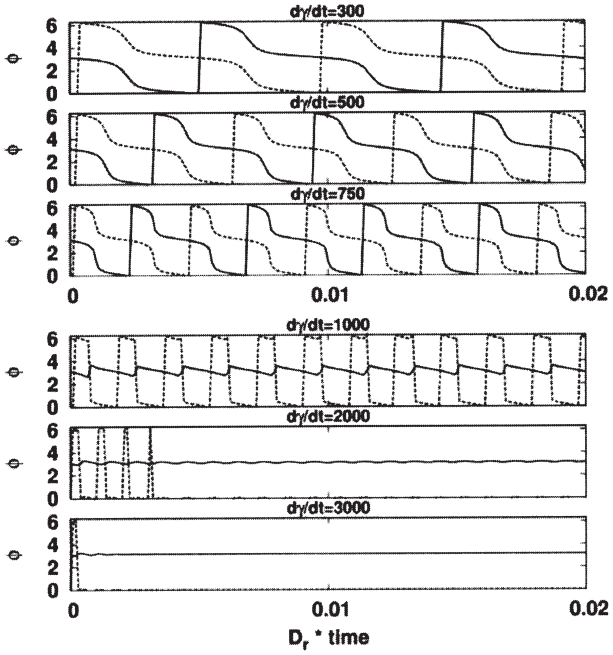


図 6. 上から順に、$\tilde{\dot{\gamma}}$ = 300, 500, 750, 1000, 2000, 3000 の場合の、液晶分子の配向の期待値の時間発展. $\tilde{\dot{\gamma}}$ =750 より小さいせん断速度で Tumbling 相、$\tilde{\dot{\gamma}} \cong$1000 で Wagging 相、$\tilde{\dot{\gamma}} \approx$2000 以上で Aligning 相となる。

図 6 からわかるように、せん断流動下で単分散の棒状液晶分子系が示す典型的動的挙動(低せん断速度領域で Tumbling 相、次に Wagging 相、さらにせん断速度を上昇させると Wagging 相が出現する)を示している。無せん断流動下では、無次元濃度 $\tilde{c} \cong 2.18$ (Onsager の厳密解)で Isotropic-Nematic 相転移が起こることが知られている。この転移点近傍でせん断流を印加すると、どのような相が現れるかを調べるために、動的挙動の濃度とせん断速度依存性を調べた。図 6 と同様にアスペクト比が p=10 の系についての結果を示す。図中には 3 つの波線があるが、無次元濃度 $\tilde{c} \cong 2.18$ の線は静止場下での Isotropic-Nematic 転移のラインである。また残りの 2 つの線は動的相の相境界を表している。●が Tumbling 相、×が Wagging 相、■が Aligning 相を表している。

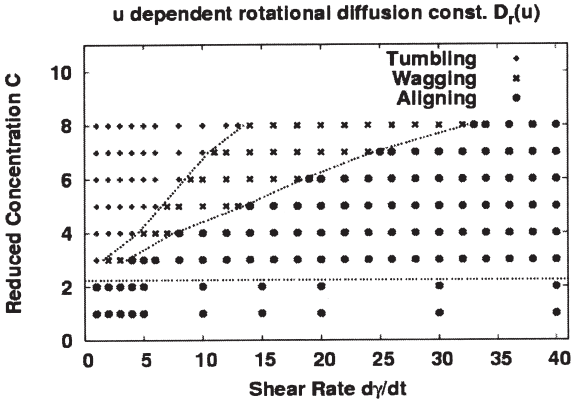


図 7. アスペクト比 p=10 の液晶分子の動的挙動のせん断速度と分子濃度依存性

ここで、興味深いことは静置下で Isotropic(等方)相であった無次元濃度 $\tilde{c} \cong 2.18$ 以下の系にせん断流動を印加すると Nematic 相が出現し流動配向が誘起されることである。図 8 に各せん断速度で、どの程度の配向が実現されているかを示す。この図から分かるように、濃度が濃いほうが秩序度は高く、無次元濃度 $\tilde{c} \cong 2$ ではせん断速度が大きい領域で秩序度が 0.6 まで到達している。応用の観点から考えると、液体としては低粘度で、秩序度の高い流動配向を示す材料が望まれている。この結果から配向状態を実現するには、必ずしも静止下で Nematic 相を示している濃度の材料を用いる必要はないことがわかる。また、ある程度以上の秩序度が必要な場合は、Isotropic-Nematic 相転移点近傍の等方相を示す濃度の系にせん断流動を印加するのが有効である。

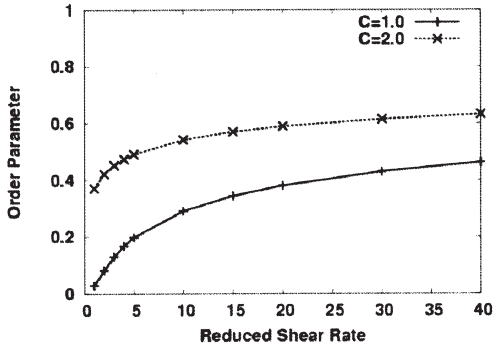


図 8. 無次元濃度 $\tilde{c} \cong$ 1.0, 2.0 の系の秩序度を無次元せん断速度の関数として示す。

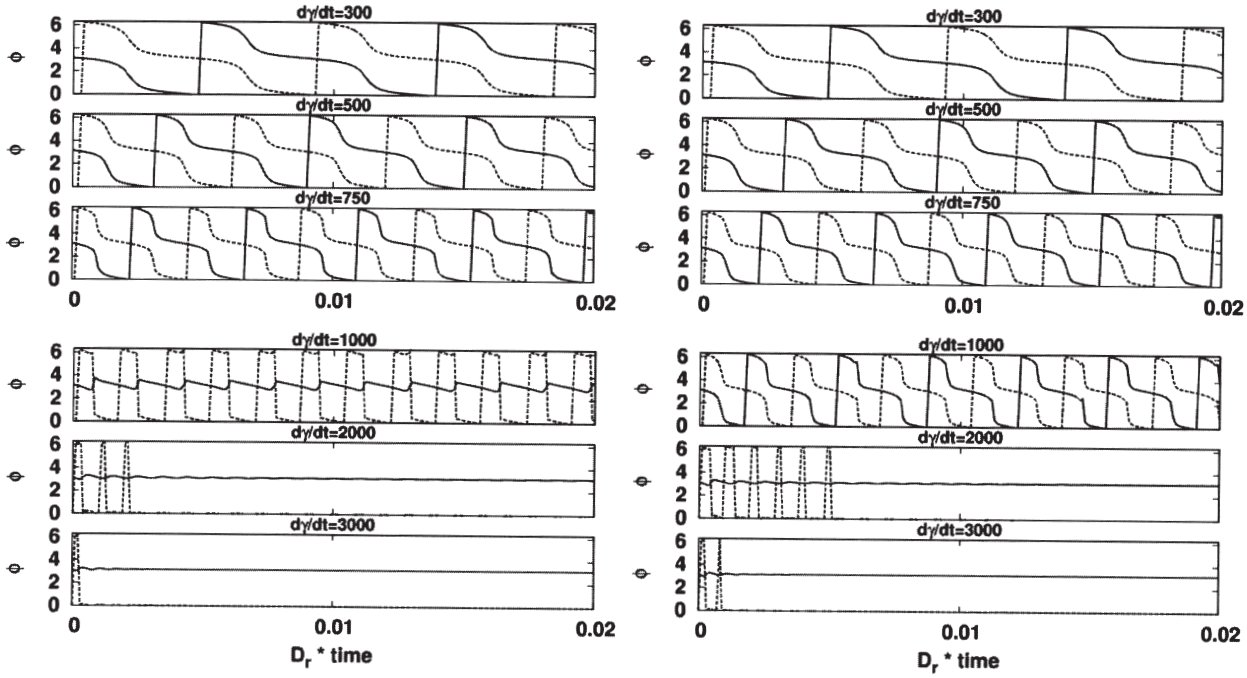


図 9. 液晶分子の長軸と短軸のアスペクト比 p が二様分布である系 ((1)左図 $p0=10$, $\tilde{c}0=6$, (2)右図 $p1=20$, $\tilde{c}1$)のせん断流動下での動的挙動。

つぎに、系を構成している液晶分子の長軸が多分散である場合を考えたいが、本年度は、分子の長軸の分布が二様分布系をしている系について調べた。ここでは、今までのべた単分散の系（長軸と短軸のアスペクト比 p=10）に少量の長い液晶分子成分（p=20）を添加したことによる系の動的挙動への効果について報告する。アスペクト比が $p=10$ の系に少量の長分子成分（$p=20$）を添加した場合、広いパラメータ領域において短い分子も長い分子は、ほぼ同様な配向挙動を示す。一方、図 9 の $\tilde{\dot{\gamma}}$=1000 で示されているように、短分子成分と長分子成分がそれぞれ違う流動配向挙動を示す領域があることが分かった。図 9 は、それぞれの濃度が $\tilde{c}0=6.0$, $\tilde{c}1=1.0$ の場合であるが、$\tilde{c}=\tilde{c}1+\tilde{c}2=7$ を保ったままで、他の濃度比にした場合においても、二種類の動的な配向挙動が混在する領域が存在した。

4. おわりに

最後に、この研究はまだ最終的な目標に到達していないことを申し述べておきたい。会合性液晶の理論的扱いはまだまだ発展途上にある。ここまでの研究では、液晶分子の長さの多分散性を如何に扱い、どのように定式化するかに取り組んだ。動的過程で分子同士が巡り合い自己会合したり、分裂したりするプロセスを取り込むことは今後の課題である。今回扱った方法は、そのような拡張が可能な枠組みであり、近い将来、会合、分裂プロセスを含む扱いが可能であるようにしていきたいと考えている。

以上述べた研究の数値計算の多くの部分は，（財）豊田理化学研究所の嘱託研究員に対する研究費で購入した高性能数値計算機によるものである。また、ここで述べた研究の一部は，科学研究費補助金「特定領域研究」（ソフトマター物理）によって進められた．ここに記して心より感謝する．

引用文献

1) N. Kuzuu and M. Doi, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 1983, 3486.
2) R. G. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Butterworths. ISBN 0-409-90119-9
3) M. Fialkowski, Phys. Rev. E **55**, 1997, 2902.
4) 蝶野 成臣，辻 知宏，液晶(日本液晶学会誌) **3**, 1999, 107
5) M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford, ISBN 0-19-851976-1.

Fyn チロシンキナーゼ過剰発現による恐怖条件づけ障害の分子機構

児 島 伸 彦

Molecular mechanism for impaired conditional fear in Fyn-overexpressing mice

Nobuhiko KOJIMA

Fyn tyrosine kinase has critical roles in transducing extrasynaptic signals to intracellular signaling cascades that participate in synaptic function including synaptic plasticity. In the present study, biochemical and behavioral phenotypes of Fyn-overexpressing mice (Fyn-TG) were analyzed to characterize the Fyn signaling in fear conditioning. Tone-dependent conditioned freezing was significantly attenuated in Fyn-TG. The selective NR2B antagonist ifenprodil, when administered before conditioning, restored conditioned freezing in Fyn-TG. These results suggest that impairment of conditioned fear in Fyn-TG is caused by disruption of the NR2B-containing NMDA receptor function. The biochemical data support the notion that NMDA receptor activity is tightly correlated with protein tyrosine phosphorylation. We identified the NR2B and PSD-95 as Fyn substrates. Fyn might regulate acquisition of tone-dependent conditioned fear through the regulation of NMDA receptor trafficking.

1. はじめに

Fyn は Src ファミリーに属する非受容体型チロシンキナーゼで、脳内に広く分布している．海馬 CA1 錐体細胞シナプス伝達の長期増強（long term potentiation; LTP）がチロシンリン酸化に依存しているとの薬理学的知見を受けてノックアウトマウスを解析した結果、数あるチロシンキナーゼの中で Fyn が LTP 誘導に重要であることがわかった．LTP 障害とともに Fyn ノックアウトマウスは Morris 水迷路学習の障害も示すことから、Fyn はシナプス可塑性と学習機能に重要な分子として一躍注目を集めることとなった [1]．本研究は Fyn がどのような分子メカニズムでシナプス可塑性や学習記憶に関わっているかを知ることを目的として、Fyn を脳で過剰に発現するトランスジェニックマウス（Fyn-TG）を用いて行動解析と生化学解析を行った．

2. 実験方法

2.1 Fyn トランスジェニックマウス

本研究で用いた Fyn-TG は筆者が米国コロンビア大学に留学中に作成したものである [2, 3]．内在の Fyn 活性の 8 倍と 3 倍の過剰発現のみられる系統 N8 および N39 をそれぞれ C57BL/6J との交配により継代した．生後 2.5-5 ヶ月齢の♂を実験に供した．トランスジーンを持たない同腹個体を対照とした．

2007 年 03 月 30 日　受理

2.2 恐怖条件づけ

条件づけは防音箱内に設置した床に通電グリッドを配したショックチェンバー内で行った．条件刺激（conditioned stimulus; CS）としての音刺激(70dB、10kHz トーン、10 秒間)、無条件刺激（unconditioned stimulus; US）としての床からの電気ショック（0.3mA、1 秒間）はコンピュータソフト FZC ver.2.2（小原医科産業）上で制御した．マウスをショックチェンバーに入れ、1 分後に CS と US の組み合わせ刺激を 20 秒間隔で 2 回提示した．刺激の 50 秒後にマウスをチェンバーからホームケージに戻した．一定時間（1 時間後および 24 時間）後に次の記憶テストを行った．音の CS によるテストではマウスをショックチェンバーとは異なる種類のチェンバーに入れ、1 分後に音の CS を 1 分間提示した．コンテクスト（文脈）の CS によるテストではマウスを条件づけに用いたショックチェンバーに 2 分間入れた．これら CS に対して引き起こされるフリージング（すくみ反応）を条件づけ恐怖反応とした．フリージングの程度は 1 秒間以上の無動状態を計測し、1 分間毎のフリージング%として表示した．

2.3 イムノブロット解析・免疫沈降

Fyn-TG を断頭後すみやかに脳出しし、各脳部位を氷上で切り出した．10 倍量の RIPA バッファー（10mM Tris-HCl, pH7.5, 1% ノニデット P-40, 0.1% デオキシコール酸ナトリウム, 0.1% SDS, 0.15M NaCl, 1mM EDTA,

1mM バナジル酸ナトリウム，Complete™-EDTA free (Roche)）でホモジェナイズし、15,000rpm、15 分の遠心分離後上清を回収した．蛋白量は Lowry 法で行った．イムノブロット解析のためには 25μg 蛋白質を SDS-PAGE し、PVDF 膜へ転写後各種抗体と反応させた．シグナルの検出は HRP 標識二次抗体を使った ECL™（GE Healthcare）による化学発光法で行った．画像は蛍光画像解析装置 LAS-1000（Fuji film）で取得した．

特定蛋白質のチロシンリン酸化をみるためには免疫沈降法／イムノブロット解析を用いた．1％SDS で可溶化した膜蛋白質 500μg を 10 倍量の RIPA-SDS バッファー（上記の RIPA バッファーの組成に SDS を含まないもの）で希釈したサンプルと抗体 1μg を 4℃で一晩反応させ、抗原–抗体複合体を Protein G セファロースで沈殿させた．免疫沈殿物を上記の方法でイムノブロット解析した．

2.4 単離 PY100 蛋白質の質量分析

Fyn-TG 前脳の RIPA バッファー抽出液を PY-20 アガロースと 4℃で一晩反応させた後、0.1% Tween-20 を含む TBS で洗浄し、PY-20 アガロースに結合したリン酸化蛋白質を 5mM フェニルリン酸で溶出した．6% SDS-PAGE ゲルに泳動し、クマシーブリリアンブルーによる蛋白染色後分子量 100kDa 付近の蛋白質バンドを切り出した．ゲル片は脱染色後脱水、還元、アルキル化して、37℃で一晩トリプシン消化した．消化後のペプチドをアセトニトルリルで抽出し、MS/MS 法によりペプチドの一次配列を決定した．ペプチド配列結果から Mascot 検索によってサンプル中に含まれる蛋白質を特定した．

2.5 His タグ蛋白質の *in vitro* リン酸化

マウス脳全 cDNA から特異的プライマーを使って PCR で増幅した PSD-95 cDNA の全長と、その部分欠失断片を翻訳フレームに合わせて 6xHis タグ発現ベクター pTrcHis（Invitrogen）に導入した．各クローンは大腸菌 BL21 株に形質転換し LB 培地中で培養し、IPTG 添加により融合蛋白質を発現誘導させた．誘導後 3 時間で大腸菌を回収し B-PerII（Pierce）で菌体を処理し、融合蛋白質を調製した．

融合蛋白質を精製 Mg^{2+}/ATP 存在下で Fyn と反応させた（30℃で 30 分間）．リン酸化蛋白質は PY20 によるイムノブロット解析で検出した．

3. 結 果

3.1 蛋白質チロシンリン酸化の変化

Fyn-TG では外来性の Ca^{2+}/カルモジュリンキナーゼ IIαのプロモータ領域の制御により前脳ニューロン特異的に Fyn トランスジーンを過剰に発現する [2, 3]. Fyn 過剰発現による蛋白質のチロシンリン酸化変化を調べた．抗リン酸化チロシン抗体 PY20 による脳蛋白質のイムノブロット解析の結果、Fyn-TG(N8)脳では少なくとも 4 種類の蛋白質のチロシンリン酸化が増強していることがわかった（**図 1A**）. およその分子量からそれぞれ PY60、PY100、PY120、PY180 と命名したが、免疫沈降実験の結果、PY60 は Fyn そのものであり、PY180 は NMDA 受容体サブユニット NR2B であることがわかった（**図 1B**）.

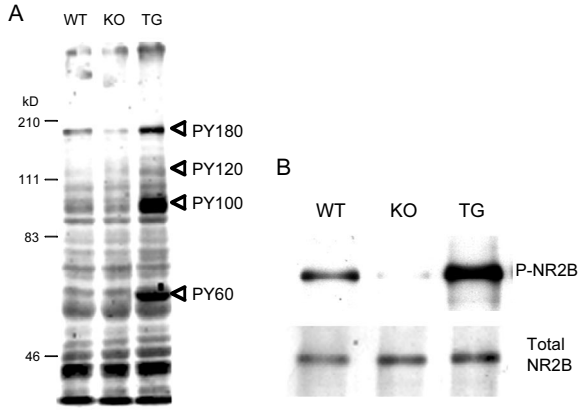


図1 Fyn過剰発現による蛋白質チロシンリン酸化増強
(A)野生型(WT)、Fynノックアウト（KO）、Fyn-TG(TG)前脳RIPA抽出蛋白質のPY20でイムノブロットした．**(B)** 前脳シナプス膜蛋白質を抗NR2B抗体で免疫沈降しPY20（上段）、抗NR2B抗体(下段)でイムノブロットした．

3.2 Fyn 過剰発現マウスの恐怖条件づけ

Fyn-TG では外見上特に異常は認められない. 音や電気ショックに対する感受性も Fyn の過剰発現で特に影響されない．また電気ショック直後のフリージングは特に動物群間で差はなかった．しかし条件づけ後、音の CS 提示に対して野生型は顕著なフリージングを示したが、N8 と N39 のフリージングは野生型に比べていずれも有意に低かった [4]（**図 2A**）．一方、ショックコンテクスト提示では野生型と同程度のフリージングを示した．

3.3 NR2B 活性阻害の効果

Fyn-TG では NR2B が過度にリン酸化されているために NR2B を含む NMDA 受容体に機能異常があると予想される．恐怖条件づけには NMDA 受容体活性が重要であることが知られているので、NR2B の特異的アンタゴニスト ifenprodil の恐怖条件反応への効果を調べた．ifenprodil（5 mg/kg 体重）を腹腔内投与してから条件づけを行ったところ、Fyn-TG(N8)の音の条件刺激に対するフリージングは野生型のレベルにまで回復した（**図 2B**）．これに対して、ifenprodil を条件づけの直後や、条件反応テストの直前に投与しても Fyn 過剰発現マウスの音の CS に対するフリージングは回復しなかった．

ifenprodil の効果とチロシンリン酸化の増強の関係を知るために、ifenprodil を投与後脳のチロシンリン酸化をウェスタンブロットにより調べたところ、Fyn 過過剰発

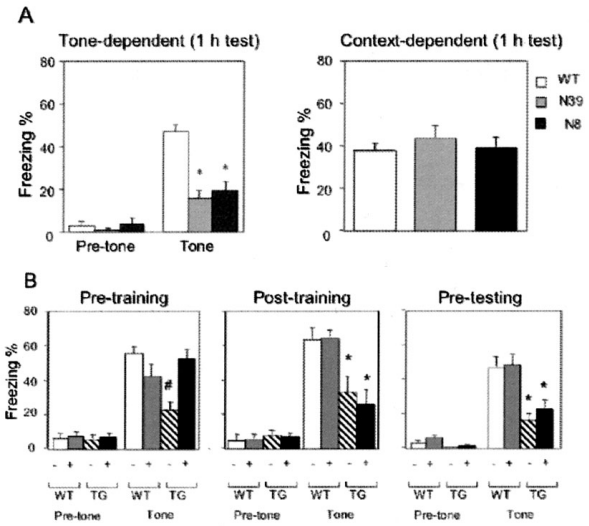


図 2　Fyn-TG の条件づけ恐怖反応と infenprodil の効果
(A) 条件づけした野生型(WT)、Fyn-TG(N8およびN39)の音とコンテクストに対するフリージング．**(B)** 音に対するフリージングへのifenprodil投与の効果．

現によって増強しているタンパク質のチロシンリン酸化が有意に減弱した（**図 3**）．

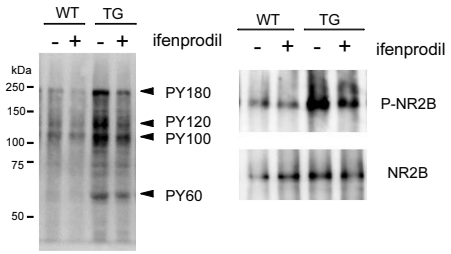


図 3　チロシンリン酸化に対する infenprodil の効果

3.4　NR2B 以外の脳内 Fyn 基質の同定

Fyn 過剰発現マウスの行動表現型と NR2B を含む NMDA 受容体機能が密接に関連していることがわかったが、Fyn の基質は NR2B だけではない．Fyn の神経細胞内での情報伝達経路を明らかにするためにはこれらの Fyn 基質を同定することが必要である．そこで、NR2B 以外に Fyn 過剰発現マウス脳でリン酸化の増強している PY100 蛋白質を質量分析計で解析し、その一次配列から蛋白質の同定を試みた．

PY20 アガロースカラムにより分離したチロシンリン酸化蛋白質を電気泳動し分子量 100kDa バンドを含むゲルを切り出した．ゲル片中には分子量 100kDa 付近の複数の蛋白質が含まれており、解析の結果α-アクチニン 2、α-アクチニン 4、ダイナミン、PSD-95 などが含まれていた．これらのうち Fyn-TG でチロシンリン酸化が増強されるものを PY20 の免疫沈降／イムノブロット解析で検討したところ、ほとんどは PY-20 で免疫沈降される（すなわちチロシンリン酸化される）ことが確認されたものの、Fyn 過剰発現で増強されていなかった．唯一 PSD-95 が Fyn-TG 脳でリン酸化の増強が認められた（**図 4A**）．したがって PY100 はリン酸化 PSD-95 であると考えられる．

3.5　PSD-95 の *in vitro* リン酸化

PSD-95 の部分配列を含むいくつかの融合蛋白質を Fyn により *in vitro* でリン酸化したところ、PDZ2 ドメインを含む蛋白質が Fyn によりリン酸化されることがわかった（**図 4B**）．

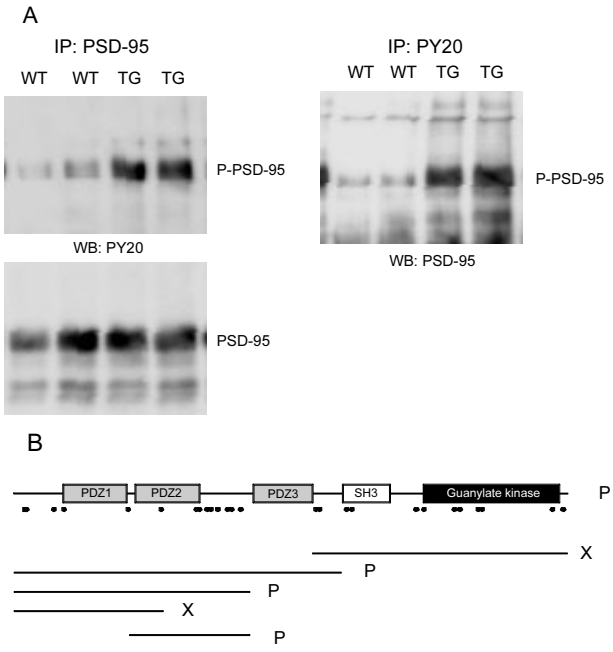


図 4　PSD-95 の Fyn によるチロシンリン酸化
(A) 野生型(WT)と Fyn-TG(N8)前脳での PSD-95 チロシンリン酸化．(**B**) PSD-95 部分断片の *in vitro* リン酸化．Fyn によりリン酸化された断片を P、リン酸化されなかった断片を X で示す．

4.　考　察

本研究は Fyn を過剰に脳ニューロンで発現させて顕れる生化学的変化、行動上の変化を調べることによって Fyn チロシンキナーゼの脳内での機能を理解しようとするものである．Fyn を過剰に発現させた動物では音に対する恐怖条件づけが障害される．この障害は NR2B の特異的アンタゴニストである ifenprodil を条件づけの前に投与しておくことで改善されるので、条件づけ中の NR2B を含む NMDA 受容体の活性調節不全が音と電気ショックとの連合を阻害したと考えられる．生化学的にはいくつかの蛋白質のチロシンリン酸化が Fyn の過剰発現で増強する．そのうちのひとつは NR2B であるが、その

他に PSD-95 が含まれていることが明らかとなった．

4.1 Fyn 過剰発現によって生ずる音の恐怖条件づけの障害

音と電気ショックの組み合わせ刺激の提示によって獲得される恐怖条件づけは動物の学習と記憶機能を調べるために広く行われている．Fyn-TG は音を CS とした条件づけが障害されたが、同じ動物をもとのショックチェンバーに入れたときに引き起こされるコンテクスト依存的恐怖反応は野生型同様に強かった．このことは Fyn 過剰発現が恐怖反応の発現には影響しないことを示している．いずれの条件づけにも扁桃体は不可欠な脳部位であるが、海馬はコンテクスト条件づけには必要であるが音を CS とした条件づけには必ずしも必要ではない．一方、音の条件づけには扁桃体の外側核が重要である [5]．したがって、Fyn-TG では扁桃体外側核かその関連脳領域に異常があると考えられる．

Fyn-TG の音による条件づけ障害は NR2B の特異的アンタゴニストの投与により条件づけ中に NR2B を含む NMDA 受容体活性を抑制しておくことで回復した．この結果は、Fyn-TG では NMDA 受容体機能の亢進によって音とショックの連合が阻害されている可能性を示唆している．また、Fyn-TG でみられるチロシンリン酸化の増大が NR2B 阻害によって低減された．以上より、NMDA 受容体活性と Fyn によるチロシンリン酸化は互いに密接に関連していることがわかる．

NMDA 受容体はチャネル機能に必須なサブユニット NR1 (ζ1) と機能制御に重要な修飾サブユニット NR2A-D (ε1-4) の組み合わせによる多量体として一つの受容体を形成している．構成サブユニットの違いによってそれぞれの NMDA 受容体のチャネル特性やその発現様式は異なっている．NR2B を含む NMDA 受容体は未発達のシナプスに多く、成熟とともに NR2A を含む受容体が増えてくる [6]．成熟脳で存在する NR2B はシナプスの新生や可塑性に重要な機能を担っているのかもしれない．NR2B サブユニットは脳内の主要なチロシンリン酸化タンパク質である．LTP を誘導するようなテタヌス刺激後の海馬、味覚嫌悪学習の際の島皮質 (insular cortex)、水迷路学習後の海馬などでこのリン酸化程度が変化するという報告がある [7, 8, 9]．これらの報告は NR2B のチロシンリン酸化が学習記憶に重要な過程であるという考えを支持する．興味深いことに NR2B のリン酸化部位を他のアミノ酸に置換してリン酸化されなくした動物では、Fyn-TG と同様、音の条件づけが特異的に障害されることが報告されている [10]．

4.2 NR2B のチロシンリン酸化による NMDA 受容体局在の制御

現在 NR2B を含む NMDA 受容体のシナプス膜への局在の調節については NR2B のカルボキシル基末端にあるクラスリンアダプター蛋白質 AP-2 との結合部位と PSD-95 などの PDZ ドメインを有する蛋白質との結合部位の２つで調節されていると考えられている [11]（**図 5**）．前者はクラスリンを介する細胞内への取り込みを、後者はシナプス膜への局在に関係している．後者の配列を欠くとシナプス膜から排除される．また前者の配列内の 1472 番目のチロシン残基（Y-1472）がリン酸化されているとシナプス膜に留まっているが、脱リン酸化されることでエンドサイトーシスが起こる．Fyn 過剰発現マウスでは NR2B が高度にチロシンリン酸化されているためシナプス膜への集積が促進された状態になっており、この異常な集積が受容体機能の破綻につながっていると考えられる．Ifenprodil は一過性にシナプス膜上の NMDA 受容体の活性を抑えることで Fyn-TG での NMDA 受容体の機能を正常な状態に近づけているのであろう．

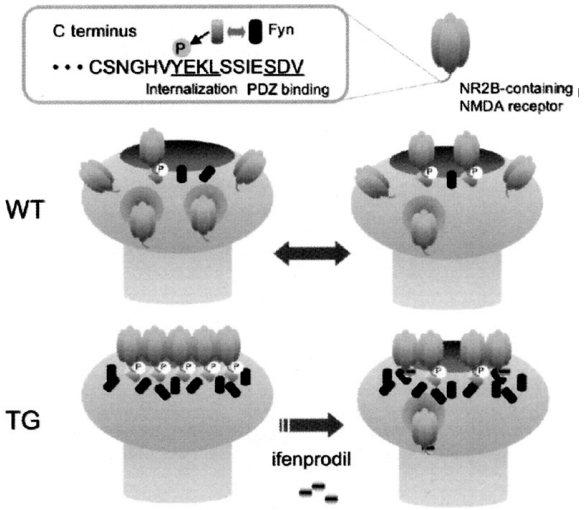


図 5　NR2B を含む NMDA 受容体のシナプス膜局在の調節

4.3 PSD-95 のチロシンリン酸化

PSD-95 は NMDA 受容体の細胞内カルボキシル末端に特異的に結合する PDZ ドメインを有する蛋白質で NMDA 受容体をシナプス膜につなぎ止める足場蛋白質（scaffolding protein）としてはたらく．PSD-95 は PDZ1 および PDZ2 を介して NR2B と結合していることが知られているが、Fyn とも PDZ3 ドメインを介して直接結合することが示されている [12]（**図 6**）．NR2B を含む NMDA 受容体のチャネル活性は PSD-95 の存在で増加することが Xenopus 卵母細胞への強制発現系で示されている [13]．PSD-95 は Fyn と NR2B の結合を強めることで NR2B のチロシンリン酸化を増加させて膜上の受容体集積を促進しているのかもしれない．本研究によって明らかになった Fyn による PSD-95 のチロシンリン酸化の生理学的意義についてはまだ不明であるが、PSD-95 のリン酸化部位が NR2B との結合部位の近傍にあることから、NR2B の PDZ 結合ドメインによる膜への集積の調節機構に関わ

っている可能性がある.

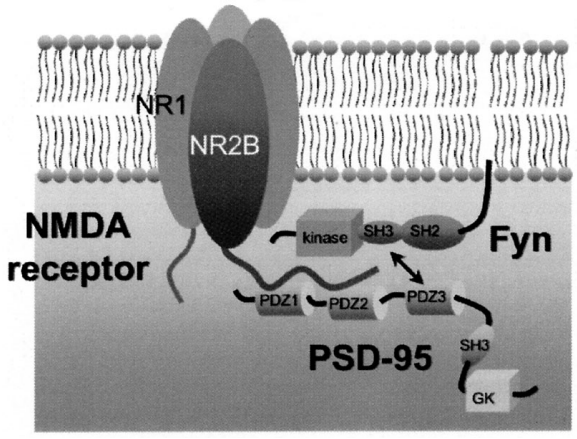


図 6　Fyn の NMDA 受容体／PSD-95 複合体との結合

5.　おわりに

Fyn-TG を解析することによって、Fyn の脳における役割の理解に一歩近づくことができた．脳研究においてトランスジェニックマウスやノックアウトマウスなどの遺伝子改変マウスの解析は個々の分子の機能を知る上で有効な研究手法であるが、遺伝子の改変とそれによって生ずる行動様式の変容との間には相当な隔たりがあり、これらは必ずしも単純に結びつかないことが多い．今後、時期や特定細胞種に限定した遺伝子操作が個体レベルで確立すれば、学習過程において脳のどの部位でどの時期に Fyn が活性化することが重要であるのかを知ることができるであろう.

謝辞　本報告の結果の一部は、理化学研究所脳科学総合研究センターにおいて、二木宏明博士、遠藤昌吾博士、伊藤正男博士の協力を得て行われました．また、PY100 蛋白質の質量分析は同センター内リサーチリソースセンターで行っていただきました．ここに記して心より感謝致します.

引用文献

1) Grant S.G., O'Dell T.J., Karl K.A. et al. Impaired long-term potentiation, spatial learning, and hippocampal development in *fyn* mutant mice. Science, **258**, 1903-1910, 1992.

2) Kojima N., Wang J., Mansuy I.M. et al. Rescuing impairment of long-term potentiation in fyn-deficient mice by introducing Fyn transgene. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **94**, 4761-4765, 1997.

3) Kojima N., Ishibashi H., Obata K., Kandel E.R. Higher seizure susceptibility and enhanced tyrosine phosphorylation of N-methyl-D-aspartate receptor 2B in fyn transgenic mice. Learn. Mem., **5**, 429-445, 1998.

4) Kojima N., Sakamoto T., Endo S., Niki H. Impairment of conditioned freezing to tone, but not to context, in Fyn-transgenic mice: relationship to NMDA receptor subunit 2B function. Eur. J. Neurosci., **21**, 1359-1369, 2005.

5) Blair H.T., Schafe G.E., Bauer E.P., et al. Synaptic plasticity in the lateral amygdala: a cellular hypothesis of fear conditioning. Learn. Mem., **8**, 229-242, 2001.

6) Loftis J.M., Janowsky A. The N-methyl-D-aspartate receptor subunit NR2B: localization, functional properties, regulation, and clinical implications. Pharmacol. Ther., **97**, 55-85, 2003.

7) Rosenblum K., Dudai Y., Richter-Levin G. Long-term potentiation increases tyrosine phosphorylation of the N-methyl-D-aspartate receptor subunit 2B in rat dentate gyrus *in vivo*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **93**, 10457-10460, 1996.

8) Rosenblum K., Berman D.E., Hazvi S. et al. NMDA receptor and the tyrosine phosphorylation of its 2B subunit in taste learning in the rat insular cortex. J. Neurosci., **17**, 5129-5135, 1997.

9) Mizuno M., Yamada K., He J. et al. Involvement of BDNF receptor TrkB in spatial memory formation. Learn Mem., **10**, 108-115, 2003.

10) Nakazawa T., Komai S., Watabe A.M. et al. NR2B tyrosine phosphorylation modulates fear learning as well as amygdaloid synaptic plasticity. EMBO J., **25**, 2867-2877, 2006.

11) Prybylowski K., Chang K., Sans N. et al. The synaptic localization of NR2B-containing NMDA receptors is controlled by interactions with PDZ proteins and AP-2. Neuron **47**, 845-857, 2005.

12) Tezuka T., Umemori H., Akiyama T. et al. PSD-95 promotes Fyn-mediated tyrosine phosphorylation of the N-methyl-D-aspartate receptor subunit NR2A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **96**, 435-440, 1999.

13) Yamada Y., Chochi Y., Takamiya K. et al. Modulation of the channel activity of the ε2/ζ1-subtype N-methyl-D-aspartate receptor by PSD-95. J. Biol. Chem., **274**, 6647-6652, 1999.

統計的学習におけるモデル選択への情報量尺度にもとづくアプローチ

田 中 利 幸　　松 井 秀 往 *

An Information-Measure-Based Approach
to Model Selection in Statistical Learning

Toshiyuki TANAKA and Hideyuki MATSUI *

We study an approach to statistical learning via information-theoretic framework, in which we regard a problem of statistical learning as a problem of communication, by viewing model parameters and output data as channel input and output, respectively, and elucidate possibility of utilizing concepts of information theory, such as mutual information, in dealing with the statistical learning problem. We consider a problem of model selection in statistical learning, and propose use of mutual information between model parameters and output data as a criterion of model selection. In order to circumvent computational difficulty in evaluating the mutual information, we consider an approximation scheme that is based on the naïve mean field approximation.

1. はじめに

容易に得られる情報から本当に知りたい情報までの道のりは，往々にして遠い．両者の距離を埋めるために様々な情報処理がなされる．例えば，無線通信では，ノイズや干渉などの影響を受けて劣化した受信信号から送信情報を推理する必要があるし，スパムフィルタにおけるパターン認識では，メールの様々な特徴にもとづいてそれがスパムメールであるかないかを識別する必要がある．このように捉えると，通信の問題もパターン認識の問題も，その本質においては同一の数理的構造を有していることがわかる．

本稿では，両者に共通する数理的構造に注目し，パターン認識の問題を通信の枠組みで捉えるアプローチについて検討する．具体的には，確率的システムの入出力例の集合からシステムのパラメータを推測する統計的学習の問題を，システムのパラメータを送信情報とし出力を受信信号とする通信の問題として捉え，情報エントロピー等の情報理論の概念を統計的学習の問題設定に対して適用していく可能性について基礎的な考察を加えることを目的とする．

2. 基礎的事項

2.1 統計的学習とモデル選択

統計的学習の基本的な枠組みは，以下のように表される：N 個の入出力データ対からなる集合（訓練データ集合）$T_N = \{(x_i, y_i) \mid i = 1, \ldots, N\}$ が与えられたとき，パラメータ θ をもつシステム $p(y \mid x, \theta)$ が T_N を生成したものと考えて未知パラメータ θ を求める．y が 0 または 1 の値をとるものとすればパターン分類，識別の問題であるし，y が実数値をとるものとすれば関数近似や回帰の問題となる．

学習者は，未知パラメータ θ を確率変数として扱うものとし，θ の事前分布を $p_\zeta(\theta)$ とおく．ζ は事前分布のパラメータ（ハイパーパラメータ）である．学習者はまた，システムもハイパーパラメータ ξ を有するとみなすものとする．これを明示するために，システムの入出力関係を $p_\xi(y \mid x, \theta)$ と表記する．

学習者は，ハイパーパラメータ ξ および ζ の値を何らかの手段で定める必要があり，本稿ではこの問題を考察する．ξ, ζ の値を定めることに対応してシステムのモデルが定まると考えれば，ハイパーパラメータの決定の問

2007 年 03 月 31 日　受理
*京都大学大学院情報学研究科

題はモデル選択の問題だとみなすことができるので，以下ではこの問題をモデル選択問題と呼ぶ．

2.2 相互情報量にもとづくモデル選択基準

ハイパーパラメータξ,ζの値を決めれば，入力データ$x^N=\{x_1,\ldots,x_N\}$が与えられたときの出力データに対応する確率変数$Y^N=\{Y_1,\ldots,Y_N\}$とパラメータθとの間の相互情報量$I(Y^N;\theta)$が定まる．相互情報量$I(Y^N;\theta)$はY^Nが未知パラメータθについてどれだけの情報を有しているかを定量的に表わす尺度である．相互情報量$I(Y^N;\theta)$はパラメータξおよびζの関数となるから，モデル選択問題に対する一つのアプローチとして，$I(Y^N;\theta)$をなるべく大きくするようにパラメータξ,ζを定めるというやり方が考えられる．

入力データx^Nが与えられたときの相互情報量$I(Y^N;\theta)$は，Y^Nとθとの結合分布$p_\xi(Y^N,\theta|x^N)$によって

$$I(Y^N;\theta)$$
$$=D[p(Y^N,\theta|x^N)\|p(Y^N|x^N)p_\zeta(\theta)] \quad (1)$$

と与えられる．ただし，

$$p(Y^N|x^N)=\int p(Y^N,\theta|x^N)d\theta \quad (2)$$

である．また，$D[p(z)\|q(z)]$は確率分布$p(z)$から$q(z)$へのKullback-Leibler(KL)ダイバージェンスであり，以下のように定義される．

$$D[p\|q]=\int p(z)\ln\frac{p(z)}{q(z)}dz$$

結合分布$p(Y^N,\theta|x^N)$は

$$p(Y^N,\theta|x^N)=\prod_{i=1}^{N}p_\xi(Y_i|x_i,\theta)p_\zeta(\theta)$$

で与えられるから，相互情報量$I(Y^N;\theta)$は事前確率$p_\zeta(\theta)$，システム$p_\xi(y|x,\theta)$，および入力データx^Nが与えられれば原理的には計算可能な量であり，モデル選択基準として使うことができると考えられる．

3. 相互情報量の近似的評価法

上述のように相互情報量$I(Y^N;\theta)$は原理的には計算可能であるが，実際の問題においてはパラメータθは高次元ベクトルであることが多く，$I(Y^N;\theta)$を評価しようとすると式(2)が多次元積分となって，これを数値的に実行するとなると高い計算複雑度をもつ．また，KLダイバージェンスの計算の際に現れるY^Nに関する積分も数値的に行おうとするとやはり高い計算複雑度を有する．このため，$I(Y^N;\theta)$の評価は実際には困難であることが多い．本節では，訓練データ集合T_Nのなかの出力データy^Nを利用して相互情報量$I(Y^N;\theta)$の評価の困難さを回避する近似の枠組みを定式化し検討する．

まず，以下の分布を定義する．

$$P_e(Y^N|x^N)=\prod_{i=1}^{N}\delta(Y_i-y_i)$$

$\delta(\cdot)$はデルタ関数であり，$P_e(Y^N|x^N)$は訓練データ集合T_Nから決まる出力データ$y^N=\{y_1,\ldots,y_N\}$の経験分布である．この分布を使って相互情報量$I(Y^N;\theta)$を

$$I(Y^N;\theta)$$
$$=D[p(Y^N,\theta|x^N)\|P_e(Y^N|x^N)p_\zeta(\theta)]$$
$$-D[p(Y^N|x^N)\|P_e(Y^N|x^N)] \quad (3)$$

と分解することができる．次に，KLダイバージェンスの二つの引数を入れ替えることによって相互情報量を近似する：

$$I(Y^N;\theta)$$
$$\approx D[P_e(Y^N|x^N)p_\zeta(\theta)\|p(Y^N,\theta|x^N)]$$
$$-D[P_e(Y^N|x^N)\|p(Y^N|x^N)] \quad (4)$$

一般に$D[p\|q]\neq D[q\|p]$であるから，ここでの式変形は相互情報量に対するひとつの近似を与えることになる．$D[p\|q]$を$D[q\|p]$で置き換える近似は，統計力学では

ナイーブ平均場近似と呼ばれているものに相当し，統計的学習の分野でも多くの研究がなされている[1]．式(4)右辺を具体的に計算すると，

$$I(Y^N;\theta) \approx D[p_\zeta(\theta) \| p(\theta|T_N)] \tag{5}$$

となる．$p(\theta|T_N)$は訓練データ集合T_Nが得られたときのパラメータθの事後分布である．したがって，式(5)の近似のもとで相互情報量の最大化を考えることは，直観的にはパラメータθの事後分布$p(\theta|T_N)$が事前分布$p_\zeta(\theta)$からみてなるべくかけ離れた分布となるようにハイパーパラメータξ,ζを決めることに対応している．

式(5)の右辺はまた，

$$D[p_\zeta(\theta) \| p(\theta|T_N)] = \ln \int p(y^N,\theta|x^N)d\theta - \sum_{i=1}^{N} \int p_\zeta(\theta) \ln p_\xi(y_i|x_i,\theta)d\theta \tag{6}$$

と書き直すことができる．式(6)右辺第一項はハイパーパラメータの対数周辺尤度に相当し，ハイパーパラメータの最尤推定はこの項を最大化するようにハイパーパラメータを選ぶことに相当する．本節で導入した相互情報量の近似的評価法は，ハイパーパラメータの対数周辺尤度に対して式(6)右辺第二項を付加したものだと理解することもできる．この付加項の是非については，次節で数値シミュレーションにもとづいて考察する．

相互情報量の近似を数値的に実際に評価する際にも，式(6)右辺の形で表しておくと都合がよいことが多い．既に述べたように，θに関する積分は高次元積分となって高い計算複雑度をもつことが多く，そのような場合には式(6)右辺を直接数値的に評価するという形で提案手法を適用することはやはり実用的でない．しかし一般に，意味のある統計的学習を行うにはパラメータθの値をある程度特定できるだけの訓練データ数が必要であり，そのような状況では式(6)右辺第一項に現れる被積分関数$p(y^N,\theta|x^N)$はθのもっともらしい値付近に局在した関数となっているであろうことが期待できる．我々はSollich[2]に倣い，被積分関数$p(y^N,\theta|x^N)$をθのガウス形関数で近似したうえで式(6)右辺第一項の積分を解析的に行う近似手法を検討する．これはラプラス近似と呼ばれている．上述の状況のもとでは，ラプラス近似はよい近似を与えると期待することができる．一方，式(6)右辺第二項の積分については，具体的なシステムの性質に応じた工夫が必要であると考えられる．これについては次節で再び議論する．

4. 数値シミュレーション

4.1 パーセプトロン

本節では，提案手法を具体的にパーセプトロン学習の問題に適用した例を示す．

入力データはd次元実ベクトル空間に値をとるものとし，$x,\theta \in \Re^d, y \in \{-1,1\}$とする．パーセプトロンは，以下で定義される．

$$p(y|x,\theta) = \frac{e^{y\theta\cdot x}}{e^{\theta\cdot x}+e^{-\theta\cdot x}}$$

ハイパーパラメータξは考えないものとする．パラメータθの事前分布はハイパーパラメータζをもつd次元正規分布

$$p_\zeta(\theta) = \frac{1}{(2\pi\zeta^2/d)^{d/2}} e^{-d|\theta|^2/2\zeta^2}$$

であるものとする．

以上の定義のもとで，式(6)右辺第二項の積分は一変数の積分に帰着させることができる．また，右辺第一項の積分については，θの事後平均

$$\hat{\theta} = \frac{\int \theta\, p(y^N,\theta|x^N)d\theta}{\int p(y^N,\theta|x^N)d\theta}$$

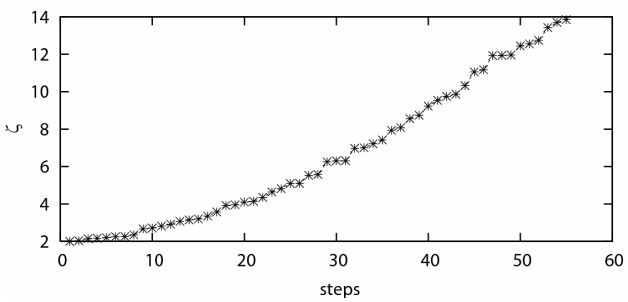
を平均とし，被積分関数のヘシアンによって定まる分散共分散行列をもつd次元正規分布の確率密度関数で被積分関数を近似する（ラプラス近似）ことによって解析的に評価できる．また，θの事後平均$\hat{\theta}$は確率伝搬法[3]によって近似的に評価できる．

4.2 数値シミュレーションの条件

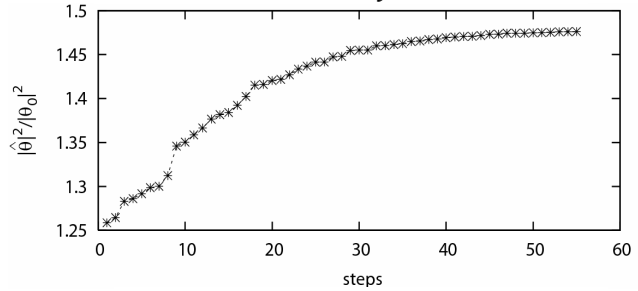
学習に使用した訓練データ集合は以下の手続きによって構成した：ハイパーパラメータζを1とし，パラメータθを事前分布$p_{\zeta=1}(\theta)$に従って定めた．これをθ_0とおく．$\{x_1,\ldots,x_N\}$をd次元正規分布

$$p(x) = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} e^{-|x|^2/2}$$

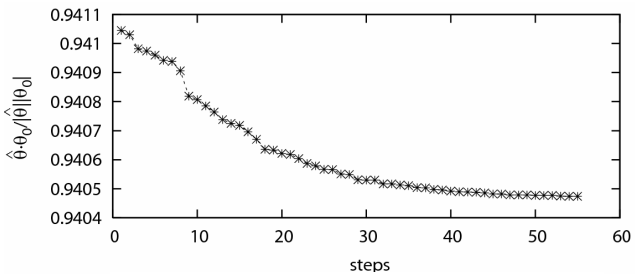
に従って独立に定め，パラメータθ_0をもつパーセプトロン$p(y|x,\theta_0)$によって入力データx^Nに対応する出力デ



(a) ハイパーパラメータ ζ の推定値の推移

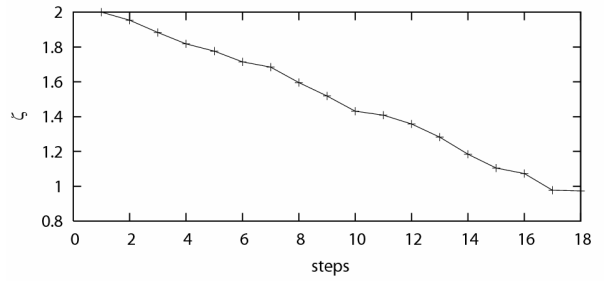


(b) $|\hat{\theta}|^2/|\theta_0|^2$ の値の推移

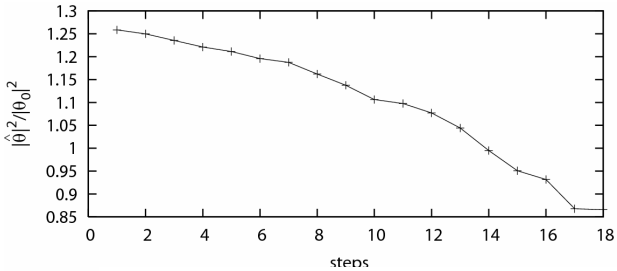


(c) $\hat{\theta}\cdot\theta_0/|\hat{\theta}||\theta_0|$ の値の推移

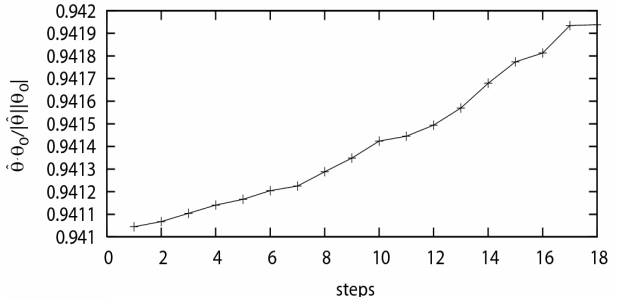
図 1　相互情報量を近似的に評価したものをモデル選択基準としたときの結果



(a) ハイパーパラメータ ζ の推定値の推移



(b) $|\hat{\theta}|^2/|\theta_0|^2$ の値の推移



(c) $\hat{\theta}\cdot\theta_0/|\hat{\theta}||\theta_0|$ の値の推移

図 2　対数周辺尤度をモデル選択基準としたときの結果

ータ y^N を定めた．$T_N=\{(x_i,y_i)\,|\,i=1,\ldots,N\}$ とした．

学習者のハイパーパラメータ ζ の推定には「貪欲法」による推定値の反復更新アルゴリズムを使った．すなわち，$\Delta\zeta$ をランダムに生成し，ζ に対する相互情報量と $\zeta+\Delta\zeta$ に対する相互情報量とをそれぞれ近似的に評価して，後者が前者より大きければハイパーパラメータの推定値を $\zeta+\Delta\zeta$ に更新する，という手順を反復した．

ハイパーパラメータの対数周辺尤度(式(6)右辺第一項)の最大化を行う手法についても数値シミュレーションを行い，結果を比較した．

4.3 結果および考察

図 1 に結果を示す．図 1(a)はハイパーパラメータの各更新ステップにおいて学習者によって推定されたハイパーパラメータ ζ の推定値の推移を，図 1(b)，(c)はそれぞれ $|\hat{\theta}|^2/|\theta_0|^2$，$\hat{\theta}\cdot\theta_0/|\hat{\theta}||\theta_0|$ の値の学習による推移を表している．$|\hat{\theta}|^2/|\theta_0|^2$，$\hat{\theta}\cdot\theta_0/|\hat{\theta}||\theta_0|$ の値はともに 1 に近ければ近いほどパラメータの学習結果 $\hat{\theta}$ が真のパラメータ θ_0 に近いことを表わす．また，比較のためにハイパーパラメータの対数周辺尤度(式(6)右辺第一項)をモデル選択基準とした手法について対応する結果を示

したのが図 2(a)－(c)である．

ハイパーパラメータの対数周辺尤度をモデル選択基準とした場合の結果(図2)では,パラメータの学習結果$\hat{\theta}$とハイパーパラメータζとがいずれも真の値θ_0，$\zeta=1$に漸近している様子が見られ，モデル選択基準が有効に機能していることがわかる．一方，相互情報量を近似的に評価したものをモデル選択基準とした場合の結果(図1)は,$\hat{\theta}\cdot\theta_0/|\hat{\theta}||\theta_0|$の値は1に近い値に収束している(図1(c))ものの，$|\hat{\theta}|^2/|\theta_0|^2$の値は1より大きい値に収束しており(図1(b))，真のパラメータθ_0を正確に学習できているとは言い難い．また，ハイパーパラメータζの推定値は収束しておらずほぼ単調に増大している(図 1(a))．この結果は，相互情報量を近似的に評価したものがモデル選択基準として有効に機能していないことを示唆している．

対数周辺尤度の最大化によってハイパーパラメータを定める方法は，データ数が十分大きければハイパーパラメータのよい推定値を与えることが期待できる．それに対して，本稿の第3節において定式化した相互情報量の近似的評価法は,式(6)右辺第二項の影響のためにデータ数が十分大きかったとしてもハイパーパラメータ推定に偏りが生じ，そのためによい推定結果が得られないものと考えられる．しかし，以上の結果は直ちにモデル選択基準としての相互情報量の有効性を否定するものではない．相互情報量を近似的に評価するために導入されたナイーブ平均場近似が，モデル選択基準としての相互情報量の有効性を損ねている可能性があると我々は考えている．相互情報量をより適切に評価する近似手法について検討していくことが，今後の重要な課題である．

5. おわりに

統計的学習におけるモデル選択の問題に対して，相互情報量をモデル選択基準として使うアプローチを議論した．実際の統計的学習の問題において相互情報量を数値的に評価するのは困難であると考えて，ナイーブ平均場近似にもとづく相互情報量の近似的評価手法を定式化し,この手法の性質を数値シミュレーションによって検討した．数値シミュレーションの結果からは，本稿で定式化したモデル選択基準の有効性を示すには至らなかった．

本稿での結果は直ちに相互情報量がモデル選択基準として有効でないことを意味するわけではない．相互情報量を評価する際に使用した近似手法がモデル選択基準としての相互情報量の有効性を損ねている可能性があり,相互情報量の評価に際してより適切な近似手法の検討を進めていく必要がある．

引用文献

1) M. Opper and D. Saad (eds.), Advanced Mean Field Methods : Theory and Practice, The MIT Press, 2001.
2) P. Sollich, Bayesian methods for support vector machines : Evidence and predictive class probabilities,” Machine Learning, **46**, pp. 21－52, 2002.
3) T. Tanaka, “Derivation of a belief-propagation-based parallel interference cancellation algorithm for CDMA multiuser detection problem,” Proceedings of 2004 SMAPIP Workshop on Mathematics of Statistical Inference, Sendai, Japan, pp. 18－27, December 2004.

マトリックスデバイスによる細胞の力学伝達経路の解明

大　橋　　俊　朗

Study of Intracellular Stress Transfer Using Microfabricated Substrate

Toshiro OHASHI

Microfabricated substrates with array of micropillars were used to estimate traction forces of smooth muscle cells (SMCs), particularly exploring how cytoskeletal structures contribute to traction forces. SMCs isolated from bovine aortas were transfected with fluorescence proteins to visualize cell microstructures and then plated on a micropatterned elastomer substrate with arrays of micropillars. Deflection of the micropillars was measured to estimate traction forces. Cell spreading on the substrates produced deflection of the micropillars and was associated with organization of stress fibers of actin filaments. Traction forces varied considerably among cells, showing an average of 11.8 nN. After disruption of microtubules with nocodazole, the traction forces increased by an average of 3.3 nN and there was no detectable change in distribution of actin filaments. In contrast, the disruption of intermediate filaments with acrylamide produced a transient increase in the traction forces, followed by a decrease associated with reorganization of actin filaments. These changes in traction forces appeared to be closely related with contraction forces of stress fibers. This study suggests that contraction forces of stress fibers are mainly involved in cellular traction forces and both microtubules and intermediate filaments possibly contribute to contraction forces of stress fibers.

1. はじめに

細胞は細胞外基質と接着して形態および生理機能を維持している．細胞の足となる焦点接着斑は細胞外マトリックスと結合しており，他方，細胞内では細胞骨格の一つであるアクチンフィラメントに連結している．細胞は基質に接着すると焦点接着斑を介して基質を細胞中心方向に引っ張る牽引力を発生させる．この牽引力は細胞の形態や運動に密接に関係するため牽引力を測定することは細胞の生理を理解する上で重要である．これまで，細胞の牽引力測定は蛍光ビーズを埋め込んだ弾性膜[1]，力センサを装備した微小カンチレバー[2]，マイクロピラーのアレイ[3]を用いて行われてきた．特にマイクロピラーを用いた方法は牽引力の方向と大きさを直接的に求めることができる上，加工面においても他の方法よりも利点が多い．

細胞は力学環境の変化に対してその大きさと方向を感知し形態を変化させる．このとき力学刺激は細胞内を伝播していくと予想されるが，その主たる媒体は細胞骨格であると考えられる．しかしながら，細胞骨格の力学伝達機構における役割は十分に解明されていない．一方，細胞内の力学バランスを説明するために Ingber[4]はアクチンフィラメント，微小管，中間径フィラメントの 3 種類の細胞骨格から構成されるテンセグリティモデルを提案している（Fig. 1）．テンセグリティモデルではアクチンフィラメントと中間径フィラメントによって細胞内に引っ張り力が生まれ，微小管によって圧縮力を担っていると考えられている．さらに，こうした細胞内力学要素

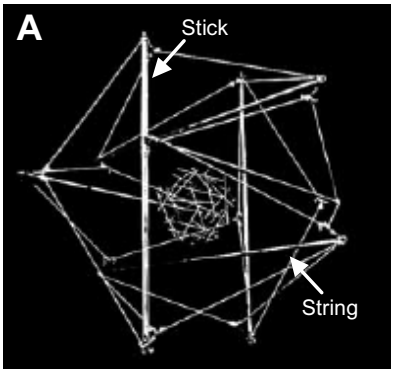


Fig. 1 Tensegrity model. Sticks, microtubules; Strings, microfilaments or intermediate filaments.

2007 年 03 月 28 日　受理

に加えて細胞外マトリックスも力学バランスに寄与していると考えられている．

そこで本研究では，微細加工技術を用いてマイクロピラーを有する基質を作製し平滑筋細胞の牽引力を測定することを目的とした．マイクロピラーのたわみ量とバネ定数から牽引力を算出する方法である．特に微小管，中間径フィラメントを薬剤によって破壊し細胞内の力学バランスについて検討したので報告する．

2. 実験方法

2.1 マイクロピラー基質の作製

牽引力測定用の細胞培養基質膜は微細加工によりデザインを形成したシリコンウェハを型として PDMS（Polydimethylsiloxane）で型取りをすることによって製作した．作製プロトコルを Fig. 2 に示す．まず，基質膜用のデザインを起こし，レチクルを製作した．シリコンウェハにポジレジストをコートし（a），レチクルのデザインを露光転写した（b）．O_2 ライトアッシングによりウェハ表面をクリーニングした後，RIE（Reactive Ion Etching）を行い，ウェハをエッチングした（c）．エッチング終了後，O_2 アッシングおよび硫酸過水処理によりレジストを剥離し型を完成させた（d）．次に，PDMS の離型性をよくするために，ウェハをフッ化シラン処理した．真空下で型に PDMS を流し込んだ後，大気を解放して大気圧で PDMS を型の奥まで押し込んだ．PDMS の上にカバーガラスを載せた後，PDMS を加温硬化させた（100℃，1 h）（e）．硬化後，型からカバーガラスごと PDMS を剥がしポスト状の基質膜を形成した（f）．作製したマイクロピラーの電子顕微鏡写真を Fig. 3 に示す．ピラーのサイズはおよそ直径 3 μm，高さ 10 μm，中心間距離 8 μm であった．マイクロピラー基質をガラスベースディッシュ底面に貼り付けて細胞培養実験に用いた．

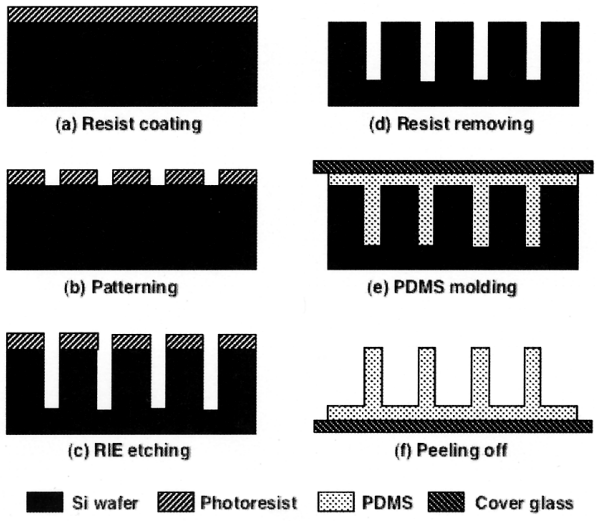


Fig. 2 Fabrication process of arrays of micropillar

2.2 細胞培養および蛍光染色

試料としてウシ大動脈由来平滑筋細胞の継代数 4 代目から 9 代目を用いた．培養液は DMEM+10%FBS を用いた．ディッシュは細胞を播種する前に紫外線で一晩滅菌した．細胞の接着性を向上させるためマイクロピラーを 0.1% ゼラチン水溶液でコートした後に細胞を播種した．

アクチンフィラメントおよび焦点接着斑を観察するため GFP-actin と RFP-FAT（Focal Adhesion Targeting）domain をリポソーム法により細胞に遺伝子導入した．GFP-actin プラスミドベクターと RFP-FAT domain プラスミドベクターの複合体溶液を予め 40ー50%コンフルエントになるまで培養していた細胞に加えインキュベータ内で培養した．2 日後にマイクロピラーに細胞を播種し直し，翌日牽引力測定実験を行った．

2.3 牽引力測定方法

牽引力測定実験は倒立型蛍光顕微鏡下で行った．マイクロピラーに細胞が接着している状態で細胞の蛍光画像とマイクロピラーの透過光画像を取得した．また，マイクロピラーのバネ定数はクロスキャリブレーション法により測定した．

細胞が牽引力を発生している様子を模式的に Fig. 4 に示す．細胞の牽引力によってマイクロピラーは力の方向にたわむ．細胞が接着する前後のマイクロピラーの位置変化からマイクロピラーのたわみを算出し，マイクロピラーのバネ定数と乗ずることで細胞の牽引力を算出した．マイクロピラーの位置は画像解析ソフトウェア NIH Image 1.63 を用いてポストの透過光画像から計測した．

2.4 細胞骨格の破壊実験

微小管を破壊するために 10 μg/ml ノコダゾールを投与した．投与 5 分後に微小管は破壊されたことが確認されたため画像を取得した．また，中間径フィラメントを破壊するために 5 mM アクリルアミドを投与した．0.5 時間後および 1 時間毎に 5 時間にわたって画像を取得した．投与 3 時間後に中間径フィラメントは十分に破壊されていた．

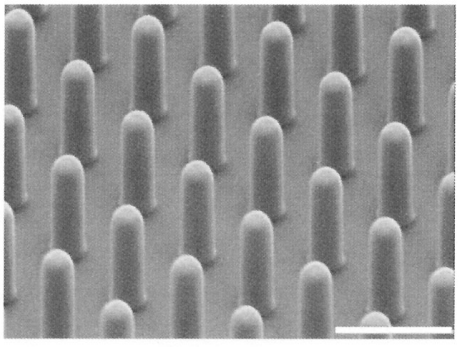


Fig. 3 Scanning electron microscope image of micropillar array. Bar = 10 μm.

3. 結果および考察

マイクロピラー上に播種した平滑筋細胞の蛍光画像と牽引力のベクトル図の一例を Fig. 5 に示す．GFP-actin の蛍光像より(a),特に細胞の辺縁部でストレスファイバの発達が顕著であることがわかる．RFP-FAT domain の発現より(b),焦点接着斑はマイクロピラーの上面で斑点状に強く発現していることが確認された．(a)と(b)を重ね合わせた画像が(c)である.焦点接着斑を連結するようにストレスファイバは発達していた．細胞の牽引力によってマイクロピラーがたわんでいる様子が確認できる(d)．細胞の牽引力は細胞の周辺部で大きく，細胞の中心部では小さい値となっていた．牽引力の方向はストレスファイバの方向と一致する傾向が見られた．牽引力の平均値は 11.8 nN であり最大値は 81.3 nN であった．

ノコダゾール投与前後における牽引力のヒストグラムを Fig. 6 に示す．ノコダゾール投与後，微小管が破壊されることによって牽引力は明らかに増加した．(a)と(b)を比較すると，微小管破壊前に全体の約 19%を占めていた 5nN 以下の小さな牽引力の割合は微小管破壊後では約 7%に減少し，全体的に牽引力が増加していることが分かる．微小管破壊前の牽引力の平均値 20.0nN，最大値 66.7nN であるのに対し，微小管破壊後は平均値 27.0nN，最大値 69.5nN であった．(c)の各ポストの牽引力の増分値のヒストグラムを見ると，全体の約 91%のポストで牽引力が増加し，最大で 24.9nN の増加が見られた．牽引力ベクトルの方向には微小管破壊前後において大きな変化は見られなかった．また，ストレスファイバの分布や形状に明らかな変化は見られなかった．

アクリルアミド投与前後における牽引力のヒストグラムを Fig. 7 に示す．アクリルアミド投与 0.5 時間後には牽引力は明らかに増加した．牽引力の増加は細胞周辺部で顕著であった．その後，時間経過とともに徐々に牽引力が低下していき，5 時間後には約 90%のポストで 5 nN 以下の小さな牽引力となっていた．牽引力の方向は投与前後で明らかな変化は見られなかった．アクリルアミド投与後，0.5 時間後まではストレスファイバの分布に明らかな変化は確認できなかったが，1 時間後以降，アクチンフィフィラメントの消失あるいは分裂が確認され,5 時間後においてストレスファイバの本数は顕著に減少していた．

本研究において，過去の報告例と同様に微小管を破壊すると細胞の発生する牽引力は増加した．Wang ら[5]は細胞の力学モデルであるテンセグリティモデルに基づいてこの現象を説明している．彼らは細胞内では微小管が

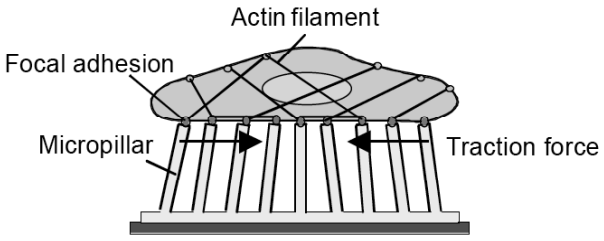


Fig. 4 Schematic diagram of cell adhesion on the micropillar array.

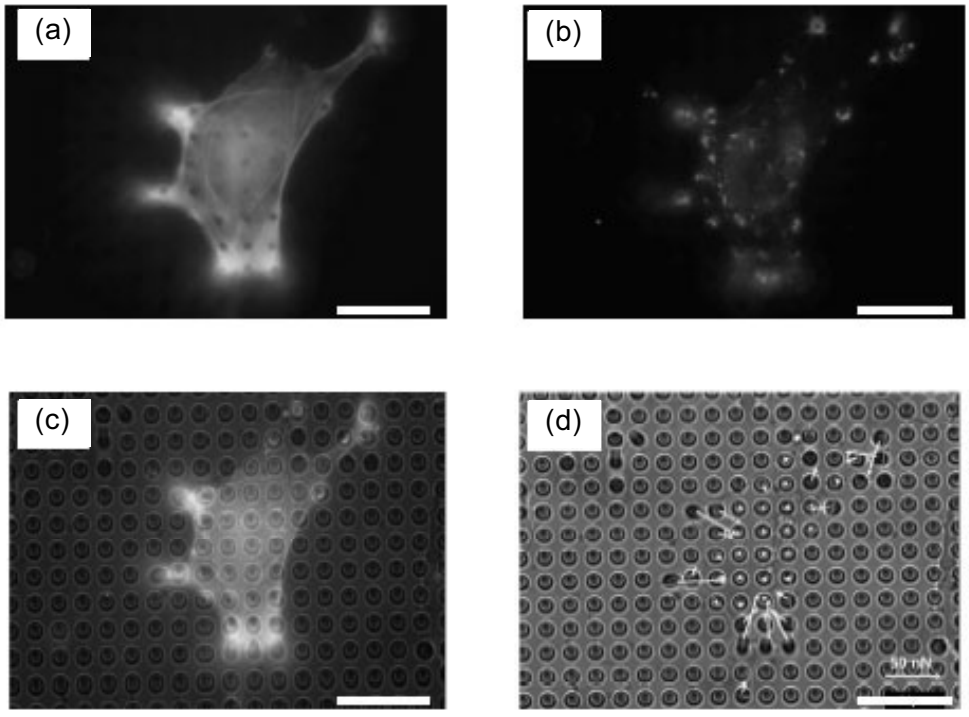


Fig. 5 Fluorescence images of GFP-actin (a), RFP-FAT domain (b), overlay image of (a) and (b) (c) and traction forces estimated by deflection of micropillars (d). In (d), arrows show direction and magnitude of traction forces. Bar = 30 μm.

圧縮要素として働き，微小管を破壊することによってその圧縮要素がなくなるために基質に及ぼす牽引力が増加するとしている．本研究の結果より微小管破壊前後でストレスファイバの分布状態に明らかな変化は見られなかったことからストレスファイバの新たな形成あるいは消失によって牽引力に変化が生じているとは考えられない．すなわち微小管破壊時の牽引力増加は微小管破壊によってストレスファイバに発生する張力が増加することに起因すると考えられる．Strege ら [6]は平滑筋細胞に 5 mM のアクリルアミド投与 0.5 時間後から中間径フィラメントの破壊が始まることを報告した．本研究において，アクリルアミド投与 1 時間後に中間径フィラメントが部分的に破壊され始めたことによって細胞内の力学バランスが崩れ，その力学バランスの崩壊による二次的な作用によってストレスファイバが破壊されたことが考えられる．

4. おわりに

本研究では微細加工技術を利用して細胞牽引力測定用基質を製作した．製作した基質を用いて平滑筋細胞の牽引力測定を行った．同一細胞の微小管および中間径フィラメント破壊前後での牽引力を測定するとともにアクチンフィラメントの観察を行い，細胞牽引力の発生メカニズムの検討を行った．その結果，以下の結論を得た．

1. 平滑筋細胞の牽引力の平均値は 11.8nN であり，線維芽細胞の牽引力と同程度であった．また，牽引力の発生方向とストレスファイバ分布には相関が示唆された．

2. 微小管を破壊すると牽引力の方向は変化せずに牽引力値は平均 3.3nN 増加した．微小管破壊前後でアクチンフィラメントの分布に明らかな変化は観察されなかった．微小管の分布状態と各ポストでの牽引力の変化から微小管破壊時の牽引力の増加はストレスファイバの発生する収縮力が増加することによるものと推測された．

3. 中間径フィラメントを破壊すると最初牽引力が増加し，その後時間経過とともに牽引力が減少した．牽引力の増加時にはアクチンフィラメントの変化は観察されなかったが，牽引力の低下時にはアクチンフィラメントの減少が観察された．中間径フィラメントの分布状態と各ポストでの牽引力の変化から中間径フィラメント破壊時における初期の牽引力増加はストレスファイバの発生する収縮力が増加することによるものと推測された．また，その後の牽引力の減少はアクチンフィラメントの破壊によるものと推測された．

以上のことから微小管や中間径フィラメントはそれ自身が基質に対して直接的に牽引力を作用させているわけではなく，ストレスファイバの収縮機構に対して影響を及ぼしている可能性が考えられた．今後は微小管や中間径フィラメント破壊時のストレスファイバの収縮力の変化を測定し，その役割を検証する必要がある．

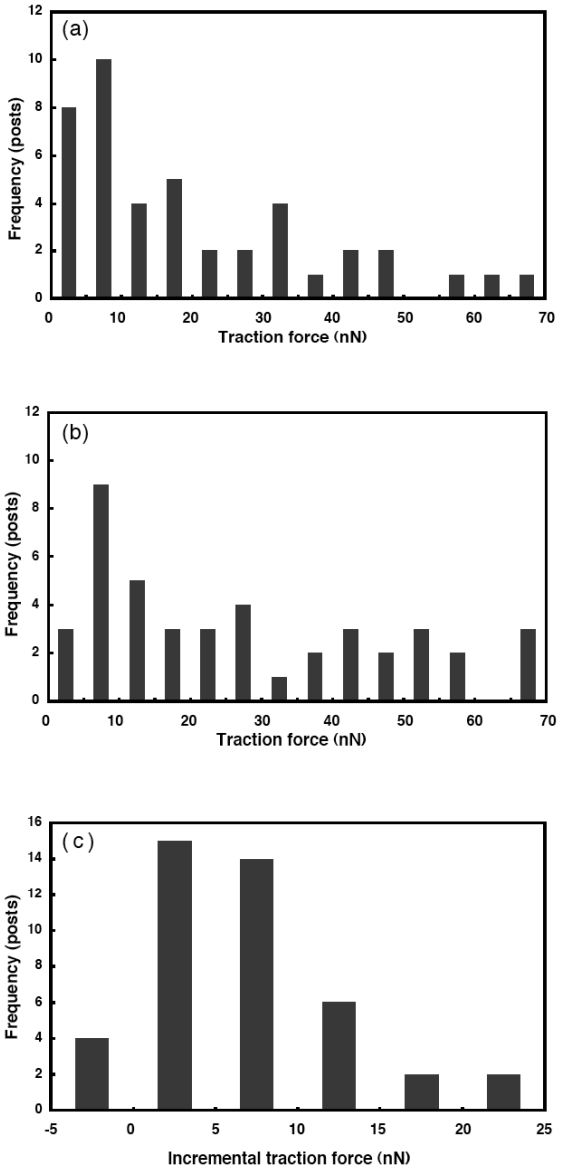


Fig. 6 Histograms of traction forces before (a) and after (b) treatment with nocodazole. (c) Increment from (a) to (b). Traction forces increased from 20.0 nN to 27.0 nN in average after the treatment.

引用文献

1) Munevar, S., Wang, Y. and Dembo, M., Biophys. J., **80**, 2001, 1744-1757.
2) Galbraith, C. G. and Sheetz, M. P., Proc. Natl. Acad. Sci., **94**, 1997, 9114-9118.
3) Tan, J.L., Tien, J., Pirone, D.M., Gray, D.S., Bhadriaju, K., Chen, C.S., Proc. Natl. Acad. Sci. **100**, 2003, 1484-1489.
4) Ingber, D.E., J. Cell Science, **116**, 2003, 1157-1173.

5) Wang, N., Naruse, K., Stamenovic, D., Fredberg, J.J., Mijailovich, S.M., Tolic-Norrelykke, I.M., Polte, T., Mannix, R., Ingber, D.E., Proc. Natl. Acad. Sci., **98**, 2001.7765-7770.

6) Strege, P.R., Holm, A.N., Rich, A., Miller, S.M., Ou, Y., Sarr, M.G., Farrugia, A.G., Am. J. Physiol. Cell Physiol., **284**, 2003, C60-C66.

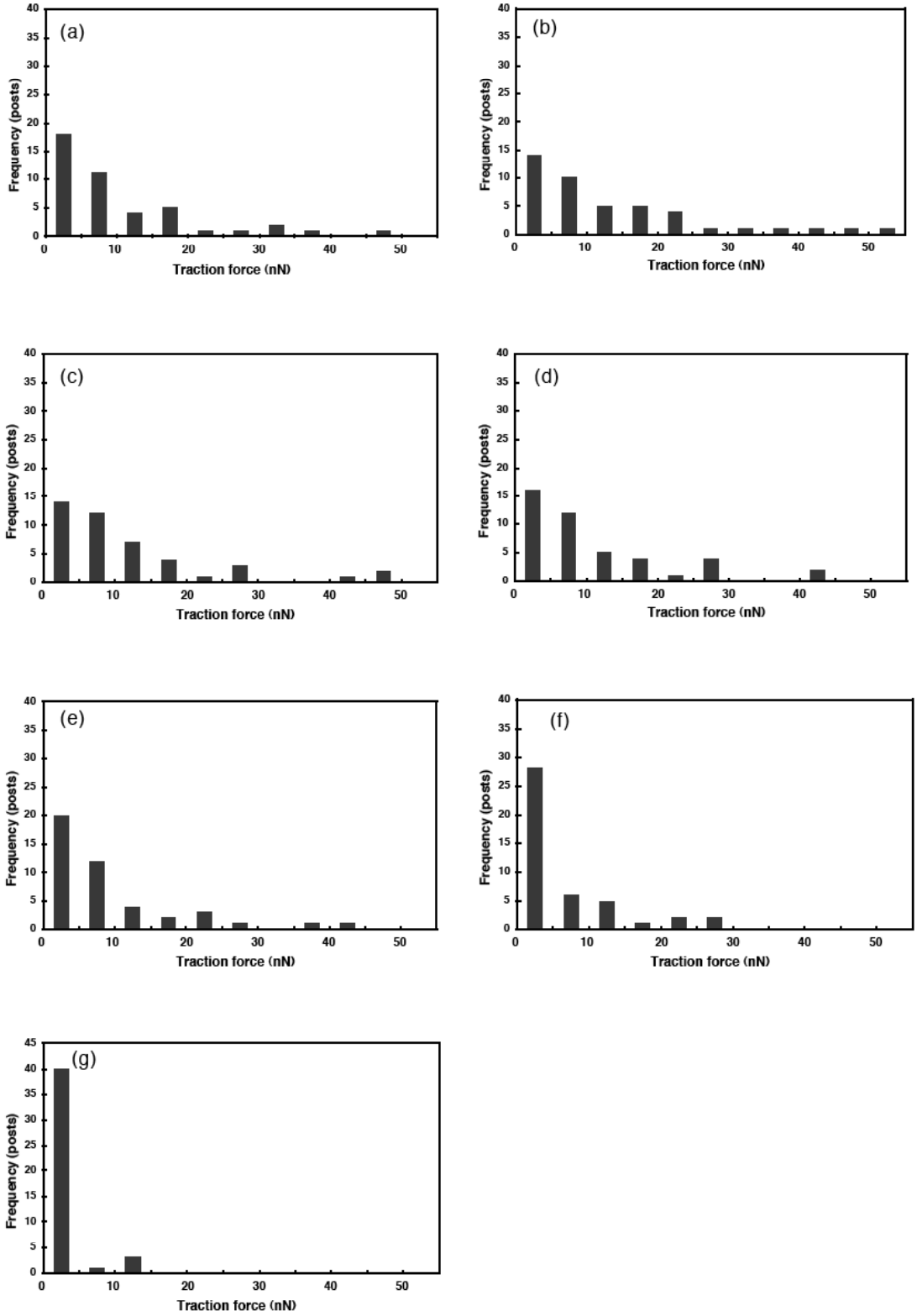


Fig. 7 Histograms of traction forces before treatment with acrylamide (a), and at 0.5 h (b), 1 h (c), 2 h (d), 3 h (e), 4 h (f) and 5 h (g) after the treatment. Traction forces increased at 0.5 h followed by a decrease over 5 h.

予混合火炎の消炎限界の圧力依存性に関する研究

滝田　謙一　プラムーヌジャッゴーパオパン*
高橋　和也*　升谷　五郎*

Study of dependence of extinction limit of premixed flame on pressure

Kenichi TAKITA, Paopan PRAMOONJAGGO*, Kazuya TAKAHASHI*, Goro MASUYA*

The dependence of extinction limits of lean hydrocarbon/air counterflow premixed flames on pressure was experimentally and numerically investigated. Except for C_3H_8, the stretch rates at extinction of very lean mixtures near the stability limit of the flame remained constant or decreased with an increase in pressure and those of mixtures with relatively large equivalence ratios increased with pressure. These tendencies coincided with those of numerical results. Only the stretch rate at extinction of C_3H_8 with a relatively large equivalence ratio, which decreased with an increase in pressure, showed a tendency different from that of the numerical result. Moreover, it was confirmed that the local Karlovitz numbers for both DME and C_3H_8 fuels, which were defined at extinction conditions of stretched flames, were almost unity for all equivalence ratios tested in this study.

1. はじめに

希薄予混合火炎は低公害ガス排出燃焼法として注目され、ガスタービン燃焼等広く適用が試みられている。しかし、燃料が希薄になるほど、不安定な燃焼を起こしやすく、吹き飛びも生じやすい。従って、希薄予混合火炎の消炎限界や吹き飛び限界を広い条件で把握しておくことは安定な希薄燃焼の実現に不可欠である。また、乱流予混合火炎の消炎の理論的予測[1]において、層流火炎の消炎伸長率の値がパラメータとして必要になるが、それらの高圧下でのデータはほとんど報告されていない。著者らは、過去の研究[2]において希薄メタン対向流予混合火炎の消炎伸長率の圧力依存性を実験的に調べ、混合気の当量比によって圧力依存性が変化することを明らかにした。そして、反応の特性時間が消炎伸長率を決定する因子であることを数値計算により示した。本研究では、希薄予混合火炎の消炎特性の圧力依存性の一般的性質を調べるため、前報[2]のメタンに続き、プロパン、さらに近年注目されている新燃料であるDMEの消炎伸長率の圧力依存性を実験的に調べ、炭化水素系燃料に共通な性質が存在するのかを調べた。さらに、詳細化学反応機構を用いた数値計算も実施し、消炎時における反応の特性時間を算出し、消炎条件として提案されている局所カルロビッツ数[3]の有効性を吟味した。

2007年03月02日　受理
*東北大学大学院工学研究科

2. 実験装置

図1に実験装置の概略図を示す。実験には内径334 mm, 高さ580 mm, 最大耐圧3.0 MPaの円筒型高圧容器を用いた。容器内に対向して設けられた縮流ノズルバーナにより、よどみ面を挟んで上下2枚の火炎を形成する。ノズルは出口径が 9 mm であり、上下のノズル間隔は 10 mm とした。主流ノズルの外側にもノズルを設け、副流として窒素を流すことで周囲酸素の影響を除くとともに、火炎の尾を消している。また、上部バーナの外周には銅管を巻き付け冷却水による冷却を行っている。着火にはステッピングモータで制御されたニクロム線を用いた。安定な対向流双子火炎を形成させた後、ノズル噴出速度を増大させて消炎させ、その時のガス流量から、火炎伸長率 K=2U/L（Uはノズル出口の平均流速、Lはノズル間隔）を求めグローバルな消炎伸長率（K_e）とした。圧力を上げた実験では、大気圧雰囲気で着火させた後、徐々に昇圧し設定圧力に達した後、一定圧力になるよう流量制御を行った。設定圧力に対する変動は±2 kPaに抑えた。

3. 計算方法

非伸長火炎の層流燃焼速度（S_L）、火炎帯厚さ（δ）の計算には Kee et al.の開発した CHEMKIN[4]パッケージの PREMIX コード、対向流火炎の消炎の計算には Ju et al.により対向流火炎用に改良されたコード[5]を用いた。計算におけるバーナ間隔は実験と同じ 10 mm に設定した。火炎帯厚さの算出には次式に示す温度勾配に基づいた手

法[6]を用いた。

$$\delta = \frac{T_{ad} - T_u}{(dT/dx)_{\max}} \quad (1)$$

上式で T_{ad} は断熱火炎温度、T_u は未燃ガス温度である。また、伸長火炎の局所の燃焼速度は予熱帯における最小速度[7]とした。反応機構のモデルはメタン、エチレン、DMEに対してはFisher et al.[8]により提案されたDMEの酸化反応機構にLi et al.[9]のC1機構を加えた78化学種、419素反応モデルを用いた。プロパンに対しては GRI Mech. Ver.3.0[10]（53 化学種、325 素反応）及び San Diego Mechanism[11]（46化学種、235素反応）を用いた。

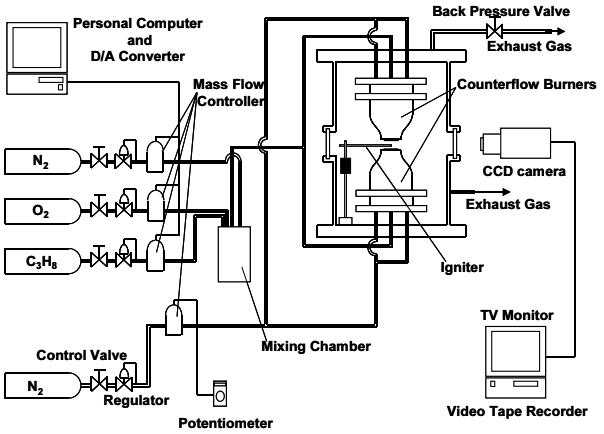


図１　実験装置概略図

4.　結果及び考察

4.1　高圧下における消炎の挙動

プロパンやDMEの希薄予混合火炎の燃料ルイス数は１より大きく、消炎時には２枚の火炎が離れた状態で消炎することが知られている。雰囲気圧力が上昇しても、同じように２枚の火炎が離れた状態で消炎する様子が観察された。図２には雰囲気圧力0.3 MPaにおける消炎直前のプロパン希薄火炎の直接写真を示す。また、圧力の増加に伴い、混合気流量が大きくなると火炎面が振動する傾向が見られた。

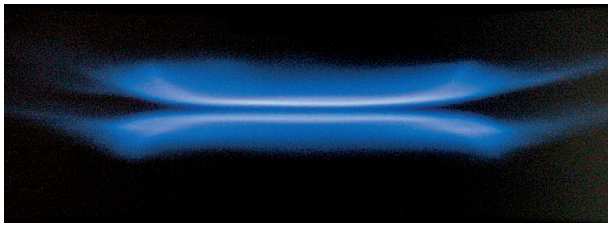


図２　消炎間際のプロパン希薄双子火炎（p=0.3 MPa）

4.2　消炎伸長率の測定結果

図３にDME希薄火炎の消炎伸長率の実験値及び計算値を示す。DME の消炎伸長率は、同じ当量比で比較するとメタンやプロパンより大きく、エチレンより小さい。図３において、定量的には実験値のほうが計算値よりも大きな値を示しているが、圧力に対する傾向は一致している。火炎安定限界付近の低当量比においては、消炎伸長率は圧力に対して変化しないか、または減少する傾向にある。実験値は得られなかったが、当量比0.55の場合の計算値は圧力に対して減少する結果となっている。当量比が増加するにつれて、消炎伸長率は圧力とともに増加するようになる。本実験装置の供給流量の制限により、実験データは限られているが当量比 0.70 において消炎伸長率は増加している。このような傾向は前報[2]のメタン希薄火炎の結果とも一致する。

消炎伸長率は反応特性時間(τ_c)の逆数に比例すると考えられ、反応特性時間は火炎帯厚さ(δ)を燃焼速度(S_L)で割った値で代表される。火炎帯厚さ、燃焼速度とも炭化水素系燃料の場合、圧力の増加に伴い減少する。低当量比で消炎伸長率がほとんど変化しないのは、それら２つの値の圧力に対する変化の度合いがほぼ等しいためであると考えられる。当量比が大きくなるにつれて、燃焼速度よりも火炎帯厚さの変化率が大きくなり、消炎伸長率は増加傾向を示す。

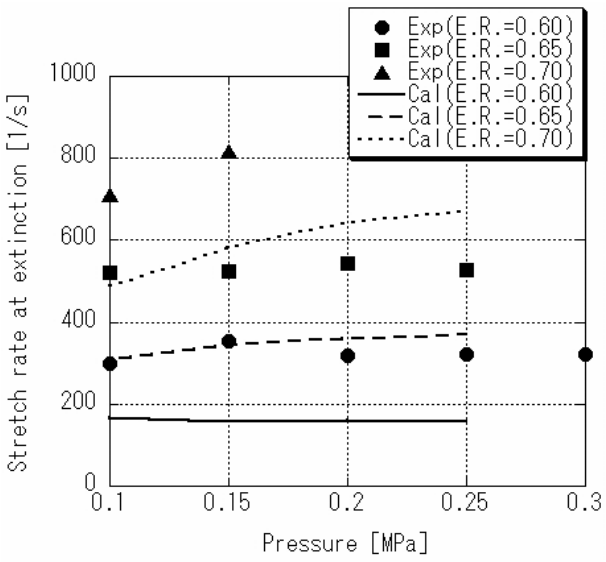


図３　DMEの消炎伸長率の圧力依存性

図４にプロパン希薄火炎の消炎伸長率の実験値及び計算値を示す。実験においては、消炎伸長率は当量比によらず圧力の増加に対して減少する傾向を示した。また、当量比が大きいほど、勾配が大きくなる傾向を示している。この結果は前報のメタン希薄火炎やDME希薄火炎とは異なる結果となった。一方、数値計算結果において、GRI メカニズム[10]、San Diego メカニズム[11]を使った計算結果がともに高当量比になると消炎伸長率が圧力とともに増大しており、実験結果と異なる傾向を示した。

実験と計算における圧力依存性が異なる傾向となったことの理由はいくつか考えられる。まず、本研究で用いた詳細化学反応機構がプロパンの燃焼反応の圧力依存性を十分に反映していない可能性が考えられる。しかし、同じ化学反応機構を用いて層流燃焼速度を計算すると、高圧時にも実験値に良く一致する結果が得られている。今後、対象をプロパンに絞った反応機構[12]等を用いてさらに検討する必要があるであろう。

一方、実験においては、圧力の増加に伴う火炎の不安定性や乱流化によって消炎伸長率に達する前に消炎してしまった可能性が考えられる。レイノルズ数は当量比が0.75付近までは2000以下であるが、それより高い当量比になると高圧下で3000を越えている。Yoshida et al.[13]は、乱流場での伸長火炎は層流場よりも消炎しやすく、その消炎伸長率は平均流による伸長率と乱れによる伸長率の和で表せることを報告している。しかし、実験において火炎が極端に不安定になり一気に消炎するような現象は観察されなかった。基本的に伸長率の増大は不安定性を抑える作用を持つ。メタン希薄火炎やDME希薄火炎の伸長消炎実験においては、高圧かつ高当量比の条件においても火炎は消炎せず、供給流量の限界に達して、データが取れないことが多くあった。乱れの消炎伸長率への影響も混合気ルイス数に依存する可能性があると考えられる。今後、ノズル出口流速（U）の精度も含めて、レーザー計測等により流速場を確認する必要がある。

また、圧力が増加すると流れ場がプラグ流に近くなり、グローバルな伸長率と局所伸長率との差が大きくなる。従って、グローバルな消炎伸長率と局所の消炎伸長率の圧力依存性が異なる傾向が得られる可能性がある。4.5節で述べるが、消炎時の局所の性質が重要となる。

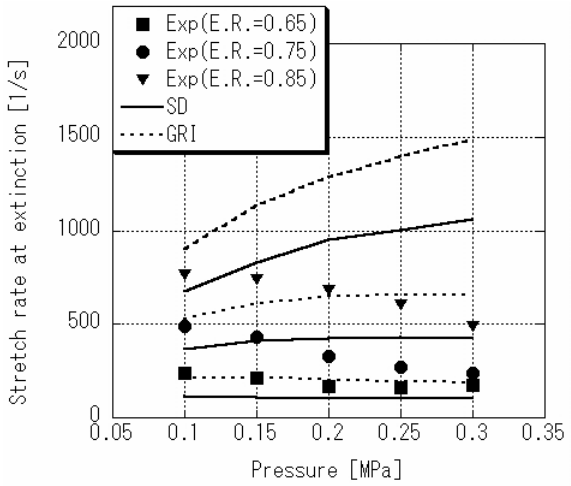


図4　プロパン希薄火炎の消炎伸長率の圧力依存性

4.3　質量燃焼流束による整理

Law[14]は層流伝播火炎の固有値は質量燃焼流束であり、圧力が変化する場では質量流束あるいは密度重みつき伸長率で整理するべきであることを述べている。燃焼速度を基にした反応の特性時間は次のように未燃ガスの密度（ρ_u）つまりは圧力の関数となり、質量流束で整理することにより、反応速度（ω）のみに依存する形となる。

$$\tau_c = \delta_0 / S_L \quad \rho_u / \omega \quad (2)$$

図5には、これまでのメタン、DME、プロパンの消炎伸長率の測定データの中で、最も希薄時のデータを密度で重みをつけた伸長率で表したものである。すべての燃料において、密度で重みをつけた消炎伸長率は圧力にほぼ比例して増加しているのがわかる。見かけの消炎伸長率が低下している低当量比においても、反応は圧力の増加により強化されていることを示している。

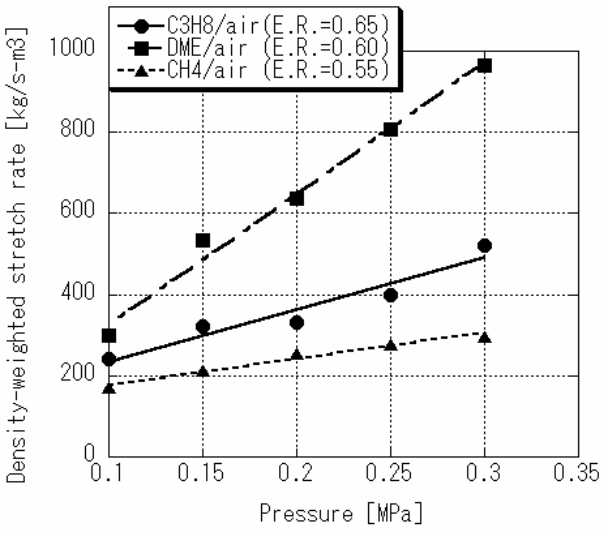


図5　密度で重みをつけた消炎伸長率の圧力依存性

4.4　総括反応次数

次式で示される総括反応次数(n)は、混合気の圧力依存性を示す良い指標であることが知られている。

$$n = 2\left[\frac{\partial \ln f^0}{\partial \ln p}\right]_{T_{ad}} \quad (3)$$

上式で、f^0 と p は非伸長火炎の燃焼質量流束と圧力である。

図6にはDME火炎の総括反応次数の圧力依存性を示す。図から総括反応次数が圧力とともに減少傾向にあることがわかる。この減少は圧力の増加に伴い、3体反応が強化されていることを示している。また、総括反応次数は当量比が大きくなるほど増加しているのがわかる。総括反応次数が大きいほど、圧力に対する燃焼流束の増加率が大きくなる。この傾向は、図3、図4を密度重みつきの伸長率で整理した結果に一致する。

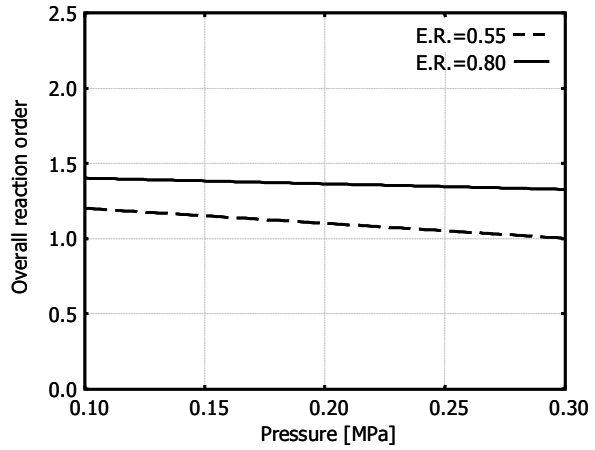


図 6　DME 火炎の総括反応次数

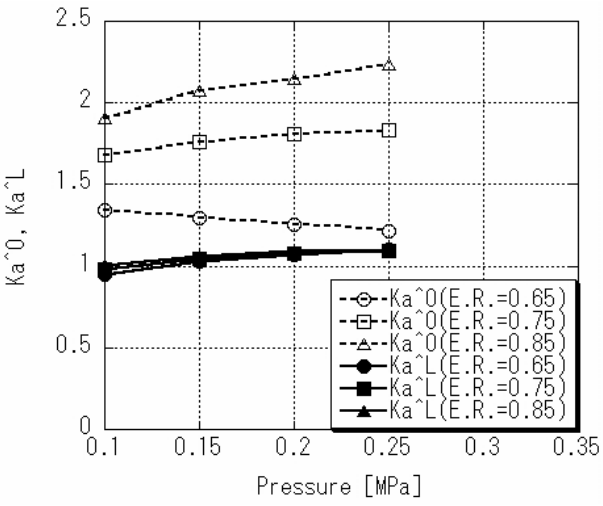


図 7　DME 火炎の消炎時における Ka^L と Ka^0 の比較

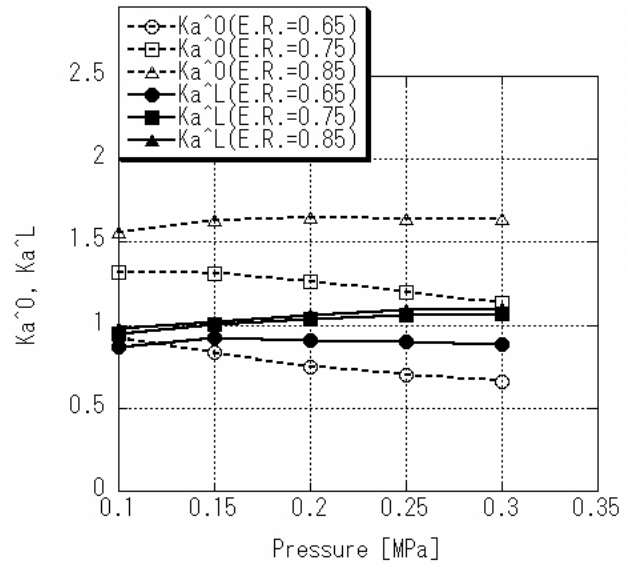


図 8　プロパン火炎の消炎時における Ka^L と Ka^0 の比較

4.5　局所カルロビッツ数

伸長火炎の消炎は、流れの特性時間と反応の特性時間がほぼ同じオーダーになる時、つまりはカルロビッツ数が 1 のオーダーになった時、起こることが明らかにされている。反応の特性時間を非伸長火炎の値で見積もった場合の消炎カルロビッツ数は広い範囲に分布することが知られている。これは、非伸長時の火炎の特性が消炎時には変化しているためである。Chung et al.[3]は数値計算により、以下に定義される局所カルロビッツ数を求め、消炎時の局所カルロビッツ数は燃料種や混合気の当量比によらず、ほぼ 1 となることを示した。著者らの前報[2]においても、メタン予混合火炎の希釈剤を変えた異なるルイス数の混合気間の消炎伸長率の大小関係が局所カルロビッツ数を考慮して初めて説明されることを示した。

$$Ka^L = \left(\delta^L / {S_L}^L\right) \cdot K \quad (4)$$

上式で添字 L は消炎直前の伸長火炎における値である。

局所カルロビッツ数を本研究における DME 火炎およびロパン火炎の計算結果にも適用した。図 7 には DME 火炎、図 8 にはプロパン火炎の消炎時の局所カルロビッツ数(Ka^L)を示す。図には比較のため、非伸長火炎の層流燃焼速度、火炎帯厚さを基にしたグローバルカルロビッツ数(Ka^0)も示してある。両燃料とも消炎時の局所カルロビッツ数が圧力や当量比によらず、ほぼ 1 であることがわかる。ルイス数が 1 より大きい DME 希薄火炎やプロパン希薄火炎の場合、グローバルカルロビッツ数の値も比較的、1 に近い値となる。これに対し、ルイス数効果による火炎強化作用が現れるメタン希薄火炎ではグローバルカルロビッツ数が 4 から 5 とやや大きい値となった。そのような場合も局所カルロビッツ数はほぼ 1 であった。これらの結果は必ずしも驚くべき結果ではないが、燃料の種類やルイス数、雰囲気圧力、混合気の当量比などによらず、成立することが示された。

5.　結論

(1)プロパンを除き、炭化水素系燃料の希薄予混合火炎の消炎伸長率は安定限界付近の低当量比においては、圧力の増加に対して低下または、ほぼ横ばいとなり、当量比が大きくなるにつれて増加傾向を示すようになる。この傾向は数値計算にもよく一致する。

(2)消炎伸長率が圧力とともに低下または変化しない低当量比においても、密度重みつき消炎伸長率は圧力とともに増加する。

(3)燃料種、混合気のルイス数や当量比、雰囲気圧力等によらず、消炎時の局所カルロビッツ数はほぼ 1 となる。

引用文献

1) D.Bradley, M.Lawes, K.Liu, R.Woolley, Proc. Combust. Inst. **31**, 2007, 1393.
2) K.Takita, H.Yamazaki, T.Uchida, G.Masuya, Combust. Sci. Tech. **178**, 2006, 1649.
3) S.H.Chung, D.H.Chung, C.Fu, P.Cho, Combust. Flame **106**, 1996, 515.
4) R.J.Kee, J.F.Grcar, M.D.Smooke, J.A.Miller, Sandia National Laboratories Report, SAND85-8240, 1985.
5) Y.Ju, H.Guo, K.Maruta, T.Niioka, Combust. Flame **113**, 1998, 603.
6) C.J.Sun, C.J.Sung, L.He, C.K.Law, Combust. Flame **118**, 1999, 108.
7) C.K.Law, D.L.Zhu, G.Yu, Proc. Combust. Inst. **21**, 1986, 1419.
8) S.L.Fisher, F.L.Dryer, H.J.Curran, Int.J.Chem. Kinet. **32**, 2000, 713.
9) J.Li, A.Kazakov, F.L.Dryer, Int.J.Chem.Kinet. **33**, 2001, 859.
10) M.Frenklack, C.T.Bowman, G.P.Smith, W.C.Gainer, http://www.me.berkley.edu/gri_mech/, 1999.
11) San Diego Mechanism http://maemail.uscd.edu/combustion/cermech/, 2005.
12) M.V.Petrova, F.A.Williams, Combust. Flame **144**, 2006, 526.
13) A.Yoshida, H.Kakinuma, Y.Kodani, Proc. Combust. Inst. **26**, 1996, 397.
14) C.K.Law, Combust. Sci.Tech. **178**, 2006, 335.

マイクロ熱光発電システムに用いる触媒燃焼器の開発

鈴 木 雄 二

Development of Catalytic Combustor for Micro Thermophotovoltaic System

Yuji Suzuki

A micro catalytic combustor using high-precision ceramic tape-casting technology for micro thermophotovoltaic system has been developed. Pd/Nano-porous alumina is employed for the catalyst layer. In order to achieve high temperature operation, catalyst arrangement that gives much smaller temperature gradient has been proposed based on a series of CFD analysis. Preliminary experiments with a combustor prototype show that high heat generation density can be achieved even with partial distribution of the Pd catalyst.

1. はじめに

近年，小型かつ可搬可能なエネルギー源への要求が高まりつつある．図１は，民生用可搬機器の消費電力と電力量をプロットしたもの[1]である．必要とされる消費電力は，10μW から 100W オーダーまで幅広い．このような機器のエネルギー源には，従来，化学電池，なかでも２次電池が用いられている．2006 年における電池の国内生産高のうち，リチウムイオン２次電池（LIB）は 42%を占める[2]．しかし，LIB のエネルギー密度は必ずしも十分とは言えず，今後の大幅な向上も期待できない．一方，ブロードバンドの通信可能な携帯電話，高クロック CPU・大画面を持つノート PC，ウェアラブル端末などの情報通信機器だけでなく，電動義手，人工心臓，電動車椅子，人型ロボットなど，医療・福祉分野でも可搬機器が発達していくと考えられ，LIB に替わるエネルギー源の重要性がさらに高まると予想される．

このような背景から，燃料の持つ化学エネルギーの密度が２次電池の２桁程度大きいことを利用して，携帯機器の内部で発電するマイクロエネルギー源が注目されている．エネルギー密度は，メタノールで LIB の 30 倍，ブタンで 80 倍であり，発電効率が低くても，なお，数ー10 倍の持続時間が期待できる．

マサチューセッツ工科大学（MIT）では，1994 年頃からマイクロマシン技術を用いた直径 1cm 程度のガスタービンを製作する試みが始まった．その後，米国を中心として，燃料を用いるマイクロエネルギー源の研究が盛んに行われた[3-5]．発電方法は，マイクロガスタービン，ロータリーエンジン，固体高分子型燃料電池（PEFC），メタノール直接型燃料電池（DMFC），固体酸化物型燃料電池（SOFC），熱電発電，熱光発電（TPV）など，非常に多岐に渡る．この中で，DMFC が最も実用化に近いとされ，既に幾つかのメーカーからプロトタイプも発表されている．これに対し，マイクロエンジン，熱光発電などの燃焼型発電器は，燃料の種類を選ばない，単位面積（体積）あたりの発電量が DMFC に比べて１桁程度大きい，などの利点を有する．

本研究では，燃料電池に比べて発電密度が高く，補機のほとんど不要な，マイクロ TPV システムの開発を最終目標としている．

2007 年 03 月 31 日　受理

２．熱光発電システム

図２に，マイクロ熱光発電システムの概念図を示す．熱光発電とは，燃焼器からの放射光を光電素子により電気に変換する発電方式であり，構成要素は，空気供給系，マイクロ燃焼器，放射体，低バンドギャップの光電セルである．本研究では，燃料として，液体として保存が容易であり，毒性のないブタンを想定している．

燃料電池では，電池内部の圧力損失が大きいため，多くの場合，コンプレッサーなどによる加圧が必要である．一方，熱光発電においては，燃焼器内部の圧損だけに打ち勝てば良いので，イジェクタ[6]を用いて燃料の圧力を利用して反応に必要な空気を供給することが可能となる．Fan et al.[7]は，超精密放電加工によりスロート径 40 ミクロン程度のマイクロノズルを試作した(図３)．そして，それを用いた超音速イジェクタによる系統的な実験，および数値解析から，背圧が小さいときにはブタン流量の最大 43 倍の空気を吸引できることを明らかにし，背圧の影響が大きいものの，イジェクタによる空気供給系の可能性を示した．

熱光発電の最大の課題は，発電効率が低いことである．これは，GaSb などの低バンドギャップ光電素子を用いても，1.7 ー2.3μm 以下の短波長光しか電力に変換できず，燃焼器からの放射のほとんどが熱として失われるためである．そこで，発電効率を向上させるための解決策として，選択的放射体として用いることが提案され，フォトニック結晶[8]，マイクロキャビティ[9]などの適用が検討されている．理想的な条件では変換効率が２倍以上増大

し，1200℃の選択的放射体，InGaAsSb セルを仮定すると，発電効率は 30%に向上する．著者らも，図４に示すような，カーボン被膜を有するマイクロキャビティ群を作成する MEMS プロセスを開発した[10]．Si 基板のサブミクロン・リソグラフィを行うことにより，比較的容易に数 cm 角オーダーのデバイスの試作を可能とし，放射スペクトルにマイクロキャビティの共鳴モードに相当するピークが現れることを示した．

本稿では，もう１つの主要な構成要素である，マイクロ燃焼器について，モデル化と設計，試作，実験による評価結果について述べる．

３．熱光発電システムのためのマイクロ触媒燃焼器

従来，マイクロ燃焼器の流路寸法は，消炎距離よりも小さいため，触媒燃焼[11,12]，Swiss Roll などの超過エンタルピー燃焼[13,14]，壁面コーティングによる化学的消炎の抑制[15]などが試みられてきた．熱光発電では，単位面積当たりの発電量が 1W/cm^2 オーダーであるため，数 10W オーダーの燃焼量と同時に，数 W/cm^2 オーダーの極めて小さな燃焼密度が求められる．また，輻射エネルギーを光電セルにより電力に変換するため，燃焼器表面温度は均一であることが望ましい．そこで本研究では，幅広い動作状態で安定燃焼可能な触媒燃焼に注目し，マイクロ触媒燃焼器の開発を行った．

著者らは，既報において，内径 0.5mm の極細管内壁に陽極酸化アルミナ[16,17]を触媒担体とした Pt 触媒を形成し，ブタン燃焼に極めて有効であることを示した．一方，マイクロ燃焼器の試作には，LSI パッケージに用いられる積層セラミック技術を用いた．本技術の特長は，耐熱温度が高いセラミックの積層により，高精度な準三次元構造を製作できること，基板内に点火用ヒータ等の電極を埋め込み可能なこと，である．著者らは，ブタンを燃料に用い，セラミック流路壁面上に Pd/陽極酸化アルミナ触媒層を形成した燃焼器の特性評価を行い，390 ℃において 100 MW/m^3 の高い発熱密度を持つことを明らかにした[18]．また，430 ℃で安定燃焼・熱自立を達成したが，流れ方向の発熱密度分布のため大きな温度分布が生じ，熱応力のために約 530 ℃で燃焼器が破損することを示した[19]．

そこで本研究では，より高い温度において熱応力と熱輻射分布を低減するために，CFD 解析を用いて触媒配置の検討を行い，その結果を基に燃焼器を試作してその性能を評価した．

3.1 マイクロセラミック触媒燃焼器の設計

本研究では，燃焼器の構造として，図５に示す半径流型を検討した．混合気は中心から燃焼チャンバに導入され，半径方向に流下し，下部基板上の触媒層において燃焼反応が生じる．ブタンの表面反応には一段階総括反応を仮定し，また，反応速度は酸素濃度に関係なくブタン濃度のみに比例する[20]と仮定すると，反応速度 R_B は，担

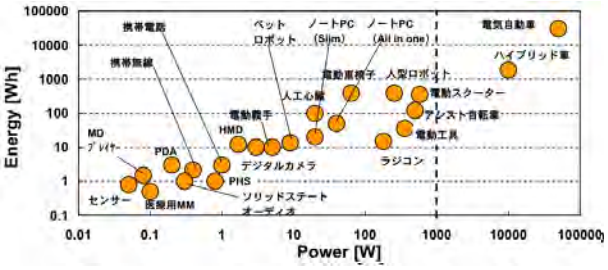


図１．民生用可搬機器の消費電力と電力量[1]

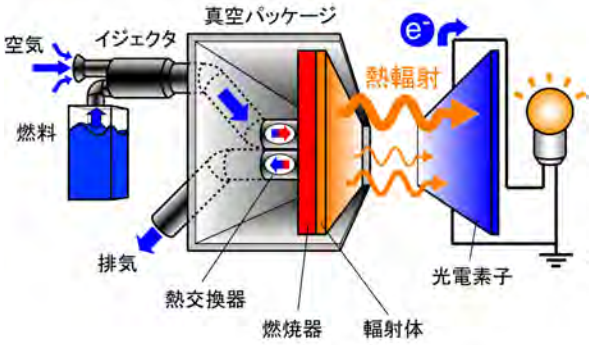


図２．マイクロ熱光発電システムの概念図

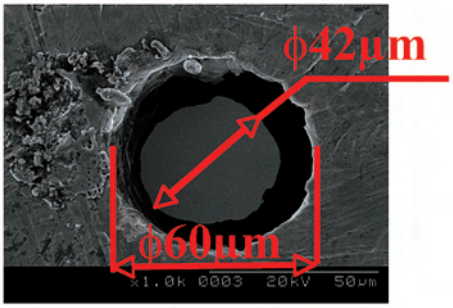


図３．スロート径 42 μm のマイクロ超音速ノズル[7]

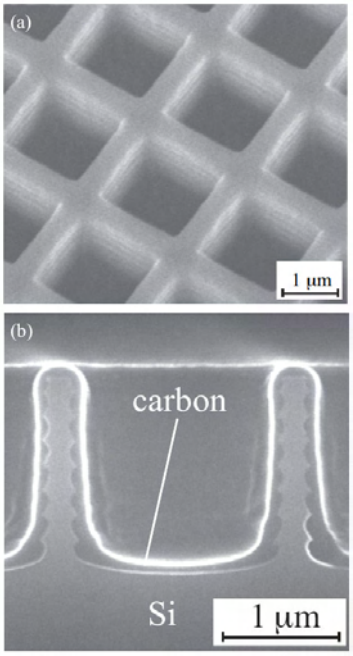


図４．カーボン被膜を有するマイクロキャビティ群[10]

持触媒量・触媒厚さに依存する反応速度定数 A，および活性化エネルギーE を用いて，

$$R_B = C_{B,s}(x)\cdot A\cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right) \quad (1)$$

と表せる．本研究で用いる触媒層については，$A = 6.181 \times 10^8$ (m/s)，$E = 1.163 \times 10^8$ (J/kmol)であり [18]，極めて活性が高く，約 400 ℃以上の温度では反応速度が拡散速度よりも速い．そのため，バルク濃度が高い燃焼チャンバ入口付近での燃焼速度が大きく，大きな温度勾配の要因になっていた．

従って，触媒配置の最適化により温度分布を平均化することが必要であるが，燃焼器各部の温度には，表面反応，熱輻射，混合気・壁面間の熱伝達，燃焼器固体内の熱伝導が関連し，例えば，理論的に最適な触媒配置を求めることは困難である．そこで本研究では，特定の触媒配置での温度分布を数値解析により求め，温度分布の低減を図った．

流動場，伝熱解析には Fluent 6.2 を用い，式(1)の表面反応を組み込んだ．流れ場に関しては，密度，比熱，物質拡散係数の温度依存性を考慮した．燃焼器の概略を図５に示す．燃焼チャンバ内径，外径をそれぞれ 10 mm，15 mm とし，流路高さを 0.3 mm とした．投入燃料は 20 W の発熱に相当する 10 sccm，等量比を 1.0 とした．この時，燃焼空間内部での Re 数は 10~120 であり，層流状態が保たれる．また，排熱回収熱交換器により吸気を予熱することを考え，混合気の入口温度は 630 ℃とした．一方，壁面は，外側が選択的放射体である場合を仮定して底面に放射率 0.3 の熱輻射条件を課し，真空断熱チャンバ内での動作を仮定して，その他の壁面は断熱とした．セラミック壁の熱伝導率は 14 W/(mK)である．

図６に触媒温度の半径方向分布，図７に均一発熱の場合の値で除した無次元発熱密度分布を示す．均一に触媒を配置した場合（$0 < r < 10$ mm），混合気が触媒面に吹付ける中心付近で物質伝達係数が高くなるために発熱密度が極めて大きく，一方，出口付近では燃料が希薄になるために発熱密度が小さい．結果として中心と外縁部では約 260 ℃の温度差が生じてしまい，熱応力が過大になると考えられる．触媒の反応速度を全体的に低下させることによって中心付近での反応量を下げることも考えられるが，その場合，反応律速となるため，温度上昇時・低下時でヒステリシスが生じ，安定な動作は難しい（図省略）．

そこで，中心での反応を抑え温度分布を平均化するため，触媒を $2 < r < 10$ mm，$7 < r < 10$ mm に配置した場合について検討した．その結果，図６，７中に示すように，$7 < r < 10$ mm に触媒を配置した場合，発熱密度は不均一であるが温度差を約 60 ℃まで低減できることが判った．この時，触媒面積は均一に触媒を配置した場合と比べて約半分になるが，均一に触媒を配置した場合と同様，反応率は 99 %以上が保たれる．外側での燃焼熱は，セラミック基板内の熱伝導により中心付近に伝わり，輻射により放出される．

図８に上記の結果より設計した半径流型セラミック燃焼器の詳細図を示す．触媒は $7 < r < 10$ mm に配置した．中心から流入した混合気は，半径方向に流れた後，燃焼チャンバ上部の流路により出口ポートへと集められる．ポート間の距離を離す必要から，出口は中心から 5 mm ずらして配置した．図９は，流量が 13 sccm での外壁温度分布の解析結果である．構造の非対称性により，温度

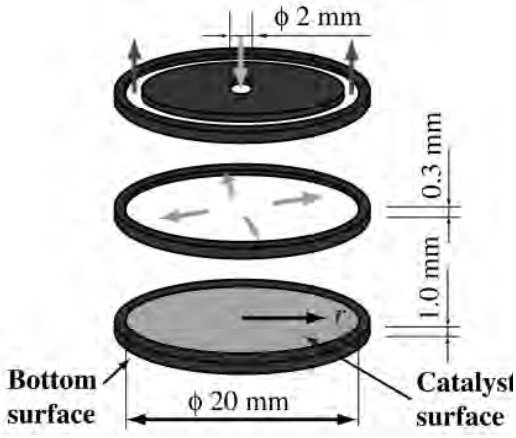


図５．半径流型触媒燃焼器の分解図

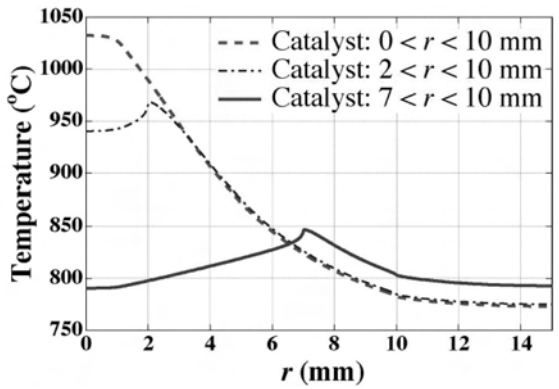


図６．触媒面の半径方向温度分布

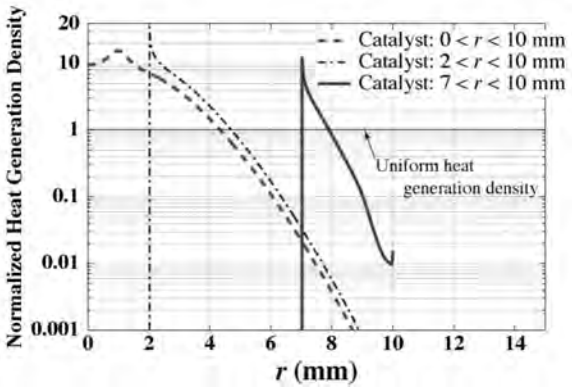


図７．一様発熱の場合で無次元化した場合の，発熱密度半径方向分布

分布もやや非対称になるが，温度差は約 800 ℃に対して 65 ℃以内に収まっていることがわかる．この時，底面からの熱輻射分布は 20 %以内であり，熱光発電用途に適することが判る．

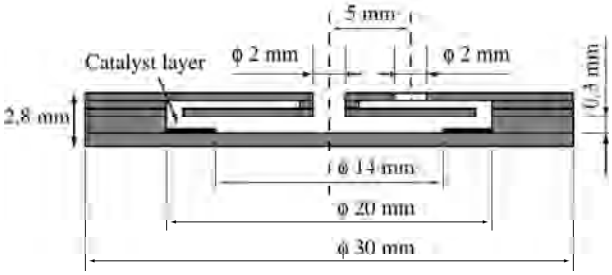


図８．半径流型セラミック燃焼器の詳細図

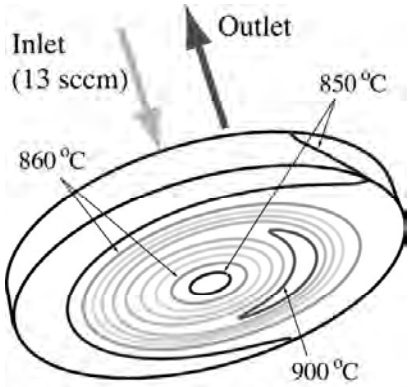


図９．燃料流量 13sccm における燃焼器外壁温度分布

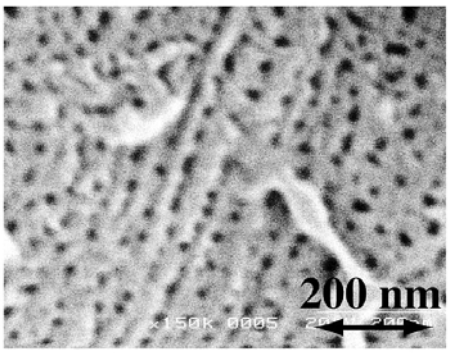


図１０．コールドスプレーで形成したアルミ層を陽極酸化することに得られたアルミナ触媒担体の SEM 画像

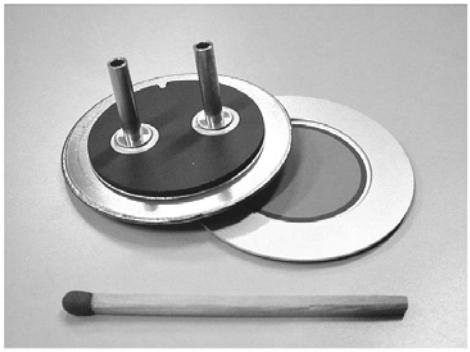


図１１．試作したマイクロ触媒燃焼器プロトタイプ

3.2 プロトタイプ燃焼器の試作と評価

積層セラミック技術を用いた燃焼器の試作方法は既報[18,19]と同様であるが，まず，上部の流路基板，下部の触媒基板を別々に形成し，コバール製の厚さ 0.5 mm のリングを銀ロウ付けした．次に，触媒基板上に溶射技術の一種であるコールドスプレー法で約 100 μm 厚のアルミニウム層を形成し，4 wt%のシュウ酸溶液中で陽極酸化することにより，表面に約 20 nm 径の細孔を持つ陽極酸化アルミナ触媒担体を形成した．図１０に触媒担体の SEM 像を示す．

そして，600 ℃以上で白金よりも優れた活性を示し，900℃程度まで使用可能なパラジウム触媒を担持した．$7 < r < 10$ mm のみに触媒を配置する場合，中心部を感光性樹脂でマスクした状態で触媒溶液中に含浸させた．また，燃焼器の組立ては，コバールリングの周囲をレーザー溶接を用いて接合することにより行った．図１１に試作した燃焼器の写真を示す．セラミック部分の外径φ30 mm に対して，コバールリングの外径はφ40 mm である．また，上部のセラミック板にロウ付けされた流体継手のうち，片側から混合気が流入し，流路基板中に形成された流路により中心に導かれ，燃焼チャンバには中心から導入される．外縁に達した燃焼排ガスは，再び流路基板中の流路により中心近傍に集められ，もう片方の流体継手から流出する．

試作した燃焼器の触媒活性を調べるために等温状態での燃焼実験[18]を行った．図１２に触媒温度と発熱量の関係を示す．燃料流量は，10 W の発熱に相当する 5.0 sccm とし，等量比は 0.95 とした．均一に触媒を配置した場合と，$7 < r < 10$ mm のみに配置した場合共に，250~275 ℃で燃焼が開始し，390 ℃では完全燃焼しており，触媒面積に関わらず同様の傾向を示している．完全燃焼時の発熱密度は約 100 MW/m^3 である．$7 < r < 10$ mm に触媒を配置した場合の結果と，一次元 plug flow モデルを用いた予測値を比較すると，モデルは若干大きく発熱量を見積もっているが実験結果と良い一致を示している．

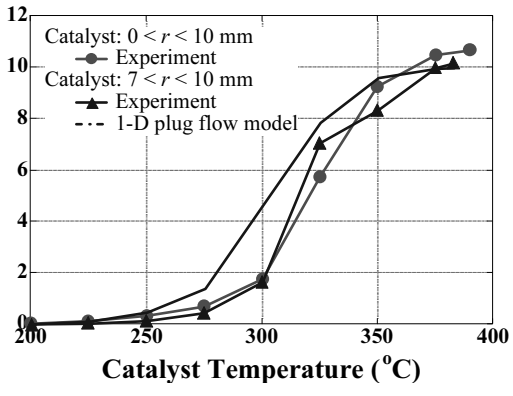


図１２．反応量と触媒温度の関係

4. 結論

超小型熱光発電システムのための高温作動燃焼器の開発を目指し，マイクロセラミック触媒燃焼器の設計・試作を行った．まず，CFD 解析を用いて，半径流型燃焼器の外側にのみ触媒を配置する構造を提案した．これにより，温度分布を顕著に低減可能であり，燃焼器表面温度 900 ℃に対して熱輻射エネルギーの分布を 20 %以内に抑えることができることを示した．また，実際に燃焼器を試作して，燃焼器の評価実験を行い，触媒を外側のみに配置した場合でも均一な配置と同様の高い発熱密度が得られることを明らかにした．

本研究にあたっては, 東京大学大学院生, Yong Fan 君，岡政敬之君，高木大君の協力を得た．また，本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の援助を受けた．記して感謝の意を表する．

引用文献

1）NEDO 技術動向調査 NEDO-P-0002，NEDO, (2000)
2)（社）電池工業会, http://www.baj.or.jp
3) A. H. Epstein, “Millimeter-scale, micro-electro-mechanical systems gas turbine engines,” Trans. ASME: J. Eng. Gas Turbines Power, **126**, 205-226, 2004.
4) C. Fernandez-Pello, “Micropower generation using combustioin: issues and approaches,” Proc. Comb. Inst., **29**, 883-899, 2002.
5) S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, S. L. Ho, and U. A. Hasran, “Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC),” J. Power Sources, **163**, 743-754, 2007.
6) D. Satoh, S. Tanaka, K. Yoshida, and M. Esashi, “Micro-ejcector to supply fuel-air mixture to a micro-combustor,” Sensors Actuators A, **119**, 528-536, 2005.
7) Y. Fan, Y. Suzuki, and N. Kasagi, “Development of large-entrainment-ratio supersonic ejector for micro butane combustor,” J. Micromech. Microeng., **16**, S211-S219, 2006.
8) S. Y. Lin, J. Moreno, and J. G. Fleming, “Three-dimensional photonic-crystal emitter for thermal photovoltaic power generation,” Appl. Phys. Lett., **83**, 380-382, 2003.
9) H. Sai, Y. Kanamori, and H. Yugami, “High-temperature resistive surface grating for spectral control of thermal radiation,” Appl. Phys. Lett., **82**, 1685-1687, 2003.
10) D. Takagi, Y. Suzuki, and N. Kasagi, “Pyrolyzed parylene structure as selective emitter for high-efficiency thermophotovoltaic," Proc. IEEE Int. Conf. MEMS 2007, Kobe, 883-886, 2007.
11) L. R. Arana, S. A. Schaevitz, A. J. Franz, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen, “A microfabricated suspended-tube chemical reactor for thermally efficient fuel processing,” J. Microelectromech. Syst., **12**, 600-612, 2003.
12) S. Tanaka, K. Chang, K. Min, D. Satoh, K. Yoshida, and M. Esashi, “MEMS-based components of a miniature fuel cell/fuel reformer system,” Chemical Eng. J., **101**, 143-149, 2004.
13) J. Ahn, C. Eastwood, L. Sitzki, and P. D. Ronney, “Gas-phase and catalytic combustion in heat-recirculating burners,” Proc. Comb. Inst., **30**, 2463-2472, 2005.
14) N. I. Kim, S. Kato, T. Kataoka, T. Yokomori, S. Maruyama, T. Fujimori, and K. Maruta, “Flame stabilization and emission of small Swiss-roll combustors as heaters,” Combust. Flame, **141**, 229-240, 2005.
15) C. M. Miesse, R. I. Masel, K. F. Jensen, M. A. Shannon and M. Short, “Submillimeter-scale combustion,” AIChE J., **50**, 3206-3214, 2004.
16) I. E. Sungkono, H. Kameyama, and T. Koya, “Development of catalytic combustion technology of VOC materials by anodic oxidation catalyst,” Appl. Surface Sci., **121/122**, 425-428, 1997.
17) Y. Suzuki, J. Saito, and N. Kasagi, “Development of micro catalytic combustor with Pt/Al_2O_3 thin films,” JSME Int. J., Ser. B, **47**, 522-527, 2004.
18) T. Okamasa, G.-G. Lee, Y. Suzuki, N. Kasagi, and S. Matsuda, “Micro catalytic combustor using high-precision ceramic tape casting,” J. Micromech. Microeng., **16**, S198-S205, 2006.
19) T. Okamasa, Y. Suzuki, and N. Kasagi, “Non-uniform heat generation in micro catalytic combustor,” Proc. 5th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2006), Berkeley, 21-24, 2006.
20) X. Wang, J. Zhu, H. Bau, and R. J. Gorte, “Fabrication of micro-reactors using tape-casting methods,” Catal. Lett., **77**, 173-177, 2001.

Al 電極への超低接触力コンタクトのメカニズム

伊 藤 寿 浩

Mechanism of Ultra Low Force Contact on Al Electrodes

Toshihiro ITOH

This article reports on the breakdown of thin native oxide film formed on aluminum electrodes contacting metal probes at the contact force smaller than 0.1 mN when the surface aluminum oxide is difficult to break mechanically. The contact method with low contact force on aluminum electrodes is required for test probing of LSI for the next generation. A gold wire was used as a contact probe on aluminum electrode formed on Si wafer. To investigate the initial stage of the breakdown, the current flow is limited to the value below 1 μA using a large resistance inserted to the current circuit. It was found that ohmic contacts with resistance of about 10-100 Ω were obtained after the breakdown at 3-10 V. The contact resistance was found to be affected by the breakdown voltage, not by the current. Adhesion forces between the probe and the wafer were found to be 40-80 μN. A small current was observed before breakdown and may have influences on the breakdown voltage.

1. はじめに

半導体デバイスの I/O パッド電極には Al 膜が使われているが、その理由の一つは、Al 膜表面が安定な自然酸化膜で覆われ、その酸化膜が電極の酸化進行による劣化を防ぐ保護膜として働くという利点があるためである。しかし、半導体デバイスを検査する際には、何らかの方法でこの酸化膜を破壊し、検査プローブとの間で電気的なコンタクトを形成しなければならない。従来の検査では、W などの金属針プローブを Al 電極に押し付けて電極表面を引っ掻くような動作をさせること（スクラビング scrubbing）で酸化膜を破壊しコンタクトを形成するが、そのためにプローブ当たり 30-100 mN の荷重が必要となる。

ところで、半導体デバイスの高集積化に伴い、I/O パッド電極も益々小型化・高密度化が進んでいるが、金属針の片持ち梁プローブをプリント基板上に植えつけたプローブカードによる検査では対応が困難になりつつある。そこで、近年、様々な機関がマイクロマシニング技術を使ったプローブカードの開発を発表している[1－5]。これらの“MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）プローブカード”は狭ピッチ・多ピンデバイスの検査に有効と考えられているが、マイクロマシン技術で作られた個々の微小プローブに、Al 電極酸化膜破壊のためのスクラビング動作に耐えるだけの強度を持たせることは難しいという問題がある。

2007 年 03 月 31 日 受理

上記の問題を解決するためには、数 10 mN といった大きな力を印加すること無くコンタクトを形成する新しい手法が必要である。そこで、我々の研究グループでは、Al 電極や Cu 電極の表面酸化膜を電気的に破壊するフリッティング現象に関する研究や[6－7]、水素還元を利用した Cu 電極の低接触力コンタクト手法の開発[8] などを行ってきた。これらの低接触コンタクト手法を用いれば、狭ピッチで大きなコンプライアンスを有する新しい MEMS プローブカードを実現することが可能となる。例えば、非常に柔らかいマイクロカンチレバープローブでも、フリッティングプロセスを使うことにより、10 mN 以下の力で低抵抗コンタクトが実現できるし[9]、低接触コンタクトを前提とすれば、積層めっきによる S 字型のマイクロスプリングプローブ[10] のようなものでもプローブカードへの適用が可能だと考えられる。

Al の電気コンタクトに関する研究は、電力伝送接続系の分野で 50 年以上前から行われており[11]、故障メカニズムの研究や[12]、Al コンタクト形成に関する基礎的研究[13，14] などがある。しかし、これらの研究では、実験で使われた接触力が 0.1 N 以上と大きく、接触部のサイズも比較的大きいため、接触力が 1 mN 以下で表面の Al 酸化膜が機械的に破壊されない場合については改めて検討する必要がある。

Holm らのフリッティングコンタクトに関する研究によれば[15]、フリッティングプロセスは初期電流路形成に関わる A フリッティングと電流路拡大に関わる B フリッティングの 2 つの過程からなる。我々のこれまでの実験では、100 mA 以上の電流を印加してフリッティングを

行っていたが､その場合にはAフリッティングの直後に、形成された微小電流路がジュール熱で加熱され、その部分のAlが溶けて接触部が拡大するBフリッティングが起きることになる。このBフリッティング現象については電流電圧測定から直接観測ができているが、A フリッティングの過程については､詳細な検討がなされていない。また接触荷重に関しても、1 mN以上の荷重では、局所的には酸化膜が機械的に破壊されると考えられる現象も観測されており、より低荷重でのコンタクト手法を確立するためには、A フリッティング過程の解析が不可欠である。本報告では、微小接触力・微小電流下でのAl電極表面酸化膜の絶縁破壊（A フリッティング）現象を調べることを目的に行った実験結果について述べる。

2. 実験方法

図１に本研究で用いたコンタクト実験装置の模式図を示す。Al電極試料（Siウェハ上に形成した1 μm厚のスパッタ膜）は、３軸粗動ステージに取り付けたピエゾステージ上にセットし、このピエゾステージを鉛直方向に微小駆動することで接触力の制御を行う。一方、コンタクトプローブには、図２に示すような200 μm径のAuワイヤをU字型に曲げたものを用い、これを23 N/mの板ばねに取り付けて、電子天秤上（力分解能：1 μN）に載置した。

測定の際には、まず Al 電極試料をプローブに向かって移動させ、所要の接触力で接触させる。そして、図３に示すような簡単な回路で電気的な測定を行うが、測定中も、接触力が所要の値に保たれるようにピエゾステージの制御を行う。測定終了後は、Al電極試料を元に位置に戻し、粗動ステージで次の接触位置の上方に移動させて、上記一連の動作を繰り返す。Al電極試料を戻す際にも接触力の測定を続け、コンタクトを開放する（Al電極をプローブから引き離す）のに必要な力を測定する。この力（Separation Force）は、プローブとAl電極との間の凝着力に相当する。

測定回路は、図３に示すような直流電源，電流計（ADVANTEST, Digital Multimeter R6441C），電圧計（Hewlett Packard, Voltmeter 34420A）および制限抵抗R_1から構成された簡単なもので、電源電圧を徐々に上げながら、試料間の電圧・電流を測定する。電源電圧の最大値は10 Vで、制限ライン抵抗R_1には8.2 MΩと98 MΩの２種類を用いたため、最大電流値は、それぞれ1.2 μAと0.1 μAである。用いた電流計の最小測定電流は0.5 nA，電圧計の最小測定電圧は0.02 μVであり、即定時は電源電圧を0.1 Vステップで上昇させた。

3. 結果および考察

図４に試料間電圧・電流変化の測定例を示す。この測定では、ライン抵抗R_1を98 MΩとして、接触力は50 μNにした。また極性は、プローブ側を陽極にした。最初は

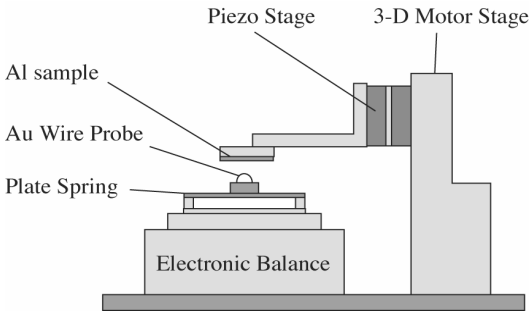


図１． コンタクト実験装置

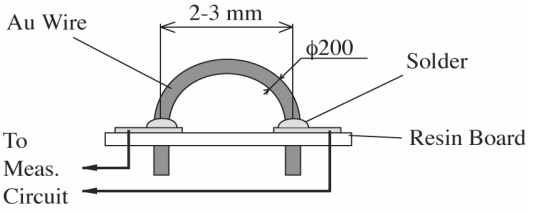


図２． Auワイヤプローブ試料

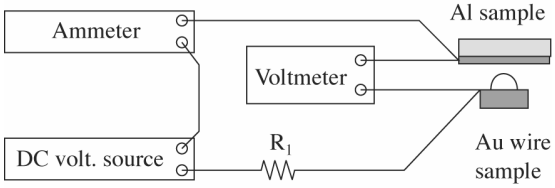


図３． コンタクト特性測定

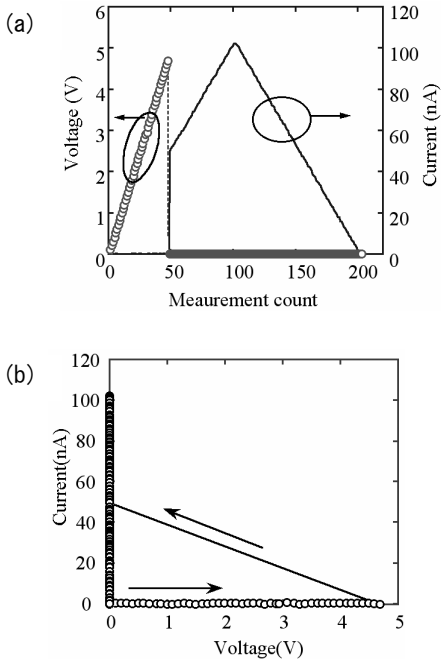


図４． (a)試料間電圧・(b)電流変化の測定例

表１．　測定条件

n	probe	Contact Force[uN]	R1[MΩ]	n	probe	Contact Force[uN]	R1[MΩ]
1	cathode	10	98	17	cathode	50	8
2	anode	10	98	18	anode	50	8
3	cathode	20	98	19	cathode	10	8
4	anode	20	98	20	anode	10	8
5	cathode	50	98	21	cathode	20	8
6	anode	50	98	22	anode	20	8
7	cathode	10	98	23	cathode	50	8
8	anode	10	98	24	anode	50	8
9	cathode	20	98	25	anode	100	98
10	anode	20	98	26	anode	100	98
11	cathode	50	98	27	anode	100	98
12	anode	50	98	28	anode	100	98
13	cathode	10	8	29	anode	100	8
14	anode	10	8	30	anode	100	8
15	cathode	20	8	31	anode	100	8
16	anode	20	8	32	anode	100	8

印加電圧が小さいため、電流は流れないが、ある電圧（図４の場合は 4.8 V）で絶縁破壊を起こし、突然数 10 nA の電流が流れるようになり、電圧が急降下する。特に本研究では、1 nA を越える電流が観測されたときの電源電圧を絶縁破壊電圧と定義した。図４からわかるように、絶縁破壊が起こると、オーミックなコンタクト特性を示す。

実験条件は、表１のように設定した。直前の測定の影響を排除するため、毎回の条件が変わるように実験順序を計画し、各々の条件で各２回の測定を行った。図５に絶縁破壊電圧、図６にコンタクト開放時の力、図７に絶縁破壊後の接触抵抗値を示す。絶縁破壊電圧がゼロである場合、破壊後の接触抵抗が十分に下がらない場合など、いくつか例外的に取り扱わなければいけないデータがあることがわかる。図６から、ライン抵抗値を 8 MΩとした場合と、接触荷重を 100 μN にした場合には、コンタクト開放力が低下することがわかるが、25 回目のデータは例外的な取り扱いが必要である。

図８に接触力と絶縁破壊電圧との関係を示す。機械的接触によって酸化膜破壊が生じた場合は例外として除くと、破壊電圧は、3-10 V の範囲であるが、接触力を増やすと平均値とばらつきが減っていく。これは、接触力が低い場合には、板ばねの振動等の影響で機械的接触が安定しないためだと思われる。今回の実験における最大荷重である 100 μN を印加すると絶縁破壊電圧は 4±1 V に安定していることから、今回実験に用いた Al 膜の酸化膜の破壊に必要な電圧は 4 V 程度であると言える。

図９に接触力とコンタクト開放力との関係に整理したグラフを示す。ライン抵抗が 98 MΩの場合には、絶縁破壊で形成された Al-Au のコンタクトを機械的に開放するのに 40-80 μN の力が必要であることがわかるが、一方、既に触れたように、ライン抵抗を小さくする（最大電流を 1.2 μA）か、接触力を 100 μN まで大きくすると、開放に必要な力は 10 μN 程度以下となり、非常に小さくなっている。なお、接触力と絶縁破壊電圧およびコンタクト開放力との関係においては、電圧印加極性の明確な影響は見えない。

図 10(a)には接触力と接触抵抗との関係を、図 10(b)

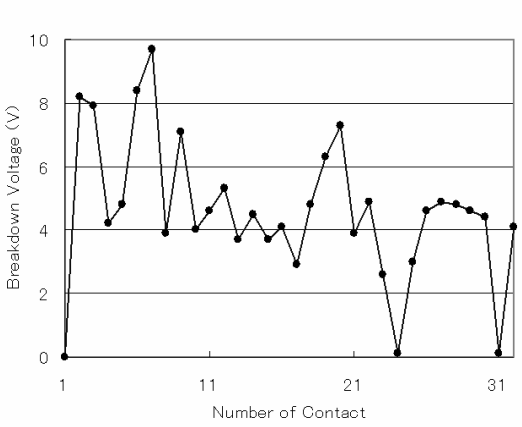


図５．　絶縁破壊電圧の測定結果

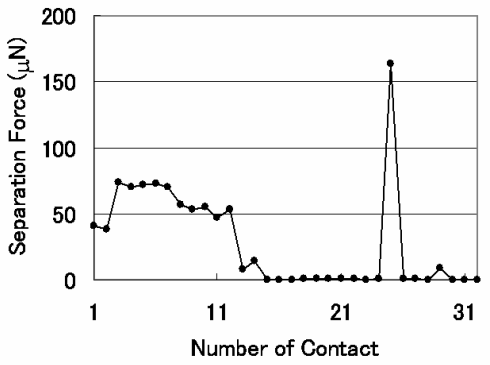


図６．　コンタクト開放力の測定結果

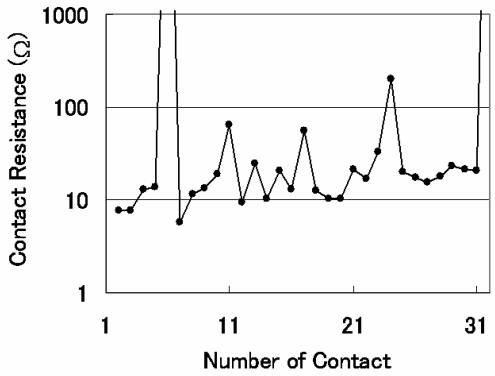


図７．　接触抵抗の測定結果

には絶縁破壊電圧と接触抵抗との関係を示す。接触抵抗値としては 10-100 Ωの値が得られており、接触力が小さくなるに従って、接触抵抗の最小値が減少している。また図 10(b)からわかるように、絶縁破壊電圧が大きいほど接触抵抗が小さくなっていることがわかる。しかし、これらの結果は次のように説明できる。つまり、機械的接触が不安定な場合には、例えば表面汚染層やごみの影響などを受けやすくなり、絶縁破壊電圧が高くなる。そして、その場合には絶縁破壊時にコンタクト部に投入さ

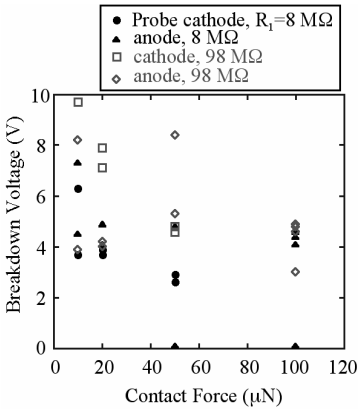


図８．　接触力と絶縁破壊電圧の関係

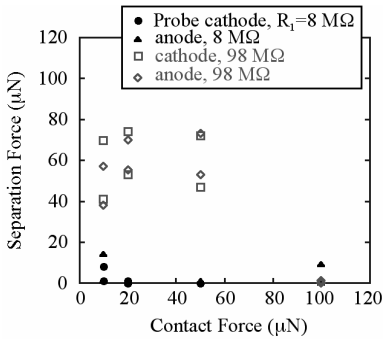


図９．　接触力とコンタクト開放力の関係

れるエネルギーが大きくなるため、結果的に破壊後の接触抵抗は低下する。最大電流値の影響については、接触力が小さい場合には、最大電流値が小さい場合の方が絶縁破壊電圧が大きくなる傾向があるが、接触力 100 μN とした場合には有意な差は見られない。

これまでの結果[7]によれば、最大電流値が 1 mA を越えるような場合には、フリッティング後の接触抵抗は最大電流値が大きいほど低くなる。これは接触抵抗が B フリッティングによる電流路拡大プロセスによって決まっていることを意味している。一方、今回の実験では、ほぼ絶縁破壊電圧のみで接触抵抗が決まっていると言え、最大電流の影響は見られない。すなわち、今回の 1 μA 以下の最大電流値では、主に A フリッティング（絶縁破壊、初期電路形成）が接触抵抗を決めると言って良い。

A フリッティングが起こる過程については、古くからトンネル電流などで説明されている[15]。図 11 に、絶縁破壊前の電圧―電流特性を測定した結果を示す。条件に関わらず、多くの場合は(b)のパターン、すなわち絶縁破壊前にほとんどトンネル電流は観測されない。しかし、(a)のように、明確なトンネル電流が観測される場合もあり、データのばらつきなどもこの辺りに原因があるものと思われる。なお、(a)のトンネル電流は、Al_2O_3 膜厚が 12 nm の場合に相当する。

我々は、フリッティングを利用した新しい低接触力プロービング手法の提案をしているが、フリッティング後の接触抵抗のばらつきの低減が一つの課題となっている。今回、A フリッティングに関しては、100 μN 程度の荷重を印加すれば、破壊電圧および破壊後の接触抵抗が安定することがわかった。これは、A フリッティングプロセ

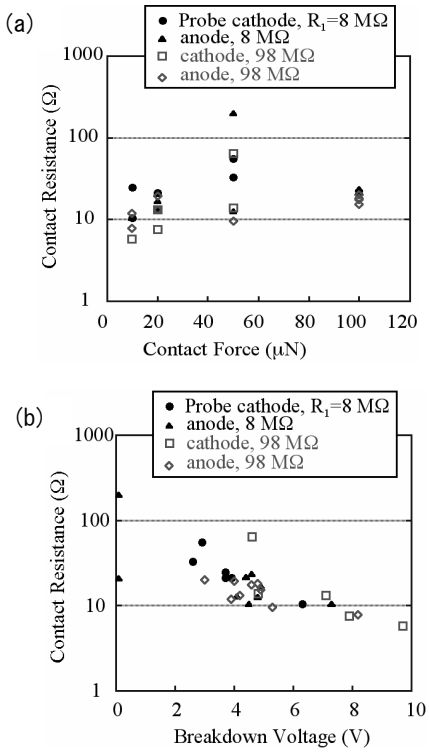


図１０．　接触抵抗と(a)接触力および(b)絶縁破壊電圧

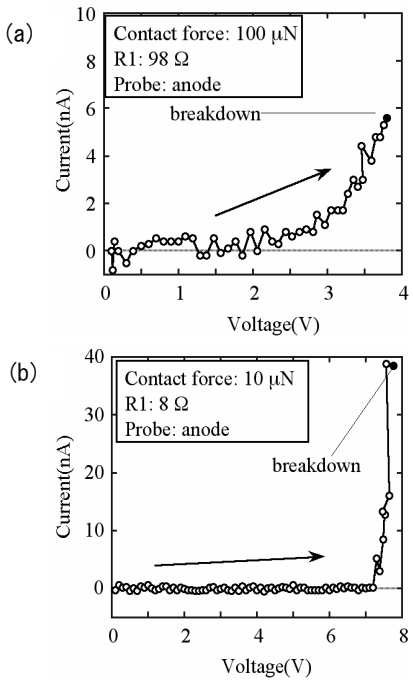


図１１．　絶縁破壊前の電流電圧変化の例

スに続いてBフリッティングを行えば、フリッティング後の接触抵抗も安定する可能性を示唆するものと言える。

4. おわりに

本研究では、0.1 mN 以下の接触力，最大電流 1 μA 以下の条件下での Al 電極へのフリッティングコンタクトについて調べた。最大電流を 1 μA 以下にすれば、A フリッティングと呼ばれる絶縁破壊電路形成が支配的となり、その特性を調べることができること、0.1 mN の接触力であれば、絶縁破壊電圧のばらつきが少なく、その結果接触抵抗値のばらつきも小さくなることがわかった。これらの知見を、半導体の低接触力プロービングに応用していくためには、さらなる研究開発が必要であるが、いずれにしろ実用化に向けて重要な知見が得られたものと言える。

本報告は、2006 年 9 月に開催された国際電気接点会議（Holm 会議 06）の発表論文の内容に基づいている。最後に、本研究の共同研究者である、東京エレクトロン AT 株式会社の片岡憲一氏，小松茂和氏，東京大学の須賀唯知教授に感謝いたします。

引用文献

1) T. Hirano, A. Kimura, and S. Mori, Proc. Multi-Chip Module Conf., 1994, pp. 89-94.

2) T. Ito, R. Sawada, and E. Higurashi, Proc. MEMS ‘99, 1999, pp. 263-266.B-H Kim, S. Park, B. Lee, J-H Lee, B-G Min, S-D Choi, D. Cho and K. Chun, Proc. MEMS ‘02, 2002, pp. 368-371.Y-D Kim, J-H Sim, J-W Nam, and J-H Lee, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37, pp. 7070-7073, 1998

3) Y. Zhang, Y. Zhang, and R. B. Marcus, J. Microelectromech. Syst., vol. 8, pp. 43-49, 1999.

4) T. Itoh, K. Kataoka, and T. Suga, Sensors and Actuators A, vol. 97-98, pp. 462-467, 2002.

5) K. Kataoka, T. Itoh, and T. Suga, IEEE Trans. Compon. and Packag. Technol., vol. 26, pp. 382-387, 2003.

6) K. Kataoka, T. Itoh, K. Okumura, and T. Suga, Proc. Int. Test Conf. 2002, 2002, pp. 424-429.

7) K. Kataoka, S. Kawamura, T. Itoh, K. Ishikawa, H. Honma, and T. Suga, Sensors and Actuators A, vol. 103, pp. 116-121, 2003.

8) K. Kataoka, T. Itoh, K. Inoue and T. Suga, Tech. Digest of MEMS 2004, 2004, pp. 733-736.

9) J. Aronstein, Proc. 50th IEEE Holm Conf. on Electrical Contacts and 22nd Int. Conf. on Electrical Contacts, 2004, pp. 494-501.

10) M. Braunovic, N. S. McIntyre, W. Chauvin and I. Aitchison, IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manufact. Technol., vol. 7, pp. 96-106, 1984.

11) M. Runde, H. Kongsjorden, J. Kulsetas and B. Totdal, Hybrids, Manufact. Technol., vol. 9, pp. 77-85, 1986.

12) R. S. Timsit, IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manufact. Technol., vol. 3, pp. 71-79, 1980.

13) R. Holm and E. Holm, E*lectric Contacts - Theory and Application*, Springer-Verlag, Berlin, edn. 4, 1967, p.135.

身体運動系のフィジオーム研究とその医療福祉応用

長 谷 和 徳

Physiome Study of Human Body Movement and Its Application for Rehabilitation

Kazunori HASE

The physiome means the quantitative and integrated description of the functional properties of the physiological state of an individual. Computer simulation techniques have important roles for the physiome study, because the computer simulation method allows us to easily realize complex conditions that can hardly be realized by experiments with actual humans. Therefore, the method has various possibilities on physiome studies. This paper particularly describes the relationship between the computer simulation method for human body movement and rehabilitation engineering. The neuro-musculo-skeletal and cardiovascular models for walking and pedaling are introduced in this paper. Their availability is discussed.

1. はじめに

フィジオームとは細胞，器官，個体のように階層の異なる生理機能の総体を指す．フィジオーム研究では各階層の個々の機能モジュール自体の性質を解析するとともに，モジュール間の関係を明らかにし，生体機能の包括的かつ統合的な理解を目指している．我々の研究では，特にヒトの身体運動に着目し，フィジオームの観点から数理的にそのメカニズムを明らかにすると共に，得られた知見の医療福祉分野への応用することを最終目的としている．そのようなフィジオーム研究には計算機シミュレーション技術が非常に有用な研究ツールとなる．それは，シミュレーションモデルを利用することで，このような複雑な統合体の因果関係を数理的，理論的に分析することが可能となるためである．以下の本稿は主に理学療法向けに計算機シミュレーション技術がどのように活用されるべきかを論じた解説原稿 [1]を一部改訂したものである．

2. 理学療法におけるシミュレーション

近年のコンピュータ科学の発達に伴い，様々な物理現象がコンピュータ上でシミュレーションできるようになってきた．コンピュータシミュレーションの目的のひとつは，今後起こりうるであろう未来の現象を予測することである．天気予報における気候シミュレーションは，その例のひとつであろう．また，因果関係のある現象について，結果として生じる現象は測定・観察できるのだが,その結果に至る原因を特定できない場合がよくある．シミュレーション技術のもうひとつの目的は，このような問題に対して測定された結果からその原因を逆算的に推定することである．気象関係の事象で例えるならば，観測された地震の揺れの状態から震源地を推定する技術がこれに対応するであろう．

このようなコンピュータシミュレーションによる，これから起こるであろう事象を「予測」する方法，ならびに測定不可能・困難な情報を「推定」する技術は理学療法の場面においても非常に強力な工学技術となり得る．例えば，ある患者に対する運動処方を検討する場面を想定しよう．もし，シミュレーションによってその運動療法の効果を処方する前に「予測」することが可能であれば，患者の身体特性に最も適合した運動療法やその強度の選択が可能となろう．

また，患者の現在の姿勢や運動の状態が測定できたとして，そこから患者の身体内部の力学的負荷（筋力，関節圧縮力，靭帯に作用する力など），さらには生理学的特性（エネルギー消費，酸素消費，疲労など）が「推定」できれば，リハビリ効果や症状の定量的評価が容易になるであろう．

以上の背景に基づき，コンピュータシミュレーション技術を理学療法分野に応用する試みがコンピュータ情報工学や機械工学などの分野で盛んになりつつある．我々の研究グループでは主に身体運動支援のための工学技術の開発を行っているが，本稿では主に運動器系の理学療法との連携を目指した我々のシミュレーション研究のいくつかを紹介する．また，それらに基づいてシミュレーション工学が理学療法に貢献できる可能性と問題点について考えてみたい．

2007 年 04 月 05 日　受理

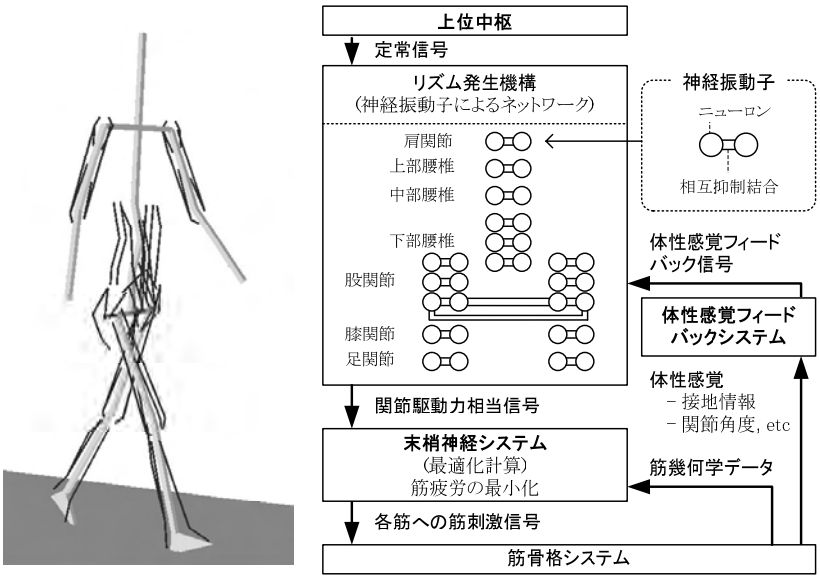
3. 歩行シミュレーション

歩行運動のシミュレーション研究は数多い．近年は２足歩行ロボットが普通に歩くようになっているし，映画やゲームに使われるコンピュータグラフィックス（CG）の分野では歩行はおろか様々な身体運動が生成されている．しかし，これらのロボットやCGにおける歩行運動は必ずしも生体の運動制御則に従って生成されているとはいえない．例えば，CGの分野では単に関節角度などの運動変位のみを扱い，重力や床反力などの力学量を扱わない運動生成手法のほうが一般的であろう．そのため，理学療法など臨床医療のニーズに耐え得るようなシミュレーションモデルは必ずしも多くはない．

これらに対して我々は身体の筋骨格系の力学特性や神経制御特性を考慮し，リハビリなどの臨床応用を目指した歩行モデルの開発に取り組んでいる[2]．図１にその概要を示す．身体力学系は全身で14の身体節と19の関節自由度，60の筋モデルを有した３次元筋骨格モデルにより表現している．運動制御を実現する神経系モデルは神経系のリズム発生機構をモデル化した神経振動子を基本構成要素とし，足部の接地情報や身体関節角度などの身体力学系の運動状態をフィードバックすることにより，運動に応じた筋への神経刺激を生成できるようになっている．生成できる運動は周期的なパターンに限られるが，ある程度の力学的外乱に対しても歩行や姿勢を安定化させる機能も有しており，多数歩の３次元連続歩行が実現可能である．神経系のパラメータは歩行のエネルギー効率や筋活動の平滑度を最大化するように最適化計算手法と並列計算手法によって探索的に決定しており，結果得られる歩行パターンは生体力学的な観点からも実際のヒトの歩行の特徴をよく表したものになっている．

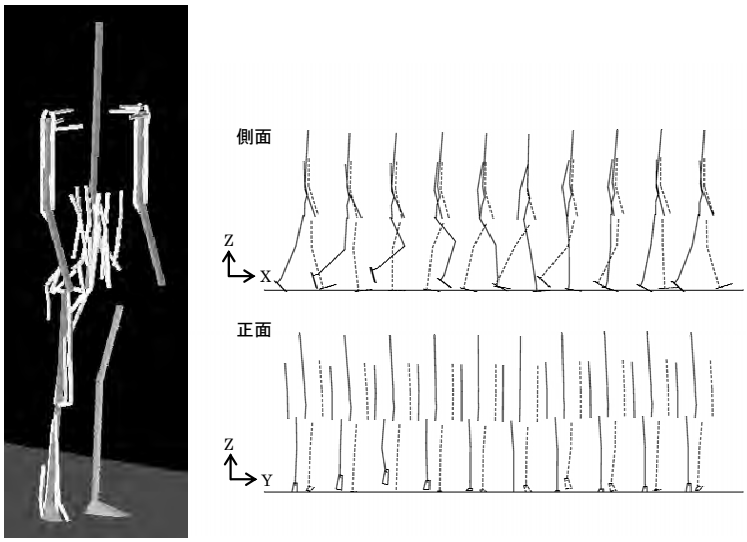
このような歩行モデルの医療分野への応用として，義足歩行の例を示す．義足のアライメントを各個人に適合するように調整するためには義肢装具士の経験と数多くの試行錯誤が必要であろう．このような試行錯誤に相当するプロセスをシミュレーションによりコンピュータ上で行うことができれば，実際の試行錯誤の回数を軽減し，患者や義肢装具士に負担をかけることなく，より適合性の高い義足の提供が可能となろう．このような考えに基づき，我々は下腿義足[3]や股義足[4]などの歩行モデルの構築を行っている（図２）．股義足歩行モデルに関しては，これまでに新規股継手の設計案の歩行特性をシミュレーション上で確認することに成功している．現時点においては義足の試作や試行の回数を削減するような具体的な設計プロセスの改善には至っていないが，シミュレーション結果は設計改良案の良否を決める有力な根拠のひとつとなると考えている．

高齢者歩行をはじめ，歩行や姿勢を不安定化させる身体の生理学的要因を明確化し，その対策を講じることは重要である．コンピュータシミュレーションにおいても転ばずに安定して歩行を行うことは必ずしも容易なことではなく，歩行シミュレーションを安定化・不安定化させる要因はそのまま，実際のヒトの歩行の安定性の要因分析へ有効な示唆を与える．そのため，特に加齢による身体機能低下が歩行の安定性に与える影響をシミュレーションによって分析する試みを進めている[5]．ここでは，加齢の影響のモデルとして，(1)神経系の情報伝達特性の時間遅れの影響，(2)円背などの上体姿勢の影響，(3)筋力の低下，などの要因を歩行モデルに付加し，力学的外



(a) 筋骨格系モデル　　(b) 神経系モデル

図１．歩行シミュレーション用の神経筋骨格モデル



(a) 筋骨格モデル　　(b) シミュレーション結果

図２．股義足歩行のシミュレーション．左脚が股義足との想定になっている．(b)図において，左脚は破線で示されている．(b)図は１周期分の歩行パターンを示している．

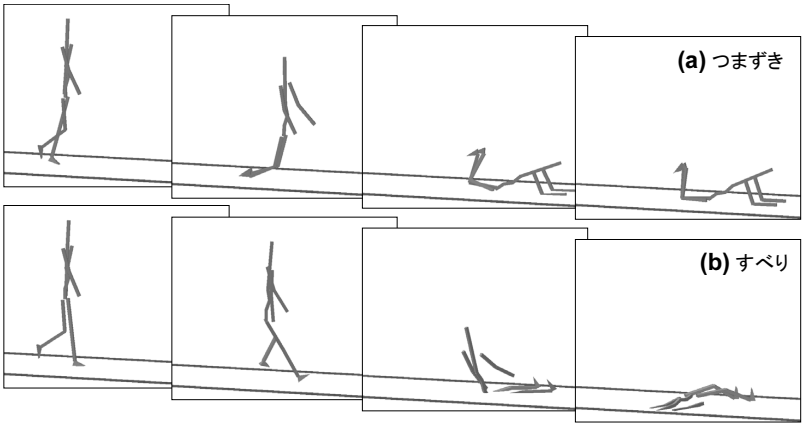


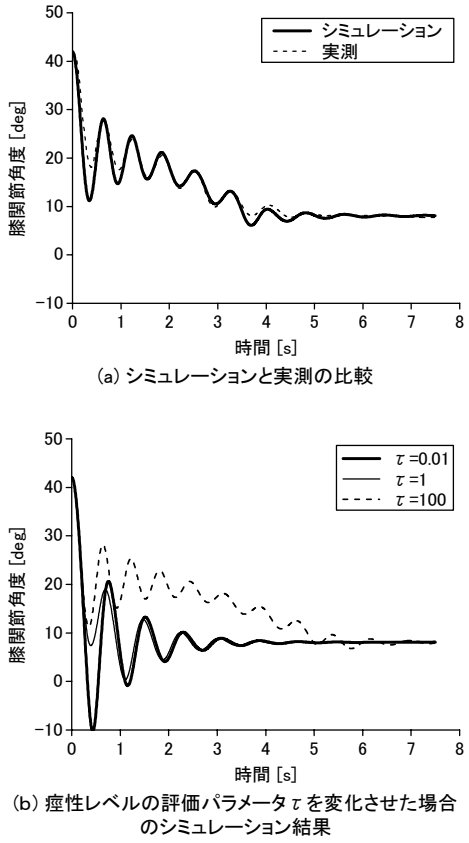
図３．転倒シミュレーション．(a)図は床面に障害物があるとの想定で，歩行中に障害物に足をつまずかせた場合の転倒の様子を示す．(b)図は床面の摩擦を歩行の途中で強制的にゼロにし，すべりを生じさせた場合の転倒の様子を示す．

乱（足部の接地時の滑り刺激）に対する歩行の安定性の評価を行った．これまで行ったシミュレーションの結果は，これらの要因がいずれも歩行を不安定化させる原因となり得ることを示している．このようなシミュレーション研究における歩行の安定性の議論は，間接的ではあるが，転倒予防歩行訓練装置[6]の開発にも結びついている．

歩行の安定性に関連して，転倒に至った場合に骨折などの危険性を最小限に抑える問題も重要である．転倒のような危険を伴う現象について実際の人を対象とした実験観察を行うことは極めて困難である．このような問題に対して，コンピュータシミュレーションは特に威力を発揮する．図３は歩行から転倒に至る様子をシミュレーションした結果[5]を示している．このシミュレーションでは前述の歩行モデルに加えて転倒した際の受身に相当する身体動作を可能としている．すなわち，身体のバランスが崩れた場合に，手足を地面に対してより近づけ，逆に体幹をできるだけ遠ざけるような姿勢をとるようにしている．このような転倒シミュレーションを用いれば，例えばヒッププロテクタの着用効果をコンピュータ上で確認できるなど，転倒骨折予防の研究に新たな視点を提供することができよう．

4. 痙性シミュレーション

運動障害の検査にもシミュレーション技術は有効だと我々は考えている．その例として，痙性レベルの定量的評価の研究[7]を示す．この研究では痙性を持った患者の膝関節運動に注目し，着座して下腿節を下垂させた姿勢から下腿の自由振り子運動を行わせる．痙性がない場合，下腿節は一般的な減衰振動波形を描くが，痙性がある場合は図４(a)の破線で示したような非対称な振幅波形が得られる．従来，このような振り子運動波形から痙性のレベルを評価する場合，振幅などの波形の特徴量を直接その指標とする方法がとられてきた．それに対して，我々はシミュレーション技術を応用した評価手法を提案している．すなわち，(1)痙性の基本メカニズムを考慮し



(a) シミュレーションと実測の比較

(b) 痙性レベルの評価パラメータτを変化させた場合のシミュレーション結果

図４．痙性レベル評価のための下腿節の自由振り子運動のシミュレーション

た筋活動制御の数学モデルを構築する．そこには痙性のレベルを規定するようなパラメータが含まれる．(2)その数学モデルより下腿の振り子運動をシミュレーションにより発生させる．(3)シミュレーションにより得られる結果が実測の結果と一致するように痙性モデルのパラメータを調整する．(4)その結果，得られた痙性モデルのパラメータの大きさより痙性レベルの程度を評価する．

現在，我々は以下のような特性を考慮した筋活動制御モデルの構築を行っている．すなわち，神経刺激に対する力発揮の時間遅れ特性(筋活動状態),筋の粘弾性特性,自己受容器である筋紡錘とそれに基づく伸張反射特性,などである．ここでは特に筋紡錘の感度，あるいは錘内筋線維の緊張特性を表すパラメータを考慮してあり，これによって痙性のレベルを評価できると考えている．図４(a)の実線はシミュレーションにより得られた下腿の振り子運動の結果であり，実際の振り子運動波形の特性をよく表現した結果となっている．また，図４(b)は痙性レベル評価用のパラメータτ（錘内筋線維の緊張特性）を変化させた際のシミュレーション結果を表している．このひとつのパラメータを変化させるだけで，痙性レベルの高低に対応したような波形を得ることができる．このように，数学モデルを使ったシミュレーション技術を用いれば，振り子運動の振幅のように比較的単純な情報から，痙性のようなその運動の原因となる筋制御特性の理解と評価が可能となろう．

5. 循環器系シミュレーション

我々は筋骨格系だけでなく，循環系の数理モデルの構築と，さらには筋骨格系などの運動器系モデルとの統合化の試みも行っている[8]．このシミュレーションモデルの目的を簡単に言えば，運動を行うと心拍が速くなる，という基本的な運動生理の現象を模擬するものである．一見，当然のような運動と呼吸循環器系との連携の現象でも，そのメカニズムの全容は必ずしも明確ではない．運動に伴う呼吸循環の調整機構として，ひとつは上位中枢からの運動指令に伴うトップダウン的な調整が考えられ，一方では運動に伴う血圧や酸素分圧などの変動を圧受容器，末梢化学受容器などで検知し，それをフィードバックするボトムアップ的な制御も考えられる．実際の生体ではこれらの因果関係が複雑に関係しているため，これを実験的に分析するのは困難である．特に，実際に人を対象として，循環器系の生体信号を非侵襲で簡便に測定することは極めて困難である．そこで，シミュレーション技術の登場となる．ここでは図５に示すように，循環器系と運動器系の主要な機能を表現した数学モデルを構築し，運動中における各サブシステムの動態をシミュレーションにより調べている．心臓血管系の数学モデルとして，血管や心臓の３次元的形状を忠実に再現したモデル（有限要素モデル）も数多く提案されている．これに対して，我々は循環器系などの制御的機能のみを数式に記述したモデル（コンパートメントモデル）を用いている．また，運動器系のモデルとして自転車のペダリング運動を想定し，下肢の筋骨格モデルと併せてペダリング運動を自律的に生成できる神経制御モデルも考慮してある．この運動器系・循環器系の統合モデルを用いると，運動に伴う血圧変動や心拍変動のほか，血管コンプライアンスや交感神経活動，エネルギー消費など，運動生理に関連する様々な指標を取得することができる（図６）．またシミュレーションによるモデルの検証から，運動に伴う血圧変動は圧受容器におけるセットポイントの移動（恒常性を表す指標の変動）が重要であるとの知見を得ている．

この統合的循環器系モデルの研究の最終的な目的は，限られた身体運動の計測結果から呼吸循環器系に関する様々な生体負荷を評価推定する手法を確立することである．このような手法が確立されれば，呼吸循環器系へのリハビリ処方の評価などが，より簡便かつ精密になると考えている．

6. そのほかのシミュレーション

このほかに我々が取り組んでいるシミュレーション技術として以下のようなものがある．すなわち，リハビ

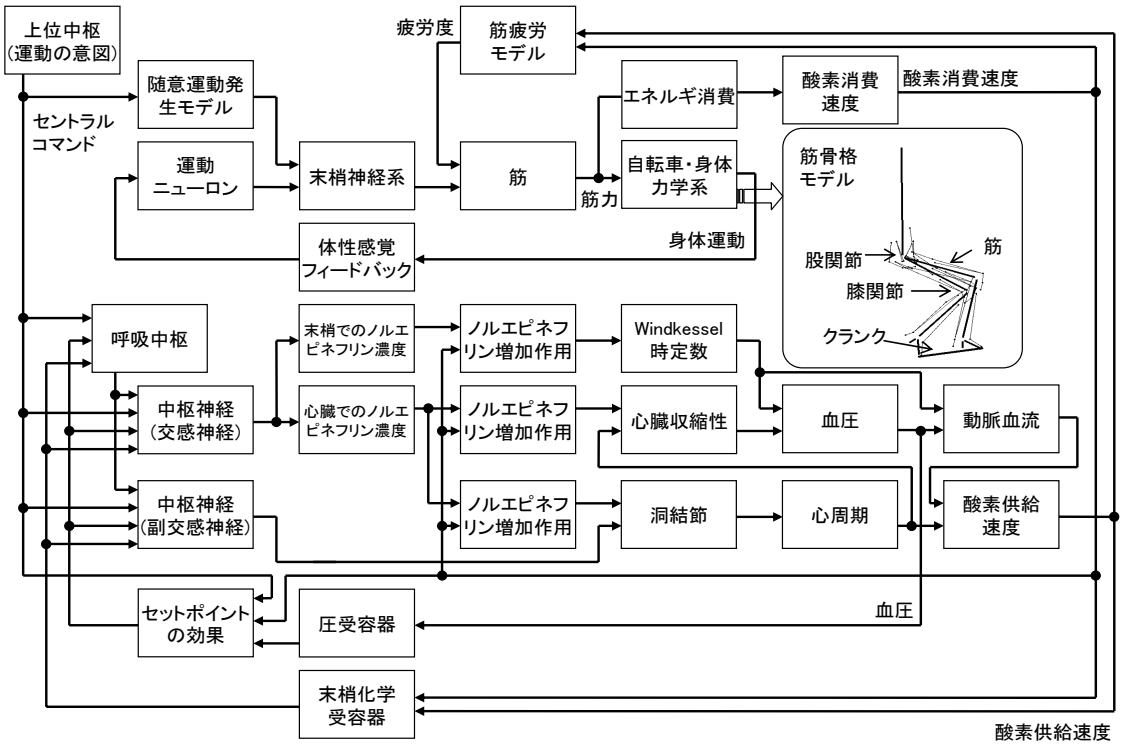


図５．運動器系・循環器系の統合モデルの概要

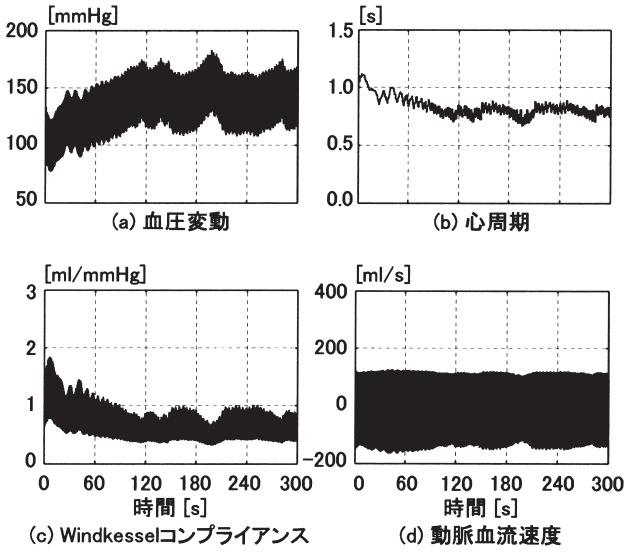


図６．循環器系モデルによるシミュレーション結果．静止安静時から運動を300秒間行った際の循環器系の各種の動態（血圧，心周期，Windkesselコンプライアンス，動脈血流速度）を示している．運動としては，自転車エルゴメータで120W，毎分60回転のペダリング運動を行っている状態を想定している．

リ応用を目指したボート・ローイング運動[9]，車イスの駆動運動[10]，機能的電気刺激（FES）を併用する自転車ペダリング運動[11]などである．

これらのシミュレーションでは，運動パターンそのものを自動的に生成し，その際の生体内の様々な情報を取得するタイプの計算が行われている（すなわち，動力学における順動力学計算）．この方法では，運動などを直接測定する必要がないため，リハビリ効果の事前予測のように，シミュレーション技術の適応範囲は広く，リハビリテーションに革新をもたらすものと考えている．しかし，シミュレーションの方法としては，より高度なものとなり，多様かつ妥当な運動パターンを生成することは現時点ではかなり難しい問題でもある．

一方，実際の身体運動中の関節角度や床反力波形など，身体運動の計測データを入力条件として，その運動を起こしうる筋力など生体内情報を推定するタイプの計算も行われており[12]，これも広い意味ではシミュレーションと呼べるものである（動力学における逆動力学計算）．この方法では比較的高価な運動計測装置を用いた動作計測が必要となるが，この方法論を組み込んだソフトウエアが商品化されるなど，ある程度実用的な域に達していると言える．

7. おわりに

本稿では身体運動系のシミュレーション技術と理学療法などの臨床医療との接点となる研究について，特に我々の研究事例を中心に紹介した．本稿で示したようにシミュレーション技術は理学療法分野における強力な分

析支援技術となり得る．しかしながら，今回紹介した研究のなかで，実際に実用の域に達しているものは残念ながらまだ少なく，シミュレーション技術の多くは基礎研究レベルであると申し上げなければならない．

シミュレーション技術の開発において，常に問題になるのは，その妥当性の検証である．前述のようにシミュレーションの意義は実測できない現象を模擬することにある．しかし，そのシミュレーションの妥当性の検証には実測値が必要，という矛盾のようなものがある．この矛盾を解決するためには，シミュレーション技術の発達も勿論必要だが，より低侵襲・非侵襲で簡便な各種の生体計測システムの開発も重要であろう（それでも，事前予測のような時間推移を伴う問題ではシミュレーションでしか答えを得ることができない）．教訓的な結論になるが，シミュレーションはあくまでもシミュレーションであり，その限界をよく理解し，常に実際の現象との対比・検証をする姿勢が重要であろう．

義足のように機械的，力学的な障害の特性は数理モデルとして比較的表現しやすい．それに対して，神経系の疾患などには，そもそもそのメカニズムが解明されていないものもあるだろうし，その数理モデルの構築はさらに困難であろう．本稿で示した痙性のモデル化の研究この困難な問題に取り組んだ例であるが，疾患に応じた痙性のパターン分類など，検討しなければならない課題も多い．

医工連携の重要性はすでに各方面で言及され，ある意味ではもう新鮮味のない言葉のようにも思える．しかし，一方では医工連携はまだ十分に進んでいないとも言える．特に理学療法と工学とは接点となる範囲が広く，またその意義も大きい．シミュレーション技術が医工連携の大きな接点となることを願っている．

引用文献

1) 長谷和徳．理学療法とシミュレーション工学との接点．理学療法 **23**, 683-690, 2006
2) K. Hase, N. Yamazaki. Computer simulation study of human locomotion with a three-dimensional entire-body neuro-musculo-skeletal model. I. Acquisition of normal walking. JSME Int. J. C-Mech. Sy. **45**, 1040-1050, 2002
3) K. Hase, S. Obuchi. Computer simulation study of human locomotion with a three-dimensional entire-body neuro-musculo-skeletal model. III. Simulation of pathological walking and its application to rehabilitation engineering. JSME Int. J. C-Mech. Sy. **45**, 1058-1064, 2002
4) 内藤尚，長谷和徳，井上剛伸，相川孝訓，山﨑伸也，諏訪基，大日方五郎．神経・筋骨格系を有する３次元股義足歩行シミュレーションモデルの開発．バイオメカニズム学会誌 **29**, 160-169, 2005
5) K. Hase, G. Obinata, A. Nakayama. Computer simulation of human gait for gerontechnology. Gerontechnology **3(Conference Issue)**, 252, 2005
6) 長谷和，徳大渕修一，堀江徹．高齢者転倒予防を目指した歩行訓練システムの開発（設計指針の立案と基礎的評価実験）．日本機械学会論文集Ｃ編 **68**, 245-1250, 2002
7) K. Hase, N. Adachi, G. Obinata, G. M. Eom, C. S. Kim, S. J. Kong. Model-based approach for quantitative evaluation of spasticity. Key Eng. Mater. **321-323**, 1066-1069, 2006
8) 長谷和徳，小林慎哉，加納豊広，石田浩司，堀田典生，大日方五郎．運動器系・循環器系の統合的数理モデルの構築．バイオメカニズム **18**, 57-68, 2006
9) K. Hase, B. J. Andrews, A. B. Zavatsky, S. E. Halliday. Biomechanics of rowing. II. A control model for biomechanical simulation of rowing and other human movement. JSME. Int. J. C-Mech. Sy. **45**, 1082-1092, 2002
10) 三浦弘樹，佐々木誠，大日方五郎，巖見武裕，長谷和徳．車いす最適設計のための３次元上肢運動解析．バイオメカニズム **18**, 89-100, 2006
11) C. S. Kim, G. M. Eom, G. R. Tack, K. Hase, G. Khang. Stimulation pattern-free control of FES cycling: Simulation study. IEEE Trans. Syst. Man Cybern. C (in press)
12) 長谷和徳．筋骨格コンピュータモデルによる動作分析．総合リハビリテーション **30**, 1037-1043, 2002

ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光

岸田 英夫　長澤 嘉明*　中村 新男*

Electroabosorption spectroscopy in micelle-wrapped single-wall carbon nanotubes

Hideo KISHIDA,　Yoshiaki NAGASAWA*　and　Arao NAKAMURA*

We have performed electroabosorption spectroscopy on micelle-wrapped single-wall carbon nanotubes. In the region of the first and second absorption bands, E_{11} and E_{22}, in semiconducting nanotubes, many oscillating structures corresponding to the increase and decrease of absorption are observed. Spectral shape is reproduced mainly by the first- and second-derivatives of the absorption spectrum. This indicates that the experimental results are explained by the Stark shift of nearly degenerated one-photon allowed excitonic states in the carbon nanotubes. The electric-field induced absorption of one-photon forbidden states is also observed.

1. はじめに

カーボンナノチューブは円筒状構造に由来した様々な特徴的な物性を示す[1]．例えば、光学応答に関して，擬一次元的な電子状態を反映し近赤外領域に鋭い吸収帯を示すことがよく知られている．この吸収帯に関して様々な立場から研究がなされている．基礎的な側面に注目すると，カーボンナノチューブは完全な一次元構造ではなく円筒状の構造を有することから，その電子状態は一次元電子系に比べ複雑になることが予想され、大変興味深い．しかし，その電子励起状態は実験的にも理論的にも完全には理解されていない．一方，応用的な観点からは，鋭い吸収帯を利用した非線形光学応答特性が注目されている[2-11]．非線形光学動作の理解のためには電子励起状態を正しく理解することが必須であるが，非線形光学応答を支配している励起準位構造に関して理解は十分ではない．このように基礎・応用の両面から，線形・非線形光学応答を支配する電子励起状態をより詳細に理解することが求められている．そこで，非線形光学スペクトロスコピーを用いて電子励起準位構造を明らかにすることを目的として本研究を行った．

これまで炭素原子を骨格に持つ一次元系である共役系高分子において，非線形光学応答を利用した電子励起状態の研究が盛んに行われてきた[12]．共役系高分子において，炭素原子はジグザグに結合し，その電子状態は一次元的である．共役系高分子では，一次元軸と垂直方向の波動関数の広がりは光学応答において主要な役割を果たさない．そのため，光学ギャップ近傍の光学応答は理想的な一次元電子状態として記述されることがこれまでに明らかになっている．共役系高分子は通常、反転対称性を有することから，各電子状態は偶関数，奇関数の二つのパリティで記述され，異なるパリティ間の遷移のみが（線形）光学応答で観測される．基底状態が偶の対称性を持つとすると，通常の吸収スペクトル測定においては奇の励起状態のみが観測される．偶の励起状態を観測するために種々の非線形光学分光法が用いられてきた．たとえば二光子吸収分光法においては，はじめの一光子で偶の基底状態から(仮想的に)奇の励起状態に励起し，さらにもう一光子により偶の励起状態に励起することにより，偶の励起状態への遷移が可能になる．このようにして偶の励起準位が観測される．また，電場変調分光法によっても偶の状態の観測が可能である．この手法においては電場印加による吸収スペクトルの変化を測定する．偶の基底状態から奇の励起状態に光子により(仮想的に)遷移し，さらに印加電場により偶の励起状態に励起することにより，偶の状態が観測できる．電場変調分光法による偶の励起状態の観測は次のようにも説明できる．すなわち，印加電場により，偶と奇の状態の混成が生じ，これまで完全に偶の対称性を有していた状態の対称性が破れ，基底状態から遷移が可能になる．いずれの考え方においても印加電場によって偶の状態が観測されることが説明される．基底状態から一光子で遷移することが可能な準位を一光子（遷移）許容準位，一光子で観測できない準位を一光子（遷移）禁制準位あるいは二光子遷移許容準位と呼ぶことがある．また，偶の状態を Ag 状態，奇の状態を Bu 状態と呼ぶこともある．共役系高分子においては，これらの準位構造は一次元励起子系列として理解される．特に発光性の共役系高分子においては，光学ギャップを支配している最低励起子準位が Bu 対称性を

2007 年 03 月 31 日　受理
*名古屋大学大学院工学研究科

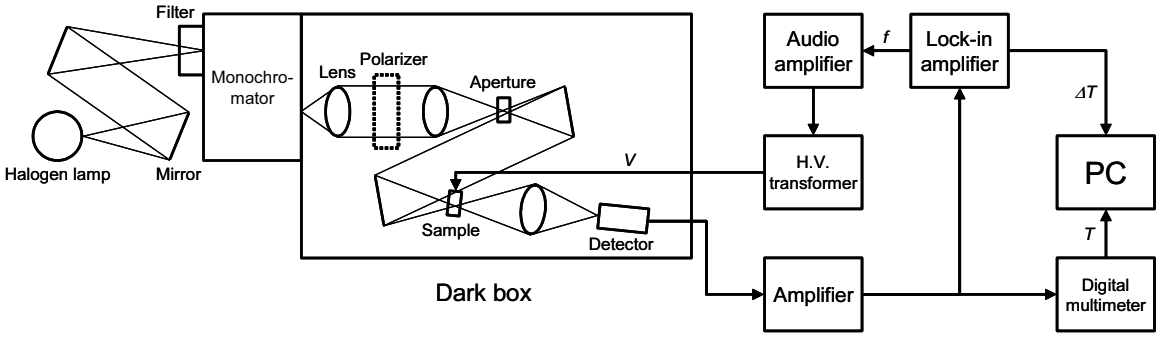


図１． 電場変調測定系

有し,第二励起子準位が一光子遷移禁制である Ag 対称性を有することが知られている．発光を示さない共役系高分子やオリゴマーにおいては，三重項状態を二つ形成した 2Ag 状態（二光子許容）が光学ギャップ内に存在し、緩和過程に重要な役割を果たしていることが知られている．このように、共役系高分子においては，準位構造に関する詳細な議論がなされている．

一方，同じ炭素原子から構成される一次元系であるカーボンナノチューブにおいては，このような励起準位構造の実験的研究はそれほど進んでいない．二光子励起による発光励起スペクトル(励起波長依存性)が測定され，許容準位の 0.3eV 程度高エネルギー側に禁制準位が存在していることが明らかになっている[13,14]．この手法は一光子許容準位より高エネルギー側の二光子準位しか観測できないため，より直接的な二光子準位の観測が望まれている．

単層カーボンナノチューブは成長させた状態では，多数本のナノチューブが束ねられバンドルを形成している．この状態では，チューブ間の相互作用のため幅広い吸収ピークを示す．しかし，バンドル状ナノチューブを界面活性剤によりミセル化し、一本一本孤立化させると，チューブ間の相互作用を断つことができる。その結果、鋭い吸収ピークが得られる[15]．本研究ではミセル化したカーボンナノチューブをゼラチン中に分散させた薄膜[16]を用いて電場変調分光を行い，電場印加による非線形性を明らかにするとともに，励起準位構造に関する詳細な知見を得ることを目的とした．

2. 実験手法

原料となるカーボンナノチューブ試料は High-pressure CO (HiPco)法により合成されたもの（Carbon Nanotechnologies 社より購入）を用いた．重水（D_2O）10ml にドデシルベンゼンスルフォン酸（Sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS）110.4mg，ナノチューブ 2.0mg を混合しホモジナイザーで超音波処理を行った．さらに遠心分離処理（85,000G，4 時間）を行った．これをナノチューブ溶液試料とする．次にゼラチン溶液を作成する．25ｇの水にゼラチン 2.5g を分散させ，加熱し溶かす．このゼラチン溶液とナノチューブ溶液試料を 1:1 で混ぜ ITO 石英基板上に塗布した.これを乾燥させ，

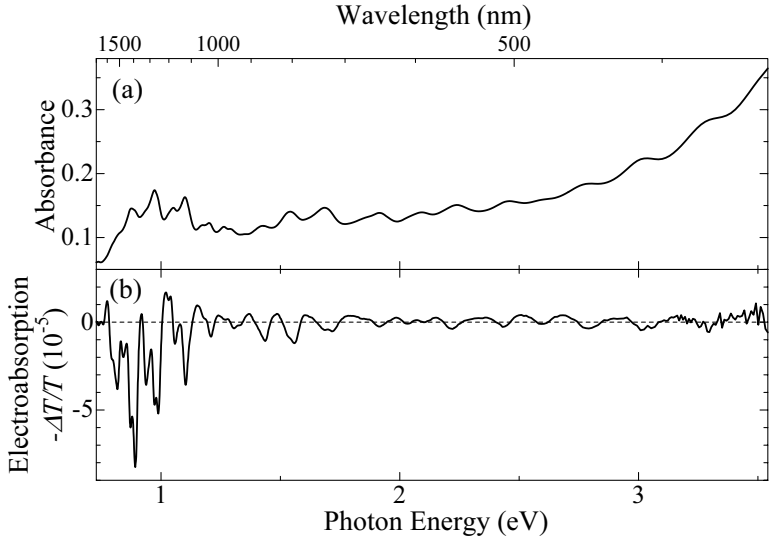


図２． ミセル化単層カーボンナノチューブ／ゼラチン薄膜の吸収スペクトル(a)と電場変調吸収スペクトル(b)

膜状試料を得た．膜厚は触針式の段差計により測定した．今回の測定で用いた試料の厚さは 59μm であった．さらに薄膜上にアルミニウムの半透明電極（厚さ約 20nm）を蒸着させる．ITO と Al 電極間に電圧を印加することにより，試料に電場を印加する．

電場変調吸収測定[17]の測定系を図 1 に示す．光源にはハロゲンランプを用いた．光はアルミニウム半透明電極側から試料に入射する．光電場と印加電場は直交している．ロックインアンプの内部発振器で発生させた 1kHz（周波数 f）の交流をオーディオアンプとトランスを用いて昇圧し試料に印加した．振幅 500V の電圧を印加した．透過光量 I の印加電場による変化分（$2f$ 成分(ΔI)）をロックインアンプにより検出し，そのスペクトルを得る．測定は室温で行い，測定波長範囲は 350～1700nm である．

3. 実験結果

図 2 (a)に吸収スペクトルを示す．0.8～1.4eV 付近に半導体チューブの第一バンド間遷移エネルギーE_{11} に対応した吸収ピークが見られる．1.4～2.3eV 付近のピークは第二バンド間遷移エネルギーE_{22} に対応する．この各々のピークはそれぞれ異なるカイラリティー(らせん指数)に帰属される．バンドル状態では，吸収ピークは分離して観測されない．つまり，このように多数のピークに分離して観測されることは，カーボンナノチューブが孤立化していることを示している．

図 2(b)に 500V 印加によって測定した電場変調スペクトルを示す．縦軸は透過率の変化分$-\Delta T/T$ である．透過率(T)の減少すなわち吸収の増加が正になるように示してある．詳細なスペクトル解析を行うために，ノイズ成分が 10^{-6} 以下になるよう測定を行った．E_{11} 遷移の構造が見られる 0.8～1.2eV 付近において，多数の振動構造が見られ，信号強度の最大値は-8×10^{-5} に達している．E_{22} 遷移領域にも-1×10^{-5} 程度の比較的大きな信号を示す振動構造が見られる．測定した電場強度の範囲内では電場変調スペクトルの形状は電場強度によらないことを確認した．また，各波長における信号強度は測定全領域において電場強度の２乗に比例した．

用いた試料はカーボンナノチューブがゼラチン高分子中に埋め込まれた状態になっている．このような場合，印加電場によってナノチューブ分子の配向が変化する可能性が考えられる．すなわち，ミセル化したカーボンナノチューブがロッド状のまま，電場と平行になるよう運動する可能性がある．この場合，測定光の電場とナノチューブの一次元軸は直交することになる。そのため、実際にカーボンナノチューブの配向が変化したとすると，吸収強度がすべての波長において減少するはずである．しかし，実験結果から明らかな通り，電場印加によって吸収が増大している波長領域も多い．このことは，ナノチューブがゼラチン薄膜中で印加電場方向に配向したのではないことを示唆している．

4. 解析および考察

得られた電場変調信号の起源を考察する．電場印加による吸収変化について様々な原因が考えられる．通常の

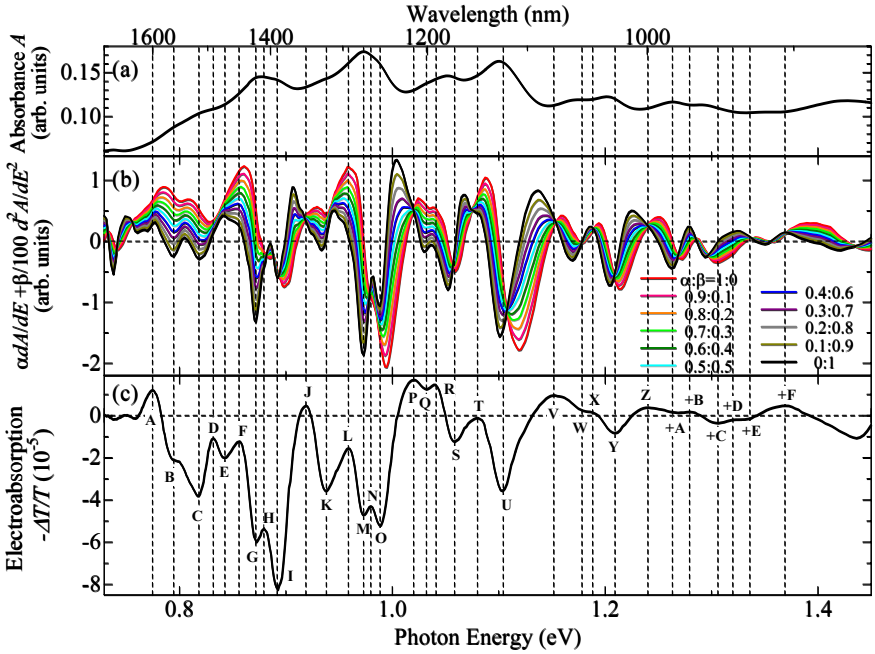


図３．　第一バンド間遷移エネルギー領域の吸収スペクトル(a)，吸収スペクトルの１次微分スペクトルと２次微分スペクトルの線形和(b)，電場変調スペクトル(c)

半導体ではフランツケルディシュ効果 [18] と呼ばれる連続状態（バンド状態）の吸収変化が知られている．比較的弱い電場下において電場変調信号は吸収スペクトルの３次微分で記述される．高電場下では，スペクトル形状が電場強度に応じて変化することが知られている．今回の実験結果では，吸収スペクトルの３次微分と電場変調スペクトルはまったく一致しない．さらに測定した全波長範囲において，電場変調スペクトルの形状が印加電場に依存しない．これらのことから，観測した電場変調信号が連続状態に対する電場効果である可能性は否定される．またこれまでの種々の研究から，単層カーボンナノチューブにおいて 0.3eV 程度の束縛エネルギーを有する励起子状態が形成されていることが示唆されていることを考慮すると，電場変調信号の主たる成分は離散的な準位を形成している励起子に対する電場効果であると考えるのが妥当である．

励起子状態が完全に離散的な状態であると考えると吸収スペクトルの電場による変化はシュタルク効果として記述される．この場合、印加電場の２乗に比例して各準位がシフトし、電場変調スペクトルは吸収スペクトルの１次微分形となるはずである．そこで，吸収スペクトルの１次微分形と電場変調スペクトルの比較する（図３および図４）．図３(b)，図４(b)中，赤色の曲線が１次微分を表す．また図３(c)，図４(c)には電場変調スペクトルを再掲し，特徴的な谷，山などにはラベルをつけた．このラベル付けを行った構造のエネルギー位置は点線で示してある．この図を見ると１次微分でスペクトルが再現されていると判断できる構造はあまり多くないことがわかる．例えば，図３における構造 R，S は１次微分的であるといえるが，構造 A，B，C は１次微分的であるとはいえない．そこで，次に吸収スペクトルの２次微分と電場変調スペクトルの比較を行う．２次微分スペクトルを黒色の実線で示す．さらに１次微分スペクトルと２次微分スペクトルの線形和についても示す．具体的には，光学密度を A として，

$$\alpha\frac{dA}{dE}+\frac{\beta}{100}\frac{d^2A}{dE^2}$$

で表される曲線を示した．但しα+β=1 である．２次微分を係数 100 で割っているのは，１次微分と２次微分の大きさをおおよそそろえるためである．

この比較を見ると，構造 A，B，C の谷または山状の構造は，２次微分的の谷または山の位置と一致している．さらに構造 D～F は１次微分と２次微分の和によって山と谷の位置が再現される．このように２次微分スペクトルと電場変調スペクトルが同じエネルギー位置に谷構造を持つことがある．そこで，どのような場合に２次微分的なスペクトルが得られるかについて考えてみよう．

単一の（理想的な）吸収ピークを考える．この吸収スペクトルの２次微分を求めると，ピーク位置の低エネルギー側から正，負，正の順に並んだ振動構造となる．もし電場変調スペクトルが２次微分スペクトルと一致するならば，これは電場印加によるブロードニングを意味している．すなわち，吸収帯の幅が広がったために吸収ピ

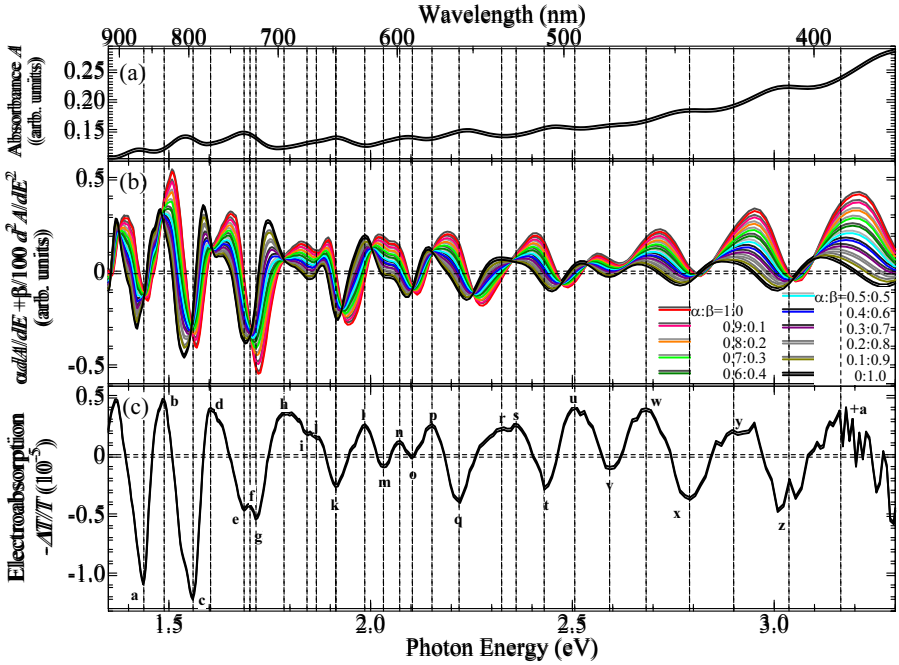


図４．　第二バンド間遷移エネルギー領域の吸収スペクトル(a)，吸収スペクトルの１次微分スペクトルと２次微分スペクトルの線形和(b)，電場変調スペクトル(c)

ーク位置では吸収強度が弱くなり，低エネルギー側と高エネルギー側にその吸収成分が移動したことを意味している．一般に，ブロードニングの主たる原因として温度上昇による効果が考えられる．今回の場合，印加電場によって微小電流が流れ，ジュール熱が発生し試料の温度が上昇している可能性がある．カーボンナノチューブにおいて温度を上昇させると吸収スペクトルが変化することが知られている．そこで，(ここではデータを示さないが）吸収スペクトルの温度変化による差分スペクトルと電場変調スペクトルを比較した．その結果，温度変化と電場変調の振動構造では相関がないことがわかり，電場印加に伴う温度上昇が吸収スペクトルを変化させているという可能性は否定できる．

そこで，２次微分構造を与える他の理由を考えなくてはならない．その一つの可能性として，励起準位の分裂が挙げられる．カーボンナノチューブの光学ギャップはクーロン相互作用を考えない場合，縮退していることが知られている．実際にはクーロン相互作用が働くため，これらの準位はほとんど縮退した複数の準位に分裂し，そのうちのいくつかの準位が線形吸収を示す明状態（bright state）になる．その他の状態は線形吸収でも二光子吸収でも観測されない暗状態（dark state）になる[19-21]．この暗状態は緩和過程には重要な役割を果たし，発光や pump-probe 過程を支配していることが明らかにされている．しかし，暗状態は電場によって明状態と混成することはないために，直接，電場変調スペクトルに影響を与えることはない．

複数の準位が擬似的に縮退した明状態に対する電場効果を考えてみる．ひとつの明状態が電場により低エネルギー側にシフトすると，電場変調吸収はピーク位置の低エネルギー側で正，高エネルギー側で負になるはずである．高エネルギー側にシフトした場合は，この逆の信号を与える．次に，ほぼ縮退した複数の準位が低エネルギー，高エネルギーにそれぞれシュタルクシフトしたとすると２次微分類似の構造が現れることになる．ある励起準位が電場により低エネルギー側にシフトするか高エネルギー側にシフトするかはその励起状態がどの励起状態と結合するか（大きな遷移双極子モーメントを有するか)によって異なる．たとえば共役系高分子においては，線形吸収で観測される準位は，より高エネルギー側の禁制準位（禁制な励起子準位）と大きな遷移双極子モーメントを持ち，低エネルギー側にシュタルクシフトすることがよく知られている．一方，カーボンナノチューブにおいては，励起状態間の遷移双極子モーメントがそれほど大きくなく，線形吸収で観測される準位から見て基底状態への遷移双極子モーメントと禁制な励起準位への遷移双極子モーメントはほぼ拮抗していることが理論的に予想されている[22,23]．このように，ある準位がエネルギー的にどちら側へシュタルクシフトするかは遷移双極子モーメントの大小関係によって決まっている．さらに縮退した励起状態がエネルギーの上下方向それぞれに移動した場合，２次微分的な構造がえられる．

このような考察に基づき、ほぼ縮退した励起準位が上下に分裂するかのごとくシュタルクシフトした結果、２次微分的な構造が電場変調スペクトルに現れたと考えるのが一番もっともらしい．二つの“縮退”した許容準位と結合する禁制準位間の遷移双極子モーメントの大きさは等しくないため，吸収の２次微分スペクトルとは完全には一致しない．

電場変調スペクトルに見られる多くの振動構造は１次微分と２次微分（の線形和）によっておおよそ定性的に説明されるが，微分スペクトルではまったく再現されないピーク構造がある．たとえば，構造Ｄや Ｊは明確な正のピークであるが，１次および２次微分スペクトルにはまったくその構造が現れていない．このような信号は，一光子禁制準位が電場により一光子許容準位と結合し，部分的に許容になり観測されたと考えられる．すなわち１光子禁制準位が観測されたものと考えられる．しかし，D のピークがどのカイラリティーのナノチューブによるものなのかは明らかではない．理論的には，ジグザグチューブにおいては，一つの一光子禁制状態のみが非線形光学応答に寄与し，らせん状チューブにおいては，複数の一光子禁制準位が非線形光学応答に寄与することが示唆されている[22-23]．このことは，含有割合の低いジグザグチューブのみがシャープな（二光子）吸収帯を有することを意味し，観測された一光子禁制準位のピークの数が少ないことの理由になっているとも考えられる．今後，二光子吸収スペクトルとの整合性などについて詳細な研究が必要である．

5. おわりに

ゼラチン膜中のミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調吸収スペクトルについて報告した．得られたスペクトルの解析により，励起子準位のシュタルク効果を明らかにした．吸収スペクトル測定で観測される吸収帯は擬似的に縮退した複数の一光子許容準位から形成され，電場変調信号はこの許容準位のシュタルク効果によるものであることを明らかにした．またいくつかのカイラリティーのカーボンナノチューブについて禁制準位を観測した．今後この手法を用い，励起準位構造と光学非線形性の関係を明らかにしたい．

引用文献

1) 例えば，齋藤理一郎，篠原久典：カーボンナノチューブの基礎と応用，培風館(2004).
2) V. A. Margulis, and T. A. Sizikova, Physica B **245**, 173 (1998).
3) V. A. Margulis, E. A. Gaiduk, and E. N. Zhidkin, Phys. Lett. A **258**, 394 (1999).
4) C. Stanciu, R. Ehlich, V. Petrov, O. Steinkellner, J.

Hermann, I. V. Hertel, G. Y. Slepyan, A. A. Khrutchinski, S. A. Maksimenko, F. Rotermund, E. E. B. Campbell, and F. Rohmund, Appl. Phys. Lett. **81**, 4064 (2002).

5) M. Ichida, Y. Hamanaka, H. Kataura, Y. Achiba, and A. Nakamura, Physica B **323**, 237 (2002).
6) D. -S. Wu, W. -D. Cheng, H. Zhang, X. -D. Li, Y. -Z. Lan, D. -G. Chen, Y. -J. Gong, and Y. -C. Zhang, Phys. Rev. B **68**, 125402 (2003).
7) W. -D. Cheng, D. -S. Wu,X. -D. Li, Y. -Z. Lan, H. Zhang, D. -G. Chen, Y. J. Gong, Y. -C. Zhang, F. -F. Li, J. Shen, and Z. -G. Kan, Phys. Rev. B **70**, 155401 (2004).
8) J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, J. Tignon, C. Delalande, P. Roussignol, O. Jost, and L. Capes, Appl. Phys. Lett. **85**, 3572 (2004).
9) Y. Sakakibara, A. G. Rozhin, H. Kataura, Y. Achiba, and M. Tokumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1621 (2005).
10) A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Shiraishi, M. Ata, and H. Okamoto, Phys. Rev. Lett. **97**, 047404 (2005).
11) A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Shimoda, O. Zhou, M. Shiraishi, and H. Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn **75**, 043709 (2006).
12) G. Lanzani, "*Photophysics of molecular materials*", (Wiley-VCH,Weinheim, 2006).
13) F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, Science **308**, 838 (2005).
14) J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, Phys. Rev. B **72**, 241402(R) (2005).
15) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, Science **297**, 593 (2002).
16) Y. Kim, N. Minami, and S. Kazaoui, Appl. Phys. Lett. **86**, 073103 (2005).
17) 岸田英夫，岡本博：光物性の基礎と応用　第二部第五章「電場変調分光」，オプトロニクス社（2006）.
18) 塩谷，豊沢，国府田，柊元編：光物性ハンドブック p.446，朝倉書店（1984）.
19) C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **95**, 247402 (2005).
20) Y. Z. Ma, C. D. Spataru, L. Valkunas, S. G. Louie, and G. R. Fleming, Phys. Rev. B **74**, 085402 (2006).
21) I. B. Mortimer, and R. J. Nicholas, Phys. Rev. Lett. **98**, 027404 (2007).
22) H. Zhao, and S. Mazumdar, Phys. Rev. Lett. **93**, 157402 (2004).
23) H. Zhao, S. Mazumdar, C. -X. Sheng, M. Tong, and Z. V. Vardeny, Phys. Rev. B **73**, 075403 (2006).

高度な分子認識を目指した新規な二量化シクロデキストリン誘導体の合成とその性質

山　村　初　雄

Preparation of a Novel Cyclodextrin Dimer and its molecular recognition behavior

Hatsuo YAMAMURA

A novel cyclodextrin dimer whose cyclodextrin moieties were linked with a bis(picolinyl)cystine moiety was prepared. The pyridine moiety can be intramolecularly included by a cyclodextrin cavity and it may competitively suppress a guest coming into a cyclodextrin cavity. Upon an addition of a copper ion the included pyridine group may bind the copper ion for the two cyclodextrin moieties in the molecule to include a guest intermolrcularly and cooperatively. Coupling of Boc-protected cystine with amino-modified cyclodextrins, followed by deprotection of the Boc groups and bispicolinylation, gave the desired compound. The dimer showed less affinity to an organic guest molecule than that of a native cyclodextrin monomer. An intramolecular inclusion of the pyridine moiety into a cyclodextrin cavity was demonstrated by NOE observation between the pyridine peaks and cyclodextrin inner cavity protons. Upon an addition of a copper ion significant increase of guest affinity was observed as we expect. As a results intramolecluar and intermolecular inclusion behavior of the cyclodextrin dimer was controlled.

1. はじめに

シクロデキストリンは、グルコースが環状に連なったオリゴ糖であり、澱粉を原料として発酵により製造される。最もよく見られるものは、構成するグルコースの数が６個、７個および８個のもので、それぞれをα―、β―、およびγ―シクロデキストリンと呼ぶ。この分子は環状構造ゆえに分子内空洞を有し、その内径は約０．７ナノメートル、深さは０．８ナノメータである。そしてその内壁はグルコース残基の３位と５位のメチン（Ｃ－Ｈ）部と、グルコース残基の間に形成されたグリコシド結合の酸素原子から覆われており、比較的疎水性である。ゆえに、水溶液中で有機化合物のアルキル基やベンゼン環を中に取り込む性質を現す。この現象を包接といい、取り込まれる化合物をゲスト分子と呼び、取り込むシクロデキストリンをホスト分子とみなす。

この包接によって取り込まれたゲスト分子は、シクロデキストリンが存在しない状態とは異なった性質を示す。これによって溶解性、安定性、吸収性といったゲスト分子の性質を改良することが可能である。ゆえに、その包接現象はひろく研究されてきた[1)]。

しかし、シクロデキストリン自身による包接能力は、天然の酵素や抗体などの系に比べれば、十分に効果的でなく、また特異的でない。そこでシクロデキストリンの包接能力を改良する研究がなされてきた。その方策の一つが、さらなる結合サイトとしてもう一つのシクロデキストリン部分を分子内に追加することである。この分子はシクロデキストリンダイマーと呼ばれ、この研究領域においてはこれまでに然るべき構造を備えたダイマー分子であれば抗体が抗原を結合するのに匹敵するほど強力にゲスト分子を結合できることが実証されている。[2)～4)]

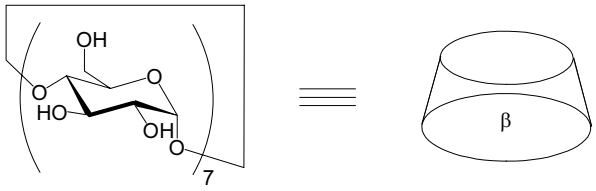


図１．シクロデキストリンの構造

2007 年 03 月 22 日　受理

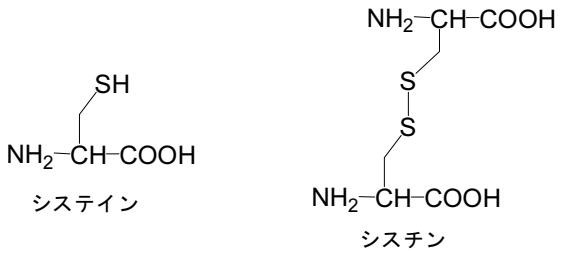


図２．システインとシスチン

そこで次の研究段階として、二つのシクロデキストリンを分子内に備えることによって発現した強いゲスト包接能力を制御因子（信号）によってコントロールすることが極めて重要であると考えられる。この観点から、Liuらは、オリゴエチレンオキシド部位で二つのシクロデキストリンを連結したダイマーがそのオリゴエチレンオキシド部位が金属を配位することで分子の柔軟性を変化させることでゲスト分子に対する親和性を変化させることを報告した[5]。一方、Breslow[6) 7)]およびReinoudt[8)]はゲスト包接を光制御できる新規なシクロデキストリンダイマーを報告した。

本研究では、シクロデキストリンダイマーを構成する重要な部品としてアミノ酸の一種であるシスチン(Cys)に着目した。シスチンは、形式的にはこれもアミノ酸であるしステインがジスルフィド結合形成により二量化した分子である。したがって、シスチンは二組のカルボキシ基とアミノ基を有し、ゲスト結合部位と制御分子結合部位を分子内に構築するために最適な最小構造の一つであると言える。そこで、シスチンのカルボキシ基にシクロデキストリン分子を導入し､アミノ基にピコリニル(２－ピリジンカルボキシ、PyCO) 基を導入したダイマー**1**を分子設計した。これまでのシクロデキストリン誘導体研究[9)]に基づいて推定すると、疎水性の大きいピコリニル基は**1**のカルボキシ基に結合しているシクロデキストリン部位によって分子内で自己包接されると考えられる。この状態では、外部より加えたゲスト分子に対する**1**の親和性は、未修飾のシクロデキストリンのそれよりも小さくなると推定できる。一方、分子内に存在するビス（ピコリニルアミド (PyCONH)）基は銅などの２価金属イオンを配位して安定な１：１錯体を形成することが知られている[10)]。したがって、ダイマー**1**へ銅イオンを添加すると、それを配位するために自己包接されていたピコリニル基はシクロデキストリン空洞の外へと出ることになり、空になったシクロデキストリン空洞は新たなゲスト分子を結合できるようになる。以上の機構により、シクロデキストリンダイマーによるゲスト結合と分子認識および分子内包接と分子間包接の精密なコントロールが可能になると期待した。

1. 実験

2.1　一般項

β―シクロデキストリンは日本食品化工（株）より供与されたものを使用した。その他の化学物質は市販品を用いた。薄層クロマトグラフィー（TLC）は市販のシリカゲルプレート（メルク社製）を用いた。スポットの検出にはUVライト及び/あるいは０．１％１，３－ナフタレンジオール-エタノール：水：硫酸（５：４：１（V/V/V））溶液あるいは１０％ニンヒドリン-アセトン溶液を使用した。低圧逆相カラムクロマトグラフィーには、市販のODS カラム（メルク社製）を用いた。高速液体クロマトグラフィー分析には、J’sphere ODS-M80 および Diol-60（YMC 社製）を用いた。

2.2 Boc 保護されたシスチンで連結されたシクロデキストリンダイマー中間体２

N,N’-ビス（Boc）-L-Cys **3**（199 mg, 4.51x10^{-4} mol）とβシクロデキストリンの一つのヒドロキシ基がアミノ基に置換された誘導体[9)] **4**（1.20 g, 1.06x10^{-3} mol）を乾燥ジメチルホルムアミド(6 mL)に溶解した。これを、*N,N*-ジイソプロピルアミンで中和した後に、氷冷下、(ベンゾトリアゾール－１－イルオキシ）トリス（ピロリジノ）ホスホニウム　ヘキサフルオホスフェート（PyBop)(549 mg, 1.05x10^{-3} mol)を添加した。反応混合物を室温にて２日間撹拌した後に、溶媒を減圧留した。その残渣を水(500 mL)に溶解し、これを低圧逆相クロマトグラフィーに供した。水（700 mL）による溶出の後に、グラジエント溶出(水(1500 mL)から 25%メタノール水溶液(1500 mL まで）によって目的化合物**2**を得た（892 mg, 73.8%）

TLC における *Rf* 値[1-プロパノール/酢酸エチル/水/28% アンモニア水溶液（3/3/2/1）(v/v/v/v)]；保持時間 t_R［カラム, J’sphere ODS-M80; グラジエント, 0-30% アセトニトリル水溶液（30 分）; 流速, 0.2 mL/分］11.2 分・［カラム, Diol60; 溶出液, 水; 流速, 1.0 mL/分］9.9 分；δ H（400 MHz, D_2O), 1.43（18 H, s, CH_3), 4.60-4.95［14H, シクロデキストリン C(1)H], 7.39 (2H, brs, ウレタン NH], 7.60（2H, brs, アミド NH)；*m/z* (LSIMS) 2670.6 (M^+)；Found C 40.95, H 6.28, N 1.90, S 2.54, Calcd. for $C_{100}H_{166}O_{74}N_4S_2 \cdot 13H_2O$ C41.32, H 6.18, N 1.90, S 2.54.

2.3 ダイマー２の脱保護とそれに引き続くピコリル化によるダイマー１の合成

Boc 保護されたダイマー中間体**2**(257 mg, 9.62x10^{-5} mol)を、氷冷下で１時間、トリフルオロ酢酸（2.0 mL）で処理した。トリフルオロ酢酸を減圧流去下の地に、残渣を乾燥ジメチルホルムアミド(2.0 mL)に溶解して*N,N*-ジイソプロピルアミンを添加して過剰のトリフルオロ酢

酸を中和した。これにピコリン酸(30mg, 2.43x10^{-4} mol)と PyBop (120 mg, 2.30x10^{-4} mol)を加えて、氷冷下で*N,N*-ジイソプロピルアミンを添加してpHを8.5に調整した。混合物を1時間撹拌した後、アセトン-エーテル(1/1 v/v)(50 mL)に添加した。生じた沈殿を遠心分離(3000 rpm, 10 分)で回収し、それを水(100 mL)に溶解した。その溶液を低圧逆相クロマトグラフィーに供した。水(300 mL)による溶出の後に、グラジエント溶出(水(300 mL)から40%メタノール水溶液(300 mL まで)によって目的化合物**1**を得た(180 mg, 69.9%)。

TLC における *Rf* 値 0.36 [1-プロパノール/酢酸エチル/水/28% アンモニア水溶液(1/1/1/1) (v/v/v/v)]; 保持時間 t_R [カラム, J'sphere ODS-M80; グラジエント, 0-30% アセトニトリル水溶液 (30 分); 流速, 0.2 mL/分] 24.0 分・[カラム, Diol60; 溶出液, 水; 流速, 1.0 mL/分] 13.0 mL/分;・・ H (200 MHz, [$^2H_6$]Me_2SO), 4.70-4.90 [14H, シクロデキストリン C(1)H], 7.52-7.66 [2H, ピリジン C(5)H], 7.88 (2H, brd, ウレタン NH), 7.93-8.03 [4H, ピリジン C(3)H および C(4)H], 8.61 [2H, brd, ピリジン C(6)H], 8.91 (2H, brd, アミド NH); *m/z* (FABMS) 2681.6 ($M+H^+$); Found C 42.99, H 6.35, N 3.02, S 2.78, Calcd. for $C_{102}H_{156}O_{72}N_6S_2 \cdot 9H_2O$ C43.07, H 6.17, N 2.95, S 2.25.

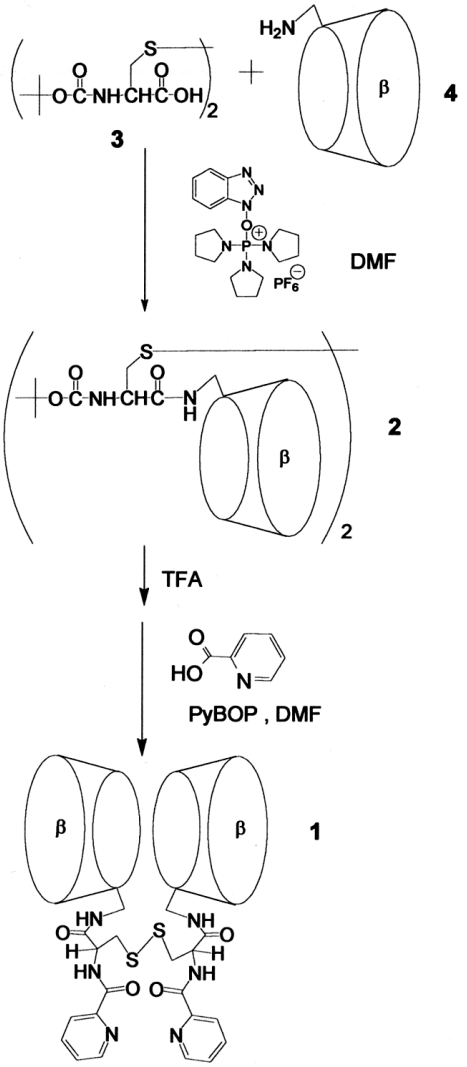
2.4 高分解能核磁気共鳴スペクトル測定と結合定数決定のための紫外可視吸収スペクトル測定

高分解能核磁気共鳴スペクトル測定は200MHz、400MHzおよび 600MHz 高分解能核磁気共鳴装置を用いて測定した。各プロトンシグナルの帰属は COSY スペクトル(Correlation Spectroscopy)、HOHAHA スペクトル(Homonuclear Hartmann-Hahn Spectrum)を測定することによって行った。核オーバーハウザー効果の観察にはROESY スペクトル(Rotating Frame Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy)を測定した。結合定数決定のための紫外可視吸収スペクトル測定は紫外可視分光光度計 (U2450,島津製作所) を用いた。

3. 結果と考察

ピコリニル基を導入したシクロデキストリンダイマー**1**を得るために、シスチンは以下のように化学修飾された(スキーム1)。Boc 保護されたシスチン**3**を、まずβシクロデキストリンの一つのヒドロキシ基がアミノ基に置換された誘導体[9] **4**と縮合させた。この化合物**4**は、シクロデキストリンの一つのヒドロキシ基をトルエンスルホン酸エステルにしたものを原料に、そのスルホニルオキシ基をアジド基に置換し、さらに還元して得たものである。最初に、ペプチド合成などにおける縮合反応では最も汎用される縮合剤であるジシクロヘキシルカルボジイミドと*N*-ヒドロキシベンゾトリアゾールを用いた。この反応では、反応混合物の薄層クロマトグラフィーによる分析によりまず *Rf* 値 0.36 を示す生成物が現れ、引き続いて *Rf* 値 0.07 を示す中間体**2**が生じることが観察された。この反応を完結させるためには、過剰の縮合剤(シスチン**3**に対して8.7倍)の使用と4日間の反応時間が必要であった。得られた反応混合物を低圧逆相カラムとゲルろ過カラムを使用したクロマトグラフィーによって精製した結果、アミド**2**が29.6%の収率で得られた。この低い収率はシクロデキストリン分子に存在するヒドロキシ基とシスチン**3**のカルボキシ基との反応により生じたエステルなどの副生成物のためである。

そこでこの副生成物が生じることを避けるためにジシクロヘキシルカルボジイミドと*N*-ヒドロキシベンゾ



スキーム1

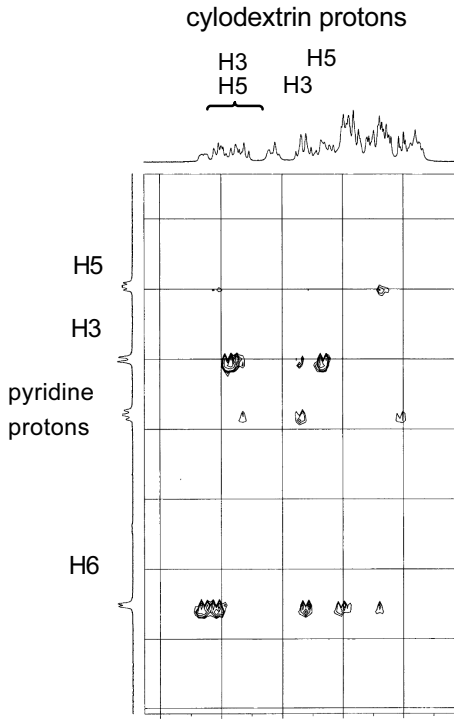


図 3．ダイマー 1 の
ＲＯＥスペクトル

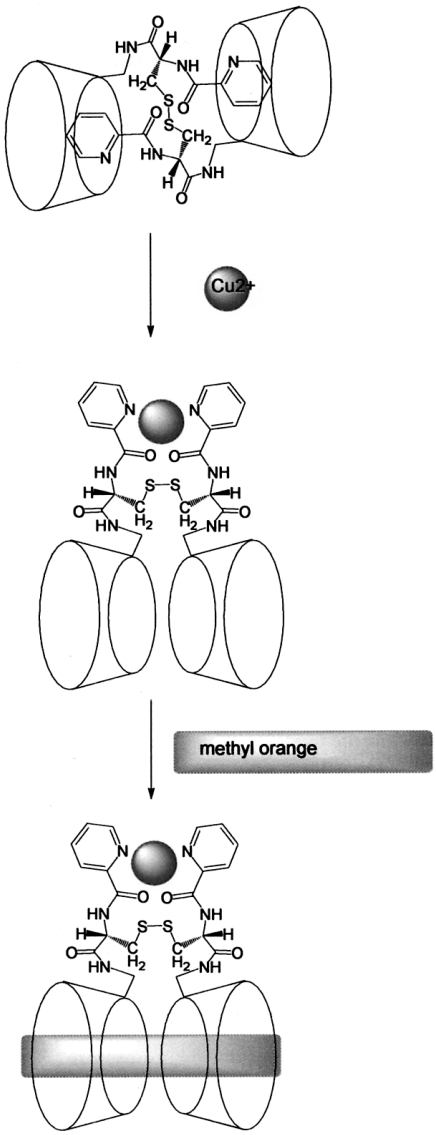


図 4．ダイマー 1 の自己包接、
その解除とゲスト分子包接

トリアゾール系に替わる縮合剤として、(ベンゾトリアゾール－１－イルオキシ) トリス (ピロリジノ) ホスホニウム　ヘキサフルオホスフェート (PyBop) を用いることとした[12]。この試薬は反応性が高く、しばしば立体的に嵩高い側鎖を持つアミノ酸の縮合剤として用いられる。ビス (Boc) シスチン **3** と当モルの PyBop を使用した反応は、ジシクロヘキシルカルボジイミド－ヒドロキシベンゾトリアゾール系よりも早く進行して２時間で反応は終了し、しかも副生成物はほとんど生じなかった。そして中間体 **2** は逆相クロマトグラフィーにより容易に精製でき、結果として収率 73.8％で得られた。

精製された中間体 **2** の二つの Boc 基を脱保護するためにまずトリフルオロ酢酸で処理した。その後に、生じた二つのアミノ基をピコリニル化するために塩化ピコリニルと反応させた。反応混合物を薄層クロマトグラフィーによって分析したところ、３種類以上の生成物の存在が確認された。これをゲルろ過クロマトグラフィーによって精製したところ目的物であるダイマー **1** は得られたが、その収率は低いものであった (37.8％) このことは、この反応においてシクロデキストリン上のアミノ基だけでなくヒドロキシ基もまた当該酸塩化物と反応してエステル結合を形成したことを示している。そこで酸塩化物を使用するアミド化に替わるものとして、脱保護した化合物 **2** とピコリン酸を PyBop を用いて縮合させる反応を採用した。この反応は、選択的に目的とするビス (ピコリニルアミド (PyCONH)) 基を備えたシクロデキストリンダイマー **1** を収率 69.9％で与えた。これらすべての化合物の構造は 1H-NMR、質量分析、そして元素分析によって決定した。

ダイマー **1** の ROESY スペクトル上には、ピリジンプロトンとシクロデキストリンの H3 および H5 の間にＮＯＥ交差ピークが観測された (図 3)。このことはピリジンプロトンがシクロデキストリン分子内空洞を覆う H3 および H5 の近傍に存在することを意味する。すなわち、分子設計したようにダイマー **1** のシクロデキストリン空洞がそのピリジン部分によって占められた分子内包接錯体を形成していることを示している。

そこでダイマー**1**のゲスト結合能力を評価するために紫外可視吸収スペクトル滴定を用いて結合定数測定を行った。その結果、ダイマー**1**のメチルオレンジに対する結合定数は500M^{-1}であると判った。これは未修飾のβシクロデキストリンのそれ（2790 M^{-1}）の約６分の１である。ここで観察された未修飾のシクロデキストリンよりも低いゲスト分子親和性は、外から加えたゲスト分子の包接を競合的に阻害するダイマー**1**の自己包接状態を強く支持するものである（図4)。一方、ダイマー**1**に銅イオンを添加すると飛躍的にメチルオレンジに対する親和性は増加した。その結合定数は7420 M^{-1}であり、これは自己包接状態のそれの１５倍に匹敵する。これは自己包接されていたピリジル基が銅イオンと結合するためにシクロデキストリン空洞の外に出て、その結果、分子内の二つのシクロデキストリンが協同的かつ分子間でゲスト分子を包接したことを示している。以上のように、シクロデキストリンダイマーによるゲスト結合親和性と分子認識を、外部から加えた制御因子（銅イオン）によって分子内包接と分子間包接の変換を誘導することでコントロールすることに成功した。

謝辞　本報告に示した研究実験は名古屋工業大学にて川井正雄教授の御協力のもとに行われたものである。研究実験に使用したβ―シクロデキストリンは日本食品化工（株）より御提供いただいたものである。ここに記して心より感謝する.

引用文献

1) J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M Lehn, ed. Comprehensive Supramolecular Chemistry, Elsevier Science Ltd., Oxford (1996), vol. 3.
2) K. Fujita, S. Ejima, T. Imoto J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 1277.
3) R. Breslow, S. Chung J. Am. Chem. Soc. **112**, 1990, 9659.
4) R. Breslow, S. Halfon, B. Zhang Tetrahedron **51**, 1995, 377.
5) Y. Liu, C.-C. You, B. Li Chem. Eur. J. **7**, 2001, 1281.
6) A. Ruebner, Z. Yang, D. Leung, R. Breslow Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**, 1999, 14692.
7) S. D. P. Baugh, A. Yang, D. K. Leung, D. M. Wilson, R. Breslow J. Am. Chem. Soc. **123**, 2001, 12488.
8) A. Mulder, A. Jukovic, F. W. B. van Leeuwen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Huskens, D. N. Reinhoudt Chem. Eur. J. **10**, 2004, 1114.
9) For example, J. S. Lock, B. L. May, P. Clements, S. F. Lincoln, C. J. Easton *Org. Biomol. Chem.* **2**, 2004, 1381.
10) H. Siegel, R. B. Martin Chem. Rev., **82**, 1982, 385.
11) K. Hamasaki, H. Ikeda, A. Nakamura, A. Ueno, F. Toda, I. Suzuki, T. Osa J. Am. Chem. Soc. **115**, 1993, 5035.
12) J. Coste, D. Le-Nguyen, B. Castro Tetrahedron Lett. **31**, 1990, 205.

ねじの製造法が締結用おねじ部品の強度に及ぼす影響
－ねじ谷底の残留応力と疲労強度の関係－

萩原　正弥　　河崎　一紀*　　古川　朗洋**

Effects of the Manufacturing Process for Bolts on their Mechanical Properties
—Relationship between Fatigue Strength and the Residual Stress at the Thread Root—

Masaya HAGIWARA,　Kazunori KAWASAKI*　and　Akihiro FURUKAWA**

The residual stress at the thread root of a bolt induced by thread rolling is one of the major factors influencing the fatigue strength, and the method (hypothesis) to predict the fatigue strength has been investigated. However, the effect of the residual stress has not been verified quantitatively since there are many other variables affecting the fatigue strength data.

This study aims to clarify the hypothesis on the fatigue strength taking into account the effect of residual stress at the thread root. Fatigue tests have been carried out for the heat-treated test specimens after or before thread rolling process. Heat treatment (quenching and tempering) was done in a single batch for each property class.

Experimental data show that the fatigue strength of bolts thread-rolled after heat treatment is about 100% higher compared to bolts thread-rolled before heat treatment in the low mean stress condition, and the difference decreases as the increase of mean stress of the fatigue loading. These results show good agreement with the hypothesis presented assuming that the compressive residual stress is 1200 N/mm^2 to 1600 N/mm^2 level.

Key words: Bolt, Fatigue strength, Manufacturing process, Thread rolling, Heat treatment, Residual stress, Fatigue test.

1.　はじめに

熱処理後転造されたボルトの疲労強度は，ねじ谷底に発生する残留応力によって，転造後熱処理されたボルトよりも高くなると言われており，吉本[1]は，このことを説明するための仮説を提案した．その後，萩原ら[2]は，X線回折法によってねじ谷底の残留応力の測定を試み，さらに修正仮説[3]の提案を行った．しかし，①疲労強度に関係するねじ谷底表面付近の狭い（局所的な）領域の残留応力を正確に測定することが極めて難しいこと，②工程順序の異なる2種類の試験ボルトの製作に際して，同一バッチでの製造（転造及び熱処理）が行われておらず，製造工程順序以外の要因が関与する可能性が排除できないことなどの理由から，提案された仮説を検証する段階には至っていなかった．

そこで本研究では，仮説の検証の第一段階として，まず上述の②の問題を解決し，評価に耐えうる疲労試験データを求めることによって仮説の妥当性を定性的に調べ，さらに仮説を適用することによって逆に推定された残留応力のレベルに関し，その実現の可能性を検証するという方針で研究を行った．

2007年03月30日　受理
*名古屋工業大学大学院工学研究科機能工学専攻
**(株)青山製作所

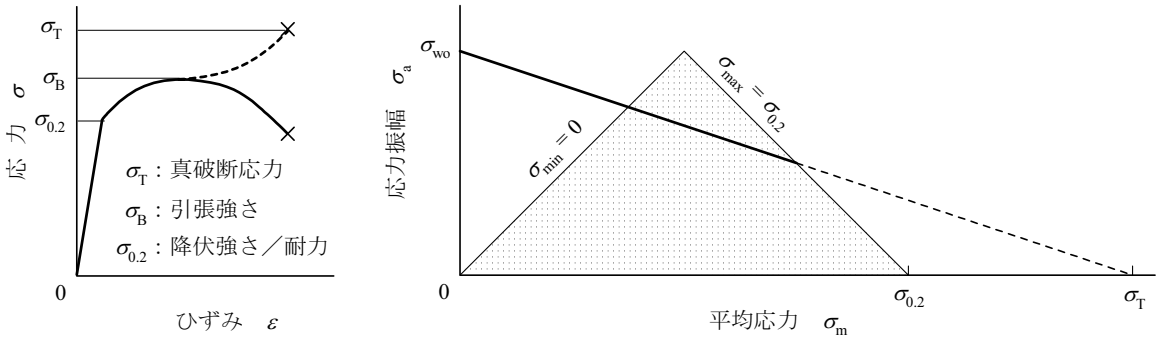
2.　疲労強度に関する仮説

2.1　平滑試験片の疲労強度

図1に，平滑試験片の応力－ひずみ線図及び疲労限度線図（Haigh線図）を示す．材料データとしては，回転曲げ疲労試験によって σ_{wo} を求めるのが一般的であるが，西原・櫻井[4]は，疲労強度の平均応力の関係は，材料の真破断応力 σ_T と結んだ線でよく表せることを示している．

2.2　局所的応力と切り欠き係数の関係

図2に，ボルトの第1ねじ谷底の応力分布を示す．一般に，疲労設計においては，このような切り欠き試験片に対して，疲労強度の低下割合を表す切り欠き係数（β）を用いるが，石橋[5]は，この β の意味を「疲労に関係する応力は，材料表面から数10μm内部の ε_o 層の応力である」と説明している．



(a)　応力－ひずみ線図　　(b)　疲労限度線図（Haigh 線図）

図 1.　材料（平滑試験片）の機械的性質と疲労強度の関係

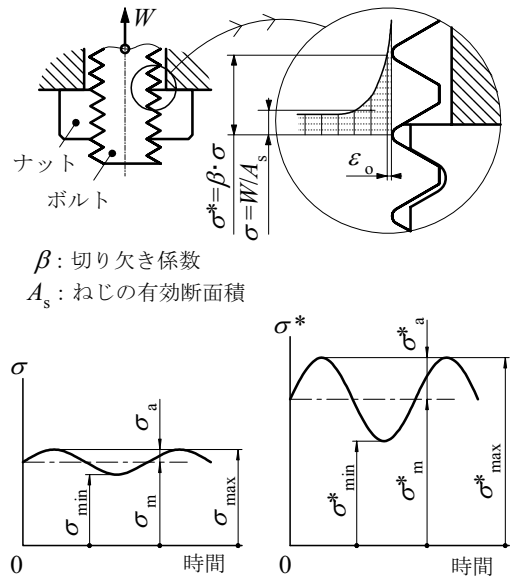


図 2.　ボルト第 1 ねじ谷底の応力分布

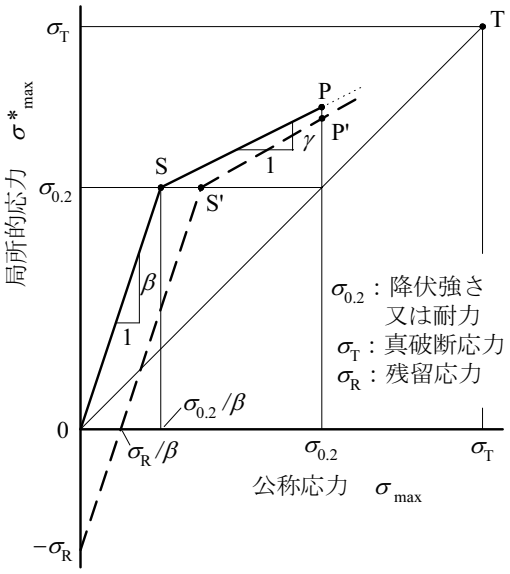


図 3.　局所的応力と公称応力の関係

2.3　残留応力の影響

図 3 は，図 2 に示したボルトの第 1 ねじ谷底 εo 層の局所的応力 σ^*_{max} と公称応力 σ_{max} の関係を示している．まず最初に残留応力 σ_R がない場合（実線）について説明する．この場合，外力 W の最大値が増加し，局所的応力 σ^*_{max} が材料の降伏強さ $\sigma_{0.2}$ に等しくなる S 点で局所的な降伏が起こる．吉本の仮説 [1]では，弾完全塑性体を想定し「局所的最大応力はを超えない」という仮定のもとに疲労限度線を求めているが，実際の材料では，局所的応力も若干増加する．この間の様子は，材料によってさまざまであろうが，静的破壊の過程を考えれば，実際の応力は最終的に真破断応力 σ_T まで増加し，このとき，局所的応力と公称応力の区別はなくなると考えられる（T 点）．そこで，ここでは，図 3 の S 点と T 点を直線で結んだ特性を仮定する．

ねじ谷底の εo 層の場所に軸方向の圧縮残留応力 σ_R があれば，外力 W が作用しない状態で $\sigma^*_{max}=-\sigma_R$ となり，全体は破線のように変化すると考えられる．

図 4 は，このような仮定を用いて描いた疲労限度線図である．疲労限度線図は，公称応力で表示するのが一般的であるため，強度がそれぞれ $1/\beta$ になると考える必要がある．したがって，疲労限度線図上では，ボルト第 1 ねじ部の疲労強度は，A-S-P のような折れ線で表され，圧縮の残留応力がある場合には，その線が A′-S′-P′のように右に移動することになる．その結果，平均応力の低い範囲では，残留応力は疲労強度に大きな寄与を及ぼし，平均応力が高い範囲では，その影響が極めて小さいことが予見される．

なお，2003 年に大幅改訂された VDI 2230[5]では，平均応力が $0.3R_{p0.2}\leq \sigma_m< R_{p0.2}$（$R_{p0.2}$：降伏点又は耐力の規格値）の範囲で，以下の設計値を与えている：

・転造後熱処理ボルト（SV と表記）で

$$\sigma_{ASV}=0.85\left(150/d+45\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

・熱処理後転造ボルト（SG と表記）で

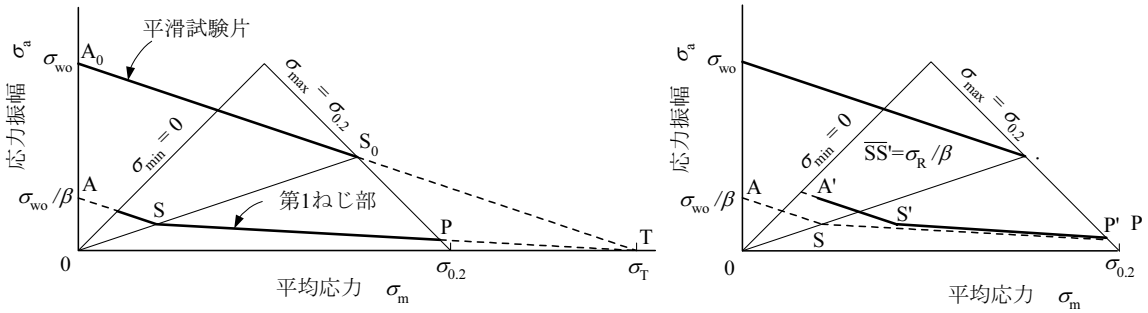


図 4.　仮説をもとに描いたボルトの疲労限度線図

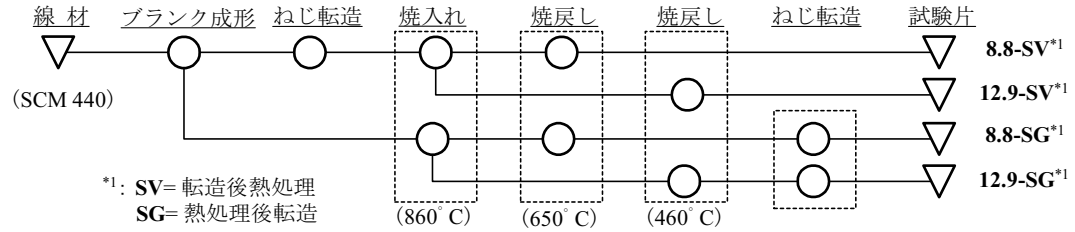


図 5.　試験用ボルトの製造工程

$$\sigma_{ASG} = \left(2 - \sigma_m / R_{p0.2}\right) \cdot \sigma_{ASV} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

3.　ボルト・ナット結合体の疲労試験

3.1　試験方法

図 5 に，試験用ボルトの製造工程の概略を示す．実験に用いたボルトは，M10×1.25，強度区分 8.8 及び 12.9 で，すべて同一ロットの材料（SCM440）を用いている．熱処理は，それぞれの強度区分ごとに製品とブランクを混在して一度に処理しており，熱処理による機械的性質のばらつきの最少化を図っている．ねじ転造には，油圧式丸ダイス転造盤を用い，転造速度の制御を行った．

ボルトと組合せるナットは，ボルトの強度区分によらず，スタイル 1，強度区分 10（保証荷重応力 1100N/mm^2 相当）のものを用いており，試験は，JIS B 1081:1997 (ISO 3800: 1993)に規定される“組合せ試験法”（14 S-N 試験法）によって，3 種類の荷重条件のもとで実施した．

3.2　試験結果及び考察

図 6 及び図 7 に，試験結果と仮説によって得られた疲労限度線図を比較して示す．疲労限度の推定には，表 1 に示す値を仮定した．

これらの結果をみると，平均応力の最も低い応力比 0.1 の条件において，製造方法（順序）の影響が最も大きく，平均応力が増加するにしたがってその差は減少することがわかる．このような傾向は，2.3 節で述べた仮説によってよく説明できるが，疲労強度の増加が残留応力だけによるものと仮定すれば，強度区分 8.8 及び 12.9 で，それぞれ

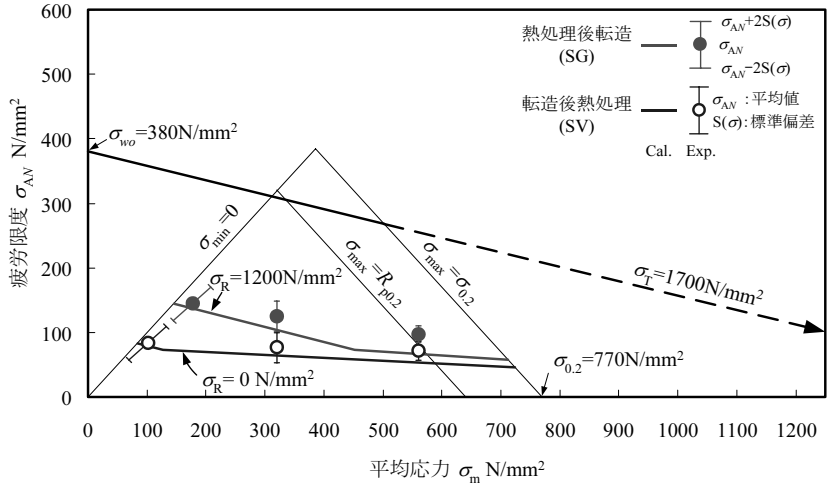


図 6.　ボルト・ナット結合体の疲労試験における疲労限度線図（強度区分 8.8）

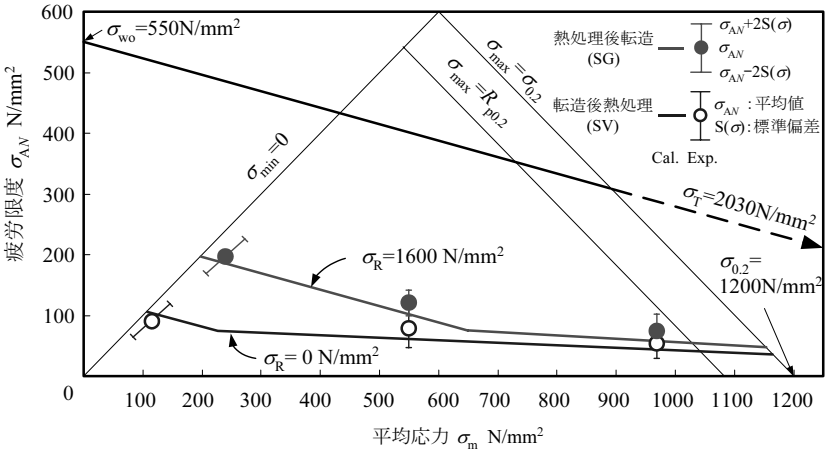


図 7.　ボルト・ナット結合体の疲労試験における疲労限度線図（強度区分 12.9）

表 1.　疲労限度の推定に用いる値の求め方

項　目		方　法
材料特性	耐力　$\sigma_{0.2}$	測定（平滑試験片）
	引張強さ　σ_B	
	真破断応力　σ_T	
	両振り疲労限度　σ_{wo}	資料 [6]による推定
寸法特性	外径　d	公称値
	谷の径　d_r	規格（6g）の中央値
	谷底丸み　r	公称値
	フランク角　2α	
切欠き係数　β		山本の実験式 [7]
残留応力値　σ_R		疲労試験結果から推定

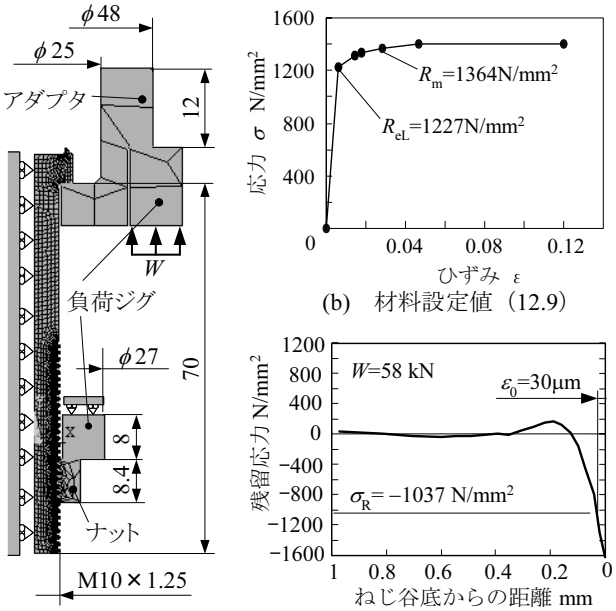
約 1200 N/mm² 及び 1600 N/mm² という極めて高い局所的応力が作用していることになる．

4.　残留応力レベルに関する検証

4.1　残留応力付与のモデル

3.2 節では，仮説を用いて熱処理後転造ボルトの疲労強度の増加を説明しようとすると，極めて高いレベルの残留応力を仮定する必要があることがわかった．そこで，ここでは，FEM 解析によって，ボルト・ナット結合体に静的引張負荷を与えることによってねじ谷底に残留応力を発生させ，このことで，局所的負荷の変動がどのように変化するかについて調べた．

図 8 に，FEM モデル及び得られた残留応力分布を示す．材料特性値は，平滑試験片モデルにおいて荷重－伸び線図が測定値と一致するように試行錯誤的に設定する方法 [8]によって求めており［図 8(b)］，これによって，製品の最大荷重点までの挙動がよくシミュレートできることが確かめられている．図 8(c)の例では，予荷重 F は製品の耐力荷重の 75%程度の値で，巨視的な降伏は起こらないと考えられるが，第 1 ねじ谷底表面には，材料の引張強さを遙かに超えるレベルの圧縮残留応力が発生している．



(a)　FEM モデル　　(b)　材料設定値（12.9）　　(c)　残留応力分布

図 8.　FEM モデル及び発生した残留応力分布の例

4.2　局所的応力と疲労強度の関係

図 9 は，文献 9)に示される値をもとに，ε_o=30μm と仮定し，図 7 に示したそれぞれの試験での疲労限度の荷重条件のもとで，図 2 に示した局所的応力 σ^*_m 及び σ^*_a を求め，その値と平滑試験片の疲労強度の比較を行った結果である．ねじ谷底に圧縮残留応力が付加された結果，応力比 R_s=0.1 の負荷条件では，局所的平均応力はマイナスとなっているが，文献 4)によれば，この領域での疲労強度は，直線的に増加することが知られており，この結果は，熱処理後転造（SG）ボルトの疲労強度とよく一致している．また，σ_m=0.88$R_{p0.2}$ の条件では，試験における最小荷重が予荷重とほぼ等しいレベルとなるため，残留応力が平均応力に及ぼす効果は現れていない．このように，ねじ谷底に残留応力を付与したモデルを用いることで，局所的応力によっ

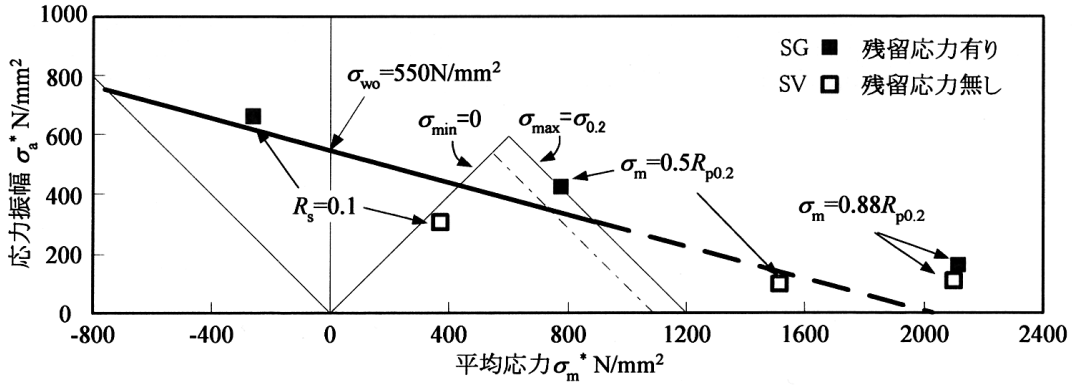


図 9.　FEM 局所的応力に基づく疲労強度の比較（強度区分 12.9）

て残留応力の効果を定性的に説明できることがわかったが，現時点では実際の残留応力の値及び分布は未知であり，その正確な測定が，仮説を検証する上での重要な課題と位置づけられる．

4.3　その他因子の影響

図 9 の“残留応力あり”のプロット（■）は，より大きな残留応力を与えることで左側にシフトし，疲労強度自体に作用するその他の要因によって上下に変化し得る．

疲労強度自体を変化させる要因としては，①表面粗さの変化，②ピッチの変化，③加工硬化及び／又は脱炭が挙げられるが，このうち①については，疲労強度に差異を生じるような表面粗さの違い [10] は生じないと考えられる．また，②については，累積ピッチ誤差の測定を行ったところ，熱処理後転造（SG）で−0.07%，転造後熱処理（SV）で−0.12%であった．ボルトのピッチをナットのピッチに対して僅かに縮めると，第 1 ねじ谷底の応力集中が緩和されることから [11]，本研究の場合には，SV ボルトの方がむしろ有利となっていることがわかる．

一方，③については，SG ボルトにおいて，図 10 に示すような加工硬化が測定されたが，強度区分 12.9 に限っていえば，その増加量は僅かであり，このことが図 9 の結果に直接影響を及ぼすとは考えにくい．

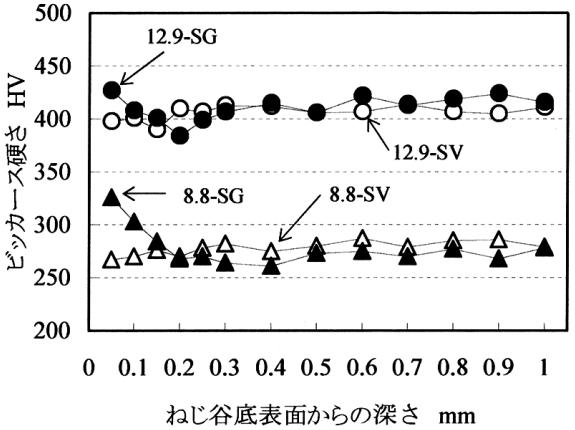


図 10.　ねじ谷底表面からの硬さ分布

5.　おわりに

本論文では，ねじの製造方法（製造順序）が疲労強度に及ぼす影響を調べるため，条件を厳密に管理した試験片による疲労試験を行い，さらに残留応力に基づく仮説の適用を行った結果，以下の結論を得た：

(1)　修正した仮説によって，ボルトの疲労強度の変化傾向をよく説明できる。

(2)　仮説によって推定される局所的な残留応力の値は，強度区分 8.8 で 1200N/mm², 強度区分 12.9 で 1600N/mm² と極めて高い値となった。

(3)　ねじ谷底に残留応力を模擬的に負荷するモデルを用いて，局所的な負荷変動を調べたところ，それぞれの実験結果に対して，平滑材の疲労強度とほぼ近い値となることが確認できた．

引用文献

1)　吉本勇，精密機械, **49**, 1983, 801.
2)　萩原正弥，中原兼文，吉本勇，日本機械学会論文集 C 編, **55**-518, 1989, 2605-2610.
3)　M. Hagiwara, N. Ohashi, I. Yoshimoto, Proc. of 9th Int'l. Conf. on Exp. Mech., **3**, 1990, 1255-1261.
4)　西原利夫，櫻井忠一，日本機械学会論文集, **5**-18, 1939, 93-97.
5)　賀勢晋司，川井謙一訳：高強度ねじ締結の体系的計算法（VDI 2230 Blatt 1），日本ねじ研究協会, 2006, 57-58.
6)　日本機械学会編：金属材料の疲労強度の設計資料 I，日本機械学会，1982，68-73.
7)　山本晃：ねじ締結の原理と設計，養賢堂，1995，149-167.
8)　奥林敬夫，萩原正弥ほか 2 名：機械学会論文集 C 編, **72**-718, 2006, 1982-1986.
9)　文献 7)に同じ，160.
10)　Buch, A.：Fatigue Strength Calculation, Trans Tech Publications, 1988, 53/94-96.
11)　丸山一男，日本機械学会論文集，**39**-324，1973, 2340-2349.

グロビンフォールドタンパク質における二次構造ブレイカとしての電荷反転対称性

今井　賢一郎　　美宅　成樹*

Secondary Structure Breaker and Charge Symmetry in Globin Fold Proteins

Kenichiro IMAI　and　Shigeki MITAKU*

Secondary structure breakers impose strong limitations on the global structure of a protein. Four kinds of secondary structure breakers (proline, glycine, small polar residues and amphiphilic residues) were revealed previously (Imai & Mitaku, 2005, 2007). In addition, the inverse charge symmetry, which drives the formation of hairpin structures, was studied in globin fold proteins, typical all-α type proteins. The inverse charge symmetries were positioned at about two thirds of loops region that do not contain the predicted breakers. Therefore, the charge symmetry is the most plausible mechanism for the fifth type of breaker. The distribution pattern of secondary structure breakers in the remote-homologous globin fold proteins showed that the same fold are realized breaking the secondary structures by various patterns of the breakers.

1. はじめに

タンパク質科学の大きな目標の一つは，タンパク質立体構造形成のプロセスを物理化学的に理解し，コンピュータ上（*in silico*）においてアミノ酸配列情報から立体構造を再現することである．実際にアミノ酸配列には，タンパク質の立体構造を形成するための情報が含まれているが，タンパク質の立体構造形成プロセスを簡単な物理化学的ルールによって理解できるかどうかは，まだはっきりしていない．もっとも手軽な問題としてタンパク質の二次構造の予測がこれまで精力的に行われてきたが，半世紀を経てその精度は80%を超えることはできていない[1]．アミノ酸配列情報のみからタンパク質の立体構造を予測することは非常に難しいのが現状なのである．

我々はアミノ酸配列に含まれるタンパク質の構造の特徴として，秩序構造である二次構造自体ではなく，無秩序構造である二次構造ブレイカに注目した．二次構造ブレイカとは，二次構造を壊し，ループ構造に変えるものであり，二次構造をつなぎ三次構造を形成するうえで重要な構造的特徴となっている．以前より，アミノ酸の出現傾向の解析から，二次構造（α-ヘリックス，βストランド）を壊す傾向の強い残基が知られている．[2),3),4),5)]

ただ，高精度の二次構造ブレイカ予測は行われておらず，我々は二次構造の種類によらず二次構造を壊す傾向の強い4つのタイプ（プロリン，グリシン，小さい極性残基,両親媒性残基)のアミノ酸残基クラスタに注目し，予測システムを開発した[6),7)]．これらの残基の周辺のアミノ酸配列の物性分布を解析することで，これらの残基が二次構造ブレイカとして働く条件を明確にすることができた．二次構造ブレイカ予測システム SOSUIbreaker では，予測した二次構造ブレイカの 93%がループ領域に位置しており，ループ領域の 80%をカバーしていた．しかし，残りの 20%のループ領域については，二次構造ブレイカを予測できておらず，4 つのタイプの二次構造ブレイカの他に新たな二次構造ブレイカのメカニズムが存在すると考えられる．

以前，我々は，グロビンフォールドタンパク質において，アミノ酸配列上の電荷の反転対称性（隣り合う正電荷クラスと負電荷クラスタ）とヘアピン構造の関係性を調べ，正電荷クラスタと負電荷クラスタによる静電的な引力がヘアピン構造形成因子であることを指摘した[8)]．ヘアピン構造をはじめとする構造の折れ曲がりの形成は，タンパク質の構造に強い制限をもたらすものであり，二次構造の規則性を壊し，これまで明らかにしたものとは異なる新しいタイプの二次構造ブレイカのメカニズムとなる可能性がある．本研究では，典型的な球状タンパク質であるグロビンフォールド（all-α型）に対する二次構造ブレイカ予測と電荷の反転対称性解析を行い，5 番

2007年03月14日　受理
*名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻

目の二次構造ブレイカとしての可能性を検討した．さらに，リモートホモログ（アミノ酸配列の相同性が低いにも関わらず，その立体構造がよく似ている）の関係にあるグロビンフォールドタンパク質において，電荷の反転対称性も含めて，5 つのタイプの二次構造ブレイカの出現傾向の比較を行った．二次構造ブレイカは，二次構造をつなぎ三次構造を形成するものとして重要な構造的特徴である．リモートホモログの関係にあるタンパク質間において，出現する二次構造ブレイカを比較することにより，タンパク質の立体構造形成メカニズムについて論議した．

2. 実験方法

2.1 データセット

本研究では，18 個のグロビンフォールドタンパク質をデータセットとして用いた．これらは，立体構造分類データベースである SCOP [9] おいてグロビンフォールドに分類されるもので，配列相同性が 30%以下のものである．

2.2 二次構造ブレイカ予測

二次構造ブレイカ予測は，大きく二つのステップに分けて行う．(1) 二次構造ブレイカ候補の列挙，(2) 二次構造ブレイカ周辺の配列環境による二次構造ブレイカの判別である．

2.2.1 二次構造ブレイカ候補の列挙

二次構造ブレイカ候補として注目するのは，二次構造の種類によらず二次構造を壊す傾向の強いプロリン，グリシン，側鎖の小さい極性残基，両親媒残基の 4 つのクラスタである．アミノ酸配列上におけるそれぞれの残基クラスタの位置は，プロリン，グリシン，側鎖の小さい極性残基のアミノ酸配列における位置と両親媒性指標(A index) [10] を用いて算出した [6]．プロリンに関しては，そのほとんどが二次構造ブレイカとなっており，判別の必要性がない．しかし，他のものについては，二次構造中にも存在するものもあり，二次構造ブレイカとなるかどうかの判別が必要である．

2.2.2 周辺の配列環境による二次構造ブレイカ判別

二次構造ブレイカの判別に用いるアミノ酸配列の物性パラメータは，二次構造ブレイカ候補周辺のアミノ酸配列の疎水性 $\langle \boldsymbol{H(j)} \rangle$，ヘリックス周期性スコア $\langle \boldsymbol{HPS(j)} \rangle$，トリプトファン・チロシンの両親媒性指標 [10]（両親媒性指標 A’ index) $\langle \boldsymbol{A'(j)} \rangle$，セリン・スレオニン密度 $\langle \boldsymbol{ST(j)} \rangle$，グリシン密度 $\langle \boldsymbol{G(j)} \rangle$ である．$\langle \boldsymbol{H(j)} \rangle$ は疎水性指標（KD 指標）[11] をもとに，$\langle \boldsymbol{A'(j)} \rangle$ は A’ index[10] をもとに，$\langle \boldsymbol{ST(j)} \rangle$，$\langle \boldsymbol{G(j)} \rangle$ は，それぞれの残基のアミノ酸配列における存在をもとに式(1)に従って j 番目の残基の周辺 7 残基の平均を求めたものである．また，ヘリックス周期性スコア $\langle \boldsymbol{HPS(j)} \rangle$ は，疎水性指標（KD 指標）[11] を用いた以下の式（2）で定義される．

$$\langle \boldsymbol{X(j)} \rangle = \left[\sum_{i=j-3}^{j+3} \boldsymbol{X(i)} \right] \Big/ 7 \tag{1}$$

$$\langle \boldsymbol{HPS(j)} \rangle = \max \left\{ \left| \boldsymbol{HP(j)} \right|, \left| \boldsymbol{HP(j-1)} \right| \right\} \tag{2}$$

$$\langle \boldsymbol{HP(j)} \rangle = \left[\begin{array}{c} \boldsymbol{H(j+5) - H(j+3) + H(j+1)} \\ \boldsymbol{- H(j) + H(j-2) - H(j-4)} \end{array} \right] \Big/ 5$$

二次構造ブレイカとなる残基クラスタとならない残基クラスタの間ではこれら 5 つのアミノ酸配列の物性パラメータに差がみられる．そこで，周辺のアミノ酸配列の物性の差から環境因子 $\Delta\langle \boldsymbol{H(l)} \rangle$，$\Delta\langle \boldsymbol{HPS(l)} \rangle$，$\Delta\langle \boldsymbol{A'(l)} \rangle$，$\Delta\langle \boldsymbol{ST(l)} \rangle$，$\Delta\langle \boldsymbol{G(l)} \rangle$ を定義し，二次構造ブレイカの判別解析を行い，判別式を得た [6),7)]．それぞれの判別に有効な環境因子に応じて，グリシンの判別には式（3）を，側鎖の小さい極性残基クラスタの判別には式（4）を，両親媒性残基クラスタの判別には式（5）を用いる． l は，残基クラスタの位置を表す．

$$\begin{aligned} \boldsymbol{Gscore(l)} = {} & \boldsymbol{2.01}\Delta\langle \boldsymbol{H(l)} \rangle + \boldsymbol{1.90}\Delta\langle \boldsymbol{HPS(l)} \rangle \\ & + \boldsymbol{5.30}\Delta\langle \boldsymbol{A'(l)} \rangle + \boldsymbol{32.90}\Delta\langle \boldsymbol{ST(l)} \rangle - \boldsymbol{0.68} \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{SPscore(l)} = {} & \boldsymbol{2.43}\Delta\langle \boldsymbol{H(l)} \rangle + \boldsymbol{1.31}\Delta\langle \boldsymbol{HPS(l)} \rangle \\ & + \boldsymbol{1.03}\Delta\langle \boldsymbol{A'(l)} \rangle + \boldsymbol{178.06}\Delta\langle \boldsymbol{G(l)} \rangle \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{Ascore(l)} = {} & \boldsymbol{3.15}\Delta\langle \boldsymbol{H(l)} \rangle + \boldsymbol{1.36}\Delta\langle \boldsymbol{HPS(l)} \rangle \\ & + \boldsymbol{2.40}\Delta\langle \boldsymbol{A'(l)} \rangle + \boldsymbol{42.48}\Delta\langle \boldsymbol{ST(l)} \rangle - \boldsymbol{1.71} \end{aligned} \tag{5}$$

予測された二次構造ブレイカは，予測した二次構造ブレイカの 93%がループ領域に位置しており，また，ループ領域の 80%をカバーしていた．Fig. 1 は，これらの予測精度を模式的に表したものである．

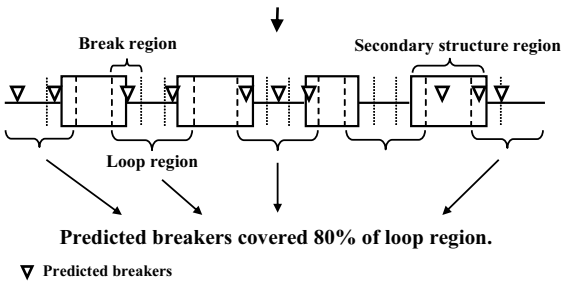


Fig. 1. The diagram illustrating the accuracy of prediction of secondary structure breakers.

2.3　電荷の反転対称性点の解析

符号の異なる電荷は互いに引き合う傾向があるため，アミノ酸配列上において隣り合う正電荷と負電荷クラスタは，ヘアピン構造などの構造の折れ曲がりの原因となる．さらに，構造の折れ曲がりは，タンパク質の構造形成に強い制限を与えるものであり，新しいタイプの二次構造ブレイカとなると考えられる．構造の折れ曲がりの原因となる正電荷と負電荷クラスタの境界は，アミノ酸配列におけるセグメントの電荷の性質の反転が見られるポイント（電荷の反転対称点）として表される．そこで，電荷の反転対称点の解析を行うため，電荷配列の 7 残基の移動平均である電荷密度 $\langle C(j)\rangle$ の計算を行った．

$$\langle C(j)\rangle = \left[\sum_{i=j-3}^{j+3} C(i)\right] \Big/ 7 \qquad (6)$$

$C(j)$ の値は，正荷電を持つリジン，アルギニン，ヒスチジン，を +1，負電荷を持つアスパラギン酸とグルタミン酸を−1 とし，それ以外の残基は 0 とした．アミノ酸配列上の位置 j における電荷の反転対称性の評価は，位置 j を中心に対称的な位置にある電荷値 $\langle C(j-k)\rangle$ と $\langle C(j+k)\rangle$ の差より求めた．もし，位置 j を中心に完全な電荷の反転対称性を示す場合は，$\langle C(j+k)\rangle$ と $\langle C(j-k)\rangle$ は，符号が異なるがその絶対値は同じ値を示す．このため，$\langle C(j+k)\rangle$ と $\langle C(j-k)\rangle$ との差を 2 で割った値 $D(j,k)$ は，完全な電荷の反転対称性を示す場合，$D(j,k)=\langle C(j+k)\rangle$，$D(j,k)=-\langle C(j-k)\rangle$ となる．
そこで，$S(j,m)$ を求め，電荷の対称性を評価した．

$$D(j,k)=\frac{1}{2}\left(\langle C(j+k)\rangle-\langle C(j-k)\rangle\right) \qquad (7)$$

$$S(j,m)=\frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{m}\left\{\begin{array}{l}\left(\langle C(j+k)\rangle-D(j,k)\right)^2 \\ \quad+\left(\langle C(j-k)\rangle+D(j,k)\right)^2\end{array}\right\} \qquad (8)$$

式中の $2m$ は，対称性を評価するセグメントの長さ（j 番目のアミノ酸を中心とした両脇 m 残基のセグメント）である．電荷の対称性は長いセグメントだけでなく，短いセグメントにも見られるため，評価するセグメントの長さ m を 5 から 15 残基まで変化させ，その最大値を Charge symmetry score（CS score）とした．電荷の反転対称点は，CS score の極小値として表される．

$$\langle CSscore(j)\rangle=\max\{S(j,m)\}_{m=5\sim15} \qquad (9)$$

3.　グロビンフォールドタンパク質における二次構造ブレイカと電荷の反転対称性

3.1　グロビンフォールドタンパク質の二次構造ブレイカ予測と電荷の反転対称性解析

我々は，プロリン，グリシン，側鎖の小さい極性残基，両親媒残基の 4 つのタイプの二次構造ブレイカ残基に注目し，二次構造ブレイカ予測システムを開発した．二次構造ブレイカ予測を豚回虫由来のヘモグロビンに対して行った結果が Fig. 3（a）である．図中の上にあるカラーバーは，図中の右にある立体構造に対応した 8 本のヘリックスを，A〜B は，ヘッリックスを結ぶループ領域を表している．図中のピークは，それぞれ，予測したプロリン，グリシン，側鎖の小さい極性残基，両親媒性残基のクラスタによる二次構造ブレイカの位置を示し，ピークの大きさは予測スコアを表している．予測された二次構

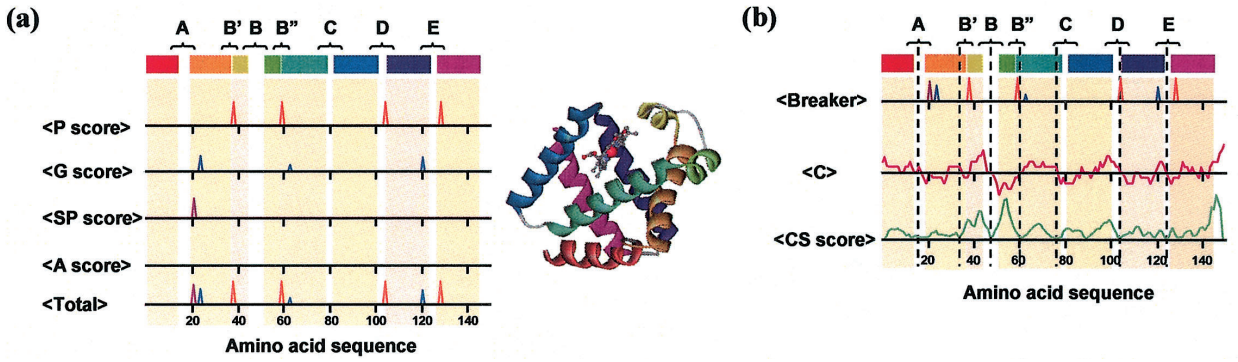


Fig. 2. Results of secondary structure breaker prediction and structure (a) and plots of the charge density and the CS score (b) for pig roundworm hemoglobin (PDB ID: 1ash).

造ブレイカは，二次構造の端付近に現れ，二次構造のブレイカとなっている．しかしながら，ループ領域 B，C は，予測された二次構造ブレイカが周辺に見られない．これらのループ領域には，4 つのタイプの二次構造ブレイカとは異なる二次構造ブレイカのメカニズムが存在すると考えられる．

新しい二次構造ブレイカのメカニズムとして,我々は,正電荷と負電荷クラスタによる構造の折れ曲がりに注目した．Fig.2 (b)は，豚回虫由来のヘモグロビンの電荷密度(CD)プロットと CS score である．グロビンフォールドタンパク質では，8 本のヘリックスがループ A～E で折れ曲がることで，球状の立体構造を形成している．CD プロットをみると，折れ曲がりの見られるループ A～E では，正電荷のピークと負電荷のピークが隣り合っており，電荷の反転対称性が見られる．これは，正電荷クラスタと負電荷クラスタの静電的な相互作用がヘアピン構造の原動力となっていることを示唆している．さらに，二次構造ブレイカ予測でとらえることのできないループ領域 B,C においても電荷の反転対称性が見られる．これは，電荷の反転対称性が新しい二次構造ブレイカとなる可能性を示すものである．そこで，グロビンフォールドタンパク質 18 個について，A～E のループ領域ごとに二次構造ブレイカでとらえられないループ領域と電荷の反転対称性の関係性について調べた．アミノ酸配列上における異符号の電荷クラスタによる電荷の反転対称性の特定には，我々の考案した CS score を用いた．Fig.2(b)では，CS score の極小値と電荷の反転対称点とが良く一致している．このように CS score では，電荷の反転対称性の中心点をその極小値としてとらえることができる． Fig.3 は，18 個のグロビンフォールドタンパク質の A～E のループ領域ごとに，二次構造ブレイカでとらえられないループとそのうち電荷の反転対称性を示すループ領域との数を比較したものである．A～E のループ領域それぞれにおいて，予測した二次構造ブレイカでとらえることのできないループ領域がいくつか見られるが，その多くに電荷の反転対称性が見られる．電荷の反転対称性は，これら二次構造ブレイカでとらえることの出来ないループ領域の 3 分の 2 をカバーしていた．これは，電荷の反転対称性が，有力な 5 番目の二次構造ブレイカのメカニズムであることを示している．

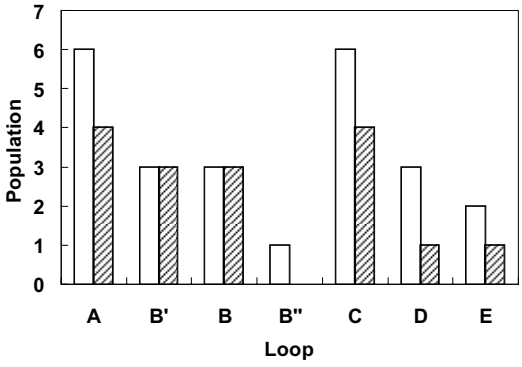


Fig. 3. The populations of loops are not covered by predicted breaker and loops are covered by inverse charge symmetry in these uncovered loops. Open and shade bar shows loops which are not covered by predicted breaker and loops are covered by inverse charge symmetry, respectively.

3.2 グロビンフォールドタンパク質間の二次構造ブレイカ予測と電荷の反転対称性比較

二次構造ブレイカは，二次構造を壊し，ループ構造に変えるといったタンパク質の重要な構造的特徴である．アミノ酸配列の相同性が低いにも関わらず，類似した構造を持つタンパク質間における二次構造ブレイカの比較は，タンパク質の立体構造形成メカニズムを理解するうえで重要な情報となる．

これまで，二次構造ブレイカのメカニズムとして，プロリン，グリシン，小さい極性残基，両親媒性残基の 4 つを見出すことができた．そして，今回，5 番目の二次構造ブレイカのメカニズムとして，電荷の反転対称性を見出した．そこで，4 つの二次構造ブレイカに電荷の反転対称性を加え，リモートホモログの関係にあるグロビンフォールドタンパク質において，二次構造ブレイカの出現傾向の比較を行った． Fig.4 は，A～E のループ領域ごとに二次構造ブレイカタイプの出現頻度調べたものである．それぞれの構造上対応するループ領域における各二次構造ブレイカタイプの出現頻度を見てみると，非常に類似した構造を取るタンパク質同士にも関わらず，全てのタンパク質に共通して出現する二次構造ブレイカタイプは存在せず，二次構造ブレイカタイプの出現パターンは全く統一されてはいない．これは，同じ構造パターンを持つタンパク質のループ形成が必ずしも同じメカニズムによってなされているわけではないことを示している．おそらく，タンパク質はいくつかの異なったメカニズムを使い分けてその構造を維持しているのだろう．このようなタンパク質の構造形成メカニズムの多様性がアミノ酸配列と構造との関係を複雑にしている一方で，タンパク質の長い進化の歴史におけるアミノ酸残基の置換に対してもその構造を維持することのできる要因でもあると考えられる．

4. おわりに

4 つの二次構造ブレイカのメカニズムに加え，新たに電荷の反転対称性という新しい二次構造ブレイカのメカニズムを見出すことができた．しかし，電荷の反転対称性は二次構造中にも見られる．二次構造中に現れる電荷の反転対称性は，N 端側に負電荷を持ち，C 端側に正電荷

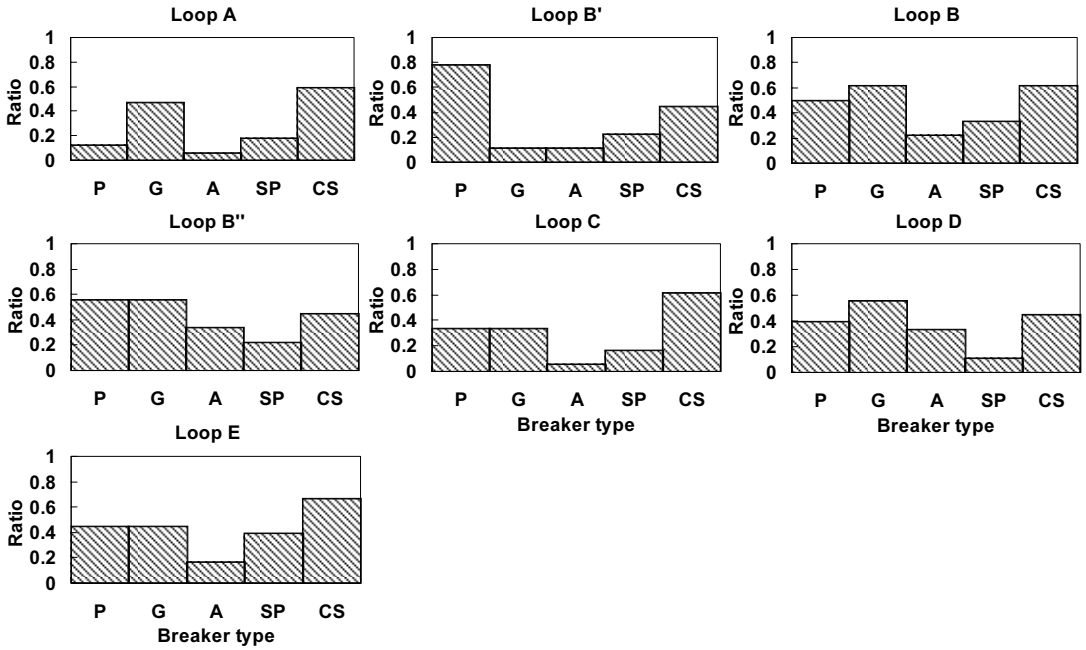


Fig. 4. The appearance ratio of four types of secondary structure breaker and inverse charge symmetry in each loop region. P, G, A, SP and CS show proline breaker, glycine breaker, amphiphilic residues breaker, small polar residues breaker and inverse charge symmetry, respectively.

を持つものが多い．これは，ヘリックス構造の持つ電気双極子と反対の電荷分布であり，ヘリックス構造を安定させるものであると考えられる．つまり，電荷分布の反転対称点は二次構造ブレイカ因子とも二次構造形成因子とも働くと考えられる．今後としては，反転対称性が二次構造ブレイカ因子として働く条件，二次構造形成因子となる条件を明確にし，これらを判別することが課題であると考えられる．

また，二次構造ブレイカ予測システム SOSUIbreaker は，以下のウェブサイトで利用できるので，今後の研究に役立てていただけたら幸いである．

http://bp.nuap.nagoya-u.ac.jp/sosui/sosuibreaker/sosuibreaker_submit.html

引用文献

1) B. Rost, *Methods. Biochem. Anal.* **44**, 2003, 559-87.
2) Levitt, M. *Biochemistry*. **17**, 1978, 4277-4285.
3) Chou, P.Y. and Fasman G.D. *Adv Enzymol.* **47**, 1978, 45-148.
4) Aurora, R and Rose, G.D. *Pro Sci*. **7**, 1998, 21-38.
5) Colloc'h, N and Cohen, F.E. *J Mol Biol*. **221**, 1991, 603-613.
6) Imai, K. and Mitaku, S. *BIOPHYSICS*, **1**, 2005, 55-65.
7) 今井賢一郎, 美宅成樹, 生物物理, **47**, 2007, 49-53.
8) Imai, K., Asakawa, N., Tsuji, T., Sonoyama, M. and Mitaku, S. *CBIJ*, **5**, 2006, 65-77
9) Murzin A. G., Brenner S. E., Hubbard T., Chothia C. *J. Mol. Biol*. **247**, 1995, 536-540.
10) Mitaku, S., Hirokawa, T., and Tsuji T. *Bioinformatics*. **18**, 2002, 608-616.
11) Kyte, J. and Doolittle, R.F. *J Mol Biol*. **157**, 1982, 105-132.

論 文 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
大 東 弘 二	豊田研究報告 **59** (2006) 1–7	P(VDF/TrfE) 単結晶状膜の異方性熱伝導
岡田　正, 前田　明	分光研究 **56** [2] (2007) (in press)	液化二酸化炭素を冷媒とした温度制御セルホルダー
岡　田　　正	生産と技術 **58** [4] (2006) 5–8	大阪大学を離れて考えること
岡　田　　正	豊田研究報告 **59** (2006) 9–18	ハイドレート・低温水溶液中のベンゼンと媒体との相互作用
T. Zhang, I.V. Rubtsov, H. Nakajima, S. Aono, K. Yoshihara	Biochem. **45** (2006) 9246–9253	Mutation effect on the dissociation and recombination dynamics of CO in transcriptional regulator CooA
吉原經太郎, 梶井克純	豊田研究報告 **59** (2006) 19–27	紫外光による空気から水の凝集: 新しい人工降雨雲核の可能性
K. Yoshihara	The Life and Scientific Legacy of George Porter, ed. D. Phillips and J. Barber, Imperial College Press, London, (2006) 567–583	Comments on in vitro models forp photosynthesis by G. Porter
吉 原 經 太 郎	光化学 **37** (2006) 91–92	思い出すこと, 今思うこと
T. Tani, K. Seki, K. Yoshihara, J. Hanna	Internatl. J. Photoenergy, 2006. (2006) 1–8	Thin organic layers for photograhy and electronic devices
K. Tanaka	J. Alloys Compd. Doi: 10.1016/j.jallcom. (2006) 160 (in press)	Hydride stability and hydrogen desorption characteristics in melt-spun and nanocrystallized Mg-Ni-La alloy
若　林　　肇	豊田研究報告 **59** (2006) 37–43	R_2O・ZnO・$2P_2O_5$ ガラス (R: Na, K, Ag) の耐水性に及ぼす B_2O_3 の添加効果
U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi	Phys. Rev. **B 74** (2006) 235119	Mediated resonance effect of the vanadium 3d states on phase stability in the Al_8V_5 γ-brass studied by first-principles FLAPW and LMTO-ASA electronic strucuture calculations
H. Hazama, U. Mizutani, R. Asahi	Phys. Rev. **B 73** (2006) 115108	First-principles calculations of Ag-Sb nanodot formation in thermoelectric $AgPb_mSbTe_{2+m}$ (m＝6, 14, 30)
T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi, U. Mizutani	Phys. Rev. **B 74** (2006) 054206	Extremely small thermal conductivitiy of the Al-based Mackay-type 1/1-cubic approximants
Y. Nishino, S. Deguchi, U. Mizutani	Phys. Rev. **B 74** (2006) 115115	Thermal and transport properties of the Heusler-type $Fe_2VAl_{1-x}Ge_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$) alloys: Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity and Seebeck coefficient
M. Hasegawa, T. Takeuchi, K. Soda, H. Sato, U. Mizutani	Mat. Sci. Forum **539–543** (2007) 2048–2053	Electronic structure and phase stability of glassy alloys
水 谷 宇 一 郎	まてりあ **45** [8] (2006) 605–610	Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造金属間化合物の相安定化機構 (I)
水 谷 宇 一 郎	まてりあ **45** [9] (2006) 677–682	Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造金属間化合物の相安定化機構 (II)
水 谷 宇 一 郎	まてりあ **45** [10] (2006) 745–750	Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造金属間化合物の相安定化機構 (III)

論 文 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
水谷宇一郎	まてりあ **45** [11] (2006) 803–812	Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造金属間化合物の相安定化機構 (IV)
水谷宇一郎	まてりあ **46** [1] (2007) 15–20	Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造金属間化合物の相安定化機構 (V)
水谷宇一郎	まてりあ **46** [2] (2007) 77–82	Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造金属間化合物の相安定化機構 (VI)
T. Yamaguchi, H. Ikuta, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka, U. Mizutani	International Symposium on Superconductivity (ISS-2006, Nagoya, Japan)	Development of a magnetron sputtering apparatus equipped with superconducting bulk magnets for the preparation of optical multilayer films
Y. Watanabe, H. Yamaguchi, M. Hashinokuchi, K. Sawabe, S. Maruyama, Y. Matsumoto, K. Shobatake	Eur. Phys. J.D **38** (2006) 103–111	Energy transfer in hyperthermal Xe-graphite surface scattering
Y. Ma, T. Matsushima, K. Shobatake, A. Kokalj	J. Chem. Phys. **124** (2006) 144711-1–11	Spatial distributions of desorbing products in steady-state NO and N_2O reductions on Pd(110)
Y. Misaka, K. Yamanaka, K. Takeuchi, K. Sawabe, K. Shobatake	Chemosphere **64** (2006) 619–627	Removal of PCDDs/DFs and dl-PCBs in MWI fly ash by heating under vacuum
Y. Misaka, T. Abe, K. Takeuchi, K. Ohba, K. Sawabe, K. Shobatake	Chemosphere **65** (2006) 419–426	Dechlorination/hydrogenation and destruction reactions of PCDDs in OCDD-added fly ash heated under vacuum
T. Matsushima, O. Nakagoe, K. Shobatake, A. Kokalj	J. Chem. Phys. **125** (2006) 133402-1–10	The collimation angle shift of desorbing product N_2 in a steady-state N_2O+CO reaction on Rh(110)
正　畠　宏　祐	豊田研究報告 **59** (2006) 57–65	Eley–Rideal 機構によって進む触媒反応生成物は観測できるか
M. Sakaue, K. Cho	半導体国際会議録 (2007) (印刷中)	Pump-probe spectroscopy of CuCl exciton-biexciton system in a slab
K. Cho	半導体国際会議 (2007) (印刷中)	Is the definition of left-handed materials (epsilon＜0, mu＜0) valid?
A. L. Ivanov, N. I. Nikolaev, K. Cho	IEE Proc. Optoelectronics **153** (2006) 326–329	SAW-driven optical microcavities for device applications
K. Konishi, T. Ohta, K. Oinuma, Y. Hashimoto, T. Kitagawa, M. Kobayashi	Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **103** (2006) 564–568	Discovery of a reaction intermediate of aliphatic aldoxime dehydratase involving heme as an active center
T. Matsumoto, H. Furutachi, M. Kobino, M. Tomii, S. Nagatomo, T. Tosha, T. Osako, S. Fujinami, S. Itoh, T. Kitagawa, M. Suzuki	J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 3874–3875	Intramolecular arene hydroxylation versus intermolecular olefin epoxidation by (μ-η^2: η^2-Peroxo) dicopper (II) Complex supported by dinucleating ligand

論 文 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
J. M. Stevens, T. Uchida, O. Daltrop, T. Kitagawa, S. J. Ferguson	J. Biol. Chem. **281** (2006) 6144–6151	Dynamic ligation properties of the *Escherichia coli* heme chaperone ccme to non-covalently bound heme
S. Neya, K. Imai, Y. Hiramatsu, T. Kitagawa, T. Hoshino, M. Hata, N. Funasaki	Inorg. Chem. **45** (2006) 4238–4242	Significance of the molecular shape of iron corrphycene in a protein pocket
J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, T. Tosha, H. Ohtsu, O. Ikeda, A. Suzuki, M. Nomura, T. Uruga, H. Tanida, T. Kawai, K. Tanaka, T. Kitagawa, M. Suzuki	Inorg. Chem. **45** (2006) 2873–2885	Sequential reaction intermediates in aliphatic C-H bond functionalization initiated by a bis (μ-oxo) dinickel (III) Complex
H. Fujii, T. Kurahashi, T. Tosha, T. Yoshimura, T. Kitagawa	J. Inorg. Biochem **100** (2006) 533–541	^{17}O NMR study of 0xo metalloporphyrin complexes: correlation with electronic structure of M＝O Moiety
Y. Suh, M. S. Seo, K. M. Kim, Y. S. Kim, H. G. Jang, T. Tosha, T. Kitagawa, J. Kim, W. Nam	J. Inorg. Biochem. **100** (2006) 627–633	Nonheme iron (II) complexes of macrocyclic ligands in the generation of oxoiron (IV) complexes and the catalytic epoxidation of olefins
P. M. Kozlowski, J. Kutta, T. Ohta, T. Kitagawa	J. Inorg. Biochem. **100** (2006) 744–750	Resonance raman enhancement of Fe^{IV}＝O stretch in high-valent iron porphyrins: an insight from TD-DFT calculations
T. Tosha, N. Kagawa, T. Ohta, S. Yoshioka, M. R. Waterman, T. Kitagawa	Biochemistry **45** (2006) 5631–5640	Raman evidence for specific substrate-induced structural changes in the heme pocket of human cytochrome p 450 aromatase during the three consecutive oxygen activation steps
K. Kobayashi, B. Pal, S. Yoshioka, Y. Kato, Y. Asano, T. Kitagawa, S. Aono	J. Inorg. Biochem. **100** (2006) 1069–1074	Spectroscopic and substrate binding properties of heme-containing aldoxime dehydratases, OxdB and OxdRe
Y. Mukaiyama, T. Uchida, E. Sato, A. Sasaki, Y. Sato, J. Igarashi, H. Kurokawa, I. Sagami, T. Kitagawa, T. Shimizu	FEBS J. **273** (2006) 2528–2539	Spectroscopic and DNA-binding characterization of the isolated heme-bound basic helix-loop-helix-PAS-A domain of neuronal PAS protein 2 (NPAS2), a transcription activator protein associated with circadian rhythms
H. Yoshimura, S. Yoshioka, K. Kobayashi, T. Ohta, T. Uchida, M. Kubo, T. Kitagawa, S. Aono	Biochemistry **45** (2006) 8301–8307	Specific hydrogen-bonding networks responsible for selective O_2 sensing of the oxygen sensor protein HemAT from *bacillus subtilis*
J. Li, T. Uchida, T. Todo, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **281** (2006) 25551–25559	Similarities and differences between cyclobutane pyrimidine dimer (CPD) photolyase and (6-4) photolyase as revealed by resonance raman spectroscopy: electron transfer from the FAD cofactor to UV-damaged DNA

論 文 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
M. Kubo, S. Inagaki, S. Yoshioka, T. Uchida, Y. Mizutani, S. Aono, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **281** (2006) 11271–11278	Evidence for displacement of the C-helix by CO ligation and DNA binding to CooA revealed by UV resonance Raman spectroscopy
T. Tosha, T. Uchida, A. R. Brash, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **281** (2006) 12610–12617	On the relationship of coral allene oxide synthase to catalase: A single active site mutation that induces catalase activity in coral allene oxide synthase
Y. Gao, S. F. El-Mashtoly, B. Pal, T. Hayashi, K. Harada, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **281** (2006) 24637–24646	Pathway of information transmission from heme to protein upon ligand binding/dissociation in myoglobin revealed by UV resonance Raman spectroscopy
J. Li, T. Uchida, T. Ohta, T. Todo, T. Kitagawa	J. Phys. Chem. **B 110** (2006) 16724–16732	Characteristic structure and environment in FAD cofactor of (6–4) photolyase along function revealed by resonance Raman spectroscopy
Y. Gao, M. Koyama, S. F. El–Mashtoly, T. Hayashi, K. Harada, Y. Mizutani, T. Kitagawa	Chem. Phys. Lett. **429** (2006) 239–243	Time–resolved Raman evidence for energy funneling through propionate side chains in heme cooling upon photolysis of carbonmonoxy myoglobin
Y. Nagano, J. –G. Liu, Y. Naruta, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, T. Kitagawa	J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 14560–14570	Characterization of the phenoxyl radical in model complexes for the Cu_B site of cytochrome *c* oxidase: steady-state and transient absorption measurements, UV resonance Raman spectroscopy, ESR spectroscopy, and DFT calculations for MII-BIAIP
M. Lu, H. Hiramatsu, Y. Goto, T. Kitagawa	J. Mol. Biol. **362** (2006) 355–364	Structure of interacting segments in the growing amyloid fibril of β_2-microglobulin probed with IR spectroscopy
H. Oda, K. Inoue, N. Ikeda, Y. Sugimoto, K. Asakawa	Optics Express **14** (2006) 6659–6667	Observation of Raman scattering in GaAs photonic-crystal slab waveguides
K. Asakawa, Y. Sugimoto, Y. Watanabe, A. Mizutani, O. Ozaki, Y. Kitagawa, Y. Tanaka, H. Ishikawa, N. Ikeda, K. Amazu, X. Wang, A. Watanabe, S. Nakamura, S. Oukouchi, K. Inoue, M. Kristensen, O. Sigmund, P. I. Borel, R. Baetys	New Journal of Physics. **8** (2006) 208–244	Photonic crystal and quantum dot technologies for all-optical switch and logic device
H. Matsuki, K. Inoue, E. Hanamura	Phys. Rev. **B 75** [2] (2007) 024102: 1–4	Multiple coherent anti-Stokes Raman scattering due to phonon grating in $KNbO_3$ induced by crossed beams of two-color femtosecond pulses
N. Ikeda, Y. Sugimoto, Y. Tanaka, K. Inoue, H. Oda, Y. Watanabe, K. Asakawa	Semiconductor Science and Technology **22** (2007) 149–157	Studies on key nano-fabrication processes for GaAs-based air-bridge-type two-dimensional photonic-crystal slab waveguides
S. Sasaki, A. Nakayama, Y. Sassaki, T. Mizusaki	AIP Conference Proceedings (LT-24) **850** (2006) 303	Sound velocity measurements of nuclear-ordered solid ^{3}He in the low field phase

論 文 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
T. Tanaka, H. Ito, Y. Sasaki, T. Mizusaki	AIP Conference Proceedings (LT-24) **850** (2006) 305	Nucleation and growth of stable phase during the magnetic field induced phase transition between U2D2 ^{3}He and CNAF ^{3}He
M. Yamashita, K. Izumina, A. Matsubara, Y. Sasaki, O. Ishikawa, T. Takagi, M. Kubota, T. Mizusaki	AIP Conference Proceedings (LT-24) **850** (2006) 185	Rotating superfluid ^{3}He-A in parallel-plate geometry
S. Sasaki, A. Nakayama, Y. Sasaki, T. Mizusaki	J. Mag. Mag. Mat. **310** (2007) 1587	Sound velocity measurements of nuclear-spin ordered bcc solid ^{3}He
T. Tanaka, M. Yatsuya, Y. Sasaki T. Mizusaki	J. Mag. Mag. Mat. **310** (2007) 1615	Nucleation and growth during the first order phase transition between U2D2 and CNAF ^{3}He
O. Yilmaz, M. Miyagi, Y. Matsuura	Appl. Opt. **45** [27] (2006) 7174–7178	Bundled hollow optical fibers for transmission of high-peak-power Q-switched Nd:YAG laser pulses
Y. Matsuura, A. Tshuchiuchi, H. Noguchi, M. Miyagi	Appl. Opt. **46** [8] (2007) 1279–1282	Hollow fiber optics with improved durability for high-peak-power pulses of Q-switched Nd:YAG lasers
N. Sata, K. Ikeda, F. Iguchi, H. Yugami	Solid State Ionics (in press)	Synthesis of $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ mixed ion conducting superlattices by PLD
D. Hondo, T. Tsurui, N. Kuwata, N. Sata, F. Iguchi, H. Yugami	Solid State Ionics (in press)	Study of proton-conducting oxides by artificial modulation of dopant distribution
N. Kuwata, N. Sata, S. Saito, T. Tsurui, H. Yugami	Solid State Ionics. **177** (2006) 2347–2351	Structural and electrical properties of $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_3/SrTiO_3$ superlattices
稲　邑　哲　也	日本機械学会誌 **109** [1051] (2006) 300–301	模倣するロボットの知能
水野幸治, 岩田和也, 波切達也, 田中信彦	自動車技術会論文集 **37** [6] (2006) 199–204	CRS の拘束方法による人体モデルと衝突ダミーの衝撃応答の比較
K. Mizuno, K. Iwata, T. Namikiri, N. Tanaka	International Journal of Crashworthiness	Comparison of human FE model and crash dummy response in various child restraint systems
A. Okada, M. Yoshimura, K. Ueda	Surface Science **601** (2007) 1333–1338	Oxyden-induced surface structure of Mo(110) studied by scanning tunneling microscopy
Y. Ohira, M. Yoshimura, K. Ueda	Jpn. Appl. Phys. **46** (2007) 1630	Pd-induced Surface Reconstructions of Si(110) studied by STM and LEED
N. Kojima, T. Shirao	Neurosci. Res. (2007) doi:10.1016/j.neures. 3	Synaptic dysfunction and disruption of postsynaptic drebrin-actin complex: A study of neurological disorders accompanied by cognitive deficits
児　島　伸　彦	The Kitakanto Medical Journal **57** (2007) 61–62	Fyn 遺伝子改変マウスにおける行動表現型とその分子機構
児島伸彦, 白尾智明	Clinical Neuroscience **24** (2006) 1392–1393	神経疾患とドレブリン

論 文 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
T. Ohashi, M. Masuda, T. Matsumoto, M. Sato	Clinical Hemorheology and Microcirculation (in press)	Nonuniform strain of substrate induces local development of stress fibers in endothelial cells under uniaxial cyclic stretching
Y. Fan, Y. Suzuki, N. Kasagi	J. Micromech. Microeng. **16** (2006) S211–S219	Development of large-entrainment-ratio supersonic ejector for micro butane combustor
T. Okamasa, G.-G. Lee, Y. Suzuki, N. Kasagi, S. Matsuda	J. Micromech. Microeng. **16** (2006) S198–205	Micro catalytic combustor using high-precision ceramic tape casting
Y. Suzuki, Y.-C. Tai	J. Microelectromech. Syst. **15** (2006) 1364–1370	Micromachined high-aspect-ratio parylene spring and its application to low-frequency accelerometers
K. Inoue, K. Kataoka, T. Itoh, T. Suga	Proceedings, the 23rd International Conference on Electrical Contacts (6–9 June, 2006, Sendai) 396–400	Soft materials used for low contact force probing
K. Kataoka, T. Itoh, T. Suga	Proceedings of the 52nd IEEE Holm Conference on Electrical Contacts (25–27 September, Montreal) 21–25	Mechanism of ultra low force probing on Al electrodes
井上和博, 片岡憲一, 伊藤寿浩, 須賀唯知	第 21 回エレクトロニクス実装学会講演大会後援論文集（平成 19 年 3 月 14 日〜16 日, 東京) 237–238	低接触力 LSI 検査プロービングのための Sn 系材料を用いたフリッティングコンタクト
中山　淳, 長谷和徳, 大日方五郎, 尾原光裕	日本機械学会論文集 C 編 **72**［719］(2006) 2193–2199	環境情報を用いる歩行シミュレータに関する研究
K. Hase, N. Adachi, G. Obinata, G. M. Eom, C. S. Kim, S. J. Kong	Key Engineering Materials **321–323** (2006) 1066–1069	Model-based approach for quantitative evaluation of spasticity
J. H. Jun, S. J. Kong, C. S. Kim, G. M. Eom, S. H. Lee, K. Hase	Key Engineering Materials **321–323** (2006) 1008–1011	Assessment of muscle spasticity by a simple pendulum test and modeling
内藤　尚, 長谷和徳, 井上剛伸, 大道佳昇, 相川孝訓, 山﨑伸也, 諏訪　基, 大日方五郎	バイオメカニズム **18** (2006) 113–125	神経・筋骨格系を有する人体モデルを用いた股義足開発支援シミュレータの開発
三浦弘樹, 佐々木誠, 大日方五郎, 巖見武裕, 長谷和徳	バイオメカニズム **18** (2006) 89–100	車いす最適設計のための 3 次元上肢運動解析
長谷和徳, 小林慎哉, 加納豊広, 石田浩司, 堀田典生, 大日方五郎	バイオメカニズム **18** (2006) 57–68	運動器系・循環器系の統合的数理モデルの構築
大日方五郎, 梶原康宏, 柴田直生, 長谷和徳	バイオメカニズム **18** (2006) 13–22	前庭動眼反射機能に及ぼすワークロードの影響評価
長谷和徳, 中山　淳, 神谷陽介, 大日方五郎	日本機械学会論文集 C 編 **72**［723］(2006) 3593–3600	ヒトの静止立位姿勢から定常歩行運動に至る遷移過程の運動シミュレーション

論 文 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Shimoda, O. Zhou, M. Shiraishi, H. Okamoto	J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 043709	Gigantic optical stark effect and ultrafast relaxation of excitons in single-walled carbon nanotubes
H. Yamamura, T. Iwata, M. Kawai, A. Sato	Eur. J. Mass Spectrom. **12** (2006) 37–42	Electrospray ionization tandem mass spectrometry determined regioisomeric structures of disubstituted *β*-cyclodextrin derivative
M. V. Rekharsky, H. Yamamura, C. Inoue, M. Kawai, I. Osaka, R. Arakawa, K. Shiba, K.A. Sato, Y. Ho Ko, N. Selvapalam, K. Kim, Y. Inoue	J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 14871–14880	Chiral recognition in cucurbituril cavities
H. Yamamura, H. Tashiro, J. Kawasaki, K. Kawamura, M. Kawai	Tetrahedron **63** (2007) 2064–2069	Polysulfonylated cyclodextrins. Part 13. Chemistry of cyclomaltoheptaose tetrasulfonates providing a complete 6-*O*-sulfonylated cyclomaltoheptaoses library
奥林敬未, 萩原正弥, 浜田政彦, 弘岡義男	日本機械学会論文集 C 編 **72** [718] (2006) 1982–1986	ボルトの引張特性に及ぼす遊びねじ部の影響
M. Hagiwara	The Proc. of the 11th Annual International Conference on Industrial Engineering Theory Applications and Practice (2006) 169–174 ISBN: 0-9654506-2-7	Maintainablilty evaluation for manufacturing equipment: A proposal for the evaluation program
萩原正弥, 古川朗洋	日本ねじ研究協会誌 **38** [2] (2007) 37–42	ねじの有効断面積について
萩原正弥	日本設備管理学会誌 **18** [4] (2007) 142–147	作業者の項目別満足度に基づく設備保全体制の評価
今井賢一郎, 美宅成樹	生物物理 **47** (2007) 49–53	古くて新しい問題：タンパク質二次構造ブレイカー

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
大東弘二, 杉山　純	第 55 回高分子学会年次大会	P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の異方性熱伝導率	2006-5
大東弘二, 杉山　純	第 55 回高分子討論会会	P(VDF/TrFE) 単結晶状膜の比熱,熱伝導率および熱拡散係数	2006-9
岡田　正, 加藤雄一, 須藤栄一, 山中健一, 広瀬美治	溶液化学シンポジウム	Xe-Benzene ハイドレートのラマン分光・蛍光分光	2006-11
吉原經太郎, 梶井克純	光化学討論会	紫外光照射による空気からの水滴生成	2006-9
K. Yoshihara	8th CRSI National Meeting IIT Bombay Distinguished Lecture	Laser-induced mist and particle formation from ambient air: A possible new Cloud sending method	2006-2
三輪朋宏, 森下桂司, 佐々木勝寛, 黒田光太郎, 田中一英	日本金属学会春期大会 (千葉)	水素吸蔵 MgNi, MgNiLa 系ナノ構造合金の TEM 観察	2007-3
K. Tanaka	International Symposium on Metal-Hydrogen System (MH 2006)	Hydrogen desorbing properties of nano-crystalline Mg-Based alloys studied by PCT and TDS measurements	2006-10
田　中　一　英	日本金属学会秋期大会 (新潟)	ナノ構造 Mg 合金の水素熱放出スペクトル (TDS) の解析	2006-9
U. Mizutani	First European school on Complex Metallic Alloys (Ljubljana, Slovenia)	Electron transport properties of complex metallic alloys	2006-5
水 谷 宇 一 郎	豊田理化学研究所第 2 回研究報告会	第一原理バンド計算法を用いた Al_8V_5 ガンマ相合金の相安定化機構に関する電子論的研究	2006-6
U. Mizutani	Department of Materials, Oxford University	Phase stability of structurally complex gamma-brasses and approximants studied by the first-principles FLAPW band calculations	2006-8
則竹達夫, 青木正和, 砥綿真一, 水谷宇一郎	日本金属学会	ガンマ相 Ag_4Li_9 の X 線結晶構造解析	2006-9
U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi	TMS 2007, Spring Meeting, Orlando, Florida, U.S.A.	Test of Universality of the Hume-Rothery electron concentration rule by performing the first-principles FLAPW and LMTO-ASA band calculations for different gamma-brasses	2007-2
水谷宇一郎, 佐藤洋一, 旭　良司, 竹内恒博	日本金属学会	Ag_5Li_8 ガンマ相合金における Hume-Rothery 電子濃度則とその相安定化機構	2007-3
水谷宇一郎, 竹内恒博, 大橋　諭, 蔡　安邦	日本金属学会	Al_8V_5 ガンマ相合金の単相化とその相の安定化機構	2007-3
張　　紀 久 夫	豊田工大・先端フォトンテクノロジ研究センター・第 7 回シンポジウム	先端光科学の基礎物理的側面	2006-3
K. Cho, H. Ajiki, M. Combescot, O. B. -Matibet	日本物理学会 (松山)	非線形光学感受率の相殺問題: 新手法による一般的処方	2006-3
M. Sakaue, K. Cho	半導体国際会議 (ウィーン)	Pump-probe spectroscopy of CuCl exciton-biexciton system in a slab	2006-7

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
K. Cho	半導体国際会議 (ウィーン)	Is the definition of left-handed materials (epsilon＜0, mu＜0) valid?	2006-7
K. Cho	Scuola Normale Superiore, Pisa, Seminar	Model-independent derivation of Macroscopic Maxwell equations: Beyond “epsilon, mu” description	2006-12
K. Cho	Dortmund Univ., Seminar	Model-independent derivation of Macroscopic Maxwell equations: Beyond “epsilon, mu” description	2006-12
K. Cho	Ulm Univ., Seminar	Model-independent derivation of Macroscopic Maxwell equations: Beyond “epsilon, mu” description	2006-12
張　紀久夫	理研シンポジウム「電磁メタマテリアル」	巨視的マクスウェル方程式と微視的応答理論のつじつま: E, D, B, H 記述法の欠陥と左手系定義の問題点	2006-10
T. Kitagawa	Satellite Symp Of XIIth Intl. Congr. Quan. Chem., “Material Oriented Quantum Chemistry”	Structure of the Fe_{a3}-Cu_B binuclear center of the high oxidation state (Fe^V Level) intermediate of cytochrome *c*Oxidase revealed by time-resolved resonance Raman spectroscopy	2006-5
T. Kitagawa	Intl. Conf. Porphyrin and Phtalocyanine, Rome (Italy)	‘Biochemistry and molecular biology of sensor enzymes and proteins’, Inst. multidisciplinary res. for advanced materials	2006-7
北　川　禎　三	第 22 回化学反応討論会	NO センサー蛋白, グアニレートシクラーゼが CO に鋭敏になるときの構造化学	2006-6
T. Kitagawa	Intl. Symp. on ‘Biochemistry and Molecular Biology of Sensor Enzymes and Proteins,’ Inst. Multidisciplinary Res. For Advanced Materials	Information transduction mechanisms from heme to protein in myoglobin and gas sensor proteins	2006-6
T. Kitagawa	IUPAC Conference, Kyoto (Japan)	Reaction mechanism of gas sensor heme proteins revealed by UV and visible resonance Raman spectroscopy	2006-7
T. Kitagawa	Intl. Conf. Porphyrin and Phtalocyanine	Signal transfer mechanisms from heme to protein in myoglobin	2006-7
T. Kitagawa	Intl. Conf. Raman Sectrosc. Yokohama (Japan)	Resonance raman investigation of intramolecular sinaling mechanism of gas sensor proteins	2006-8
北　川　禎　三	さきがけ研究 (光と制御)	蛋白質の速い構造変化と情報伝達におけるその役割: 時間分解及び紫外共鳴ラマン分光法による研究	2006-9
T. Kitagawa	3rd AsBIC, Nanjin (China)	Structure of heme in high activity CO adduct of soluble guanylate cyclase revealed by resonance Raman spectroscopy	2006-10
T. Kitagawa	EastAsianBiophyscis Congress, Naha Conv. Center (Japan)	Resonance Raman study on structural mechanism of the conversion from an NO sensor to CO sensor in soluble guanylate cyclase	2006-11
小田久哉, 井上久遠, 池田直樹, 杉本喜正, 浅川　潔	応用物理学会秋季学術講演会	GaAs フォトニック結晶スラブ導波路によるラマン散乱の観測	2006-8

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
加藤　隼, 井上久遠, 花村榮一	日本物理学会春季年会	TiO_2 における多段 Coherent Anti-Stokes Raman Scattering I. Raman-Nath 的信号の観測	2007-3
加藤　隼, 井上久遠, 花村榮一	日本物理学会春季年会	TiO_2 における多段 Coherent Anti-Stokes Raman Scattering II. Raman-Nath 的信号の起源	2007-3
小田久哉, 井上久遠, 田中　有, 池田直樹, 杉本喜正, 石川　浩, 北川嘉則, 尾崎信彦, 浅川　潔	応用物理学会関係連合講演会	AlGaAs フォトニック結晶スラブ線欠陥導波路による自己位相変調の観測	2007-3
S. Sasaki, A. Nakayama, T. Yasui, Y. Sasaki, T. Mizusaki	特定領域研究スーパークリーン物質で実現する新しい量子相の物理 A01&A05 研究項目合同ワークショップ (那須)	Ultrasound study of nuclear ordered solid helium 3	2006-7
T. Tanaka, M. Yatsuya, Y. Sasaki, T. Mizusaki	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2006	Magnetic Domain Structure of U2D2 3He studied by 3D-ULTMRI	2006-8
T. Tanaka, Y. Sasaki, T. Mizusaki	International Conference on Magnetism 2006	Studying Magnetic Domain Structure of U2D2 Solid Helium Three by ULT-MRI	2006-8
國松貴之, 泉名　健, 佐藤年裕, 山下　穣, 松原　明, 佐々木豊, 石川修六, 久保田実, 水崎隆雄, Y. Bunkov	日本物理学会 2006 年秋季大会	エアロジェル中の回転超流動ヘリウム 3 における HPD 測定	2006-9
田中孝佳, 八谷全典, 佐々木豊, 水崎隆雄	日本物理学会 2006 年秋季大会	固体 3He の U2D2 相と高磁場相間の一次相転移のダイナミクス	2006-9
T. Tanaka, M. Yatsuya, Y. Sasaki, T. Mizusaki	特定領域研究スーパークリーン物質で実現する新しい量子相の物理　平成 18 年度研究成果発表会	Field induced first order phase transition near absolute zero between nuclear antiferromagnetic phases of solid 3He	2006-12
小川俊彦, 陳　夢元, 上野智弘, 福田耕治, 佐々木豊, 水崎隆雄, 松原　明	日本物理学会 2007 年春季大会	MRI 顕微鏡による直径 200 μm 円筒中の 3He, 4He 混合液体の相分離面の画像化	2007-3
田中孝佳, 八谷全典, 佐々木豊, 水崎隆雄	日本物理学会 2007 年春季大会	固体 3He の U2D2 相と CNAF 相間の一次相転移における核生成過程	2007-3
水崎隆雄, 上野智弘	第 23 回宇宙利用シンポジウム	3He-4He 混合液体相分離界面の精密観測のための MRI 顕微鏡の開発	2007-1
杉山和裕, 葉明朗, 藤本好邦, 藤田敏之, 光藤誠太郎, 松原　明, 水崎隆雄, 福田耕治, S. Lee	日本物理学会 2007 年春季大会	P-doped Si の高周波 ESR	2007-3
M. Jeong, M. Song, S. Lee, T. Ueno, M. Y. Chen, T. Mizusaki, Y. Sasaki, A. Matsubara, K. Fukuda, M. Chiba	APS March Meeting	Schottky anomaly observed in NMR of metallic Si:P	2007-3

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
T. Mizusaki, R. Nomura, M. Hiroi	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2006	Growth rate of frost heave in helium and mass transport of solid ^{4}He	2006-8
T. Ueno, M. Y. Chen, K. Fukuda, Y. Sasaki, A. Matsubara, T. Mizusaki	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2006-Informal Meeting Section	Development of MRI microscope and visualization of phase-separated He3-He4 mixitures	2006-8
T. Kunimatsu, K. Izumina, T. Sato, M. Yamashita, A. Matsubara, Y. Sasaki, O. Ishikawa, M. Kubota, T. Mizusaki, Yu. M. Bunkov	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2006	Textures of superfluid ^{3}He A- and B-like phases in aerogel under rotation	2006-8
S. Matsuki, T. Mizusaki et al.	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2006-Informal Meeting Section	A rydberg-atom single-photon for dar-matter-axions: Setup of new machine with higher sensitivity	2006-8
S. Sasaki, A.Nakayama, T. Yasui, Y. Sasaki, T. Mizusaki	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2006	Anomaly in the field dependence of sound velocities in the high field phase of nuclear-ordered solid ^{3}He	2006-8
T. Mizusaki, S. Lee	Japan-Frence Joint Research Project (JSPS)	NMR and ESR studies on P-doped Si at very low temperatures and high magnetic Fields	2007-1
A. Matsubara, K. Izumina, T. Kunimatsu, T. Sato, Y. Sasaki, M. Kubota, O. Ishikawa, T. Mizusaki, Yu. M. Bunkov	Japan-Frence Joint Research Project (JSPS)	NMR study of superfuid ^3 He in anis-otropic aerogel	2007-1
T. Mizusaki, R. Nomura, M. Hiroi	Japan-Korea Joint Research Project (JSPS)	Growth rate of frost heave in helium and mass transport in solid ^{4}He	2006-10
A. Matsubara, T. Kunimatsu, K. Izumina, T. Sato, Y. Sasaki, O. Ishikawa, M. Kubota, Yu. M. Bunkov, T. Mizusaki	Japan-Korea Joint Research Project (JSPS)	NMR studies on superfluid ^{3}He in aerogel under rotation	2006-10
T. Ueno, M. Y. Chen, K. Fukuda, Y. Sasaki, A. Matsubara, T. Mizusaki	Japan-Korea Joint Research Project (JSPS)	Development of MRI microscope and visualization of phase-separated ^{3}He-^{4}He mixtures	2006-10
水崎隆雄, 上野智弘	動的 Casimir 研究会 (立命館大学主催)	臨界現象の静的カシミア効果の実験的検証	2007-3

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
Y. Matsuura	Advaced Study Institute on Optical Waveguide Sensing and Imaging	UV, x-ray, and Raman waveguides for medical treatments	2006–10
吉田貴則, 松浦祐司	第 67 回応用物理学会学術講演会	13 nm 帯 EUV 光用金属中空ファイバ —金属の選択と試作	2006–9
吉田貴則, 松浦祐司	第 68 回応用物理学会学術講演会	EUV 光用ルテニウム中空ファイバの試作	2007–3
D. Hondou, T. Tsurui, N. Kuwata, F. Iguchi, N. Sata, H. Yugami	13 th Solid State Proton Conductors Conference (SSPC-13)	Study of proton-conducting oxides by artificial modulation of dopant distribution	2006–9
野原佑太, 佐多教子, 長尾祐樹, 湯上浩雄	2006 年電気化学秋季大会	PLD 低温成膜・ポストアニール法によるエピタキシャル酸化物薄膜の研究	2006–9
本藤大祐, 鶴井隆雄, 桑田直明, 井口史匡, 佐多教子, 湯上浩雄	2006 年電気化学秋季大会	ドーパント分布の制御による $SrZrO_3$ をベースとしたプロトン導電体の研究	2006–9
佐多教子, 野原佑太, 長尾祐樹, 湯上浩雄	日本物理学会 2006 年秋季大会	PLD 低温成膜—ポストアニール法によるペロブスカイト型酸化物薄膜のエピタキシャルな結晶化とその構造	2006–9
佐多教子, 本藤大祐, 鶴井隆雄, 桑田直明, 井口史匡, 長尾祐樹, 湯上浩雄	日本物理学会 2006 年秋季大会	ドーパントイオン分布を制御したプロトン導電性酸化物人工格子の研究	2006–9
佐　多　教　子	第 44 回固体イオニクス研究会	欠陥構造とイオン導電性: 人工的構造制御によるアプローチ	2006–11
佐多教子, 本藤大祐, 井口史匡, 長尾祐樹, 鶴井隆雄, 樋口　透, 湯上浩雄	第 32 回固体イオニクス討論会	プロトン導電性酸化物におけるドーパントイオン分布の制御とその結晶構造および電子構造	2006–11
N. Sata, Y. Nohara, D. Hondo, F. Iguchi, Y. Nagao, T. Tsurui, H. Yugami	The 4 th International Symposium on Mechanical Science based on Nanotechnology	PLD fabrication of perovskite-type oxide thin films	2007–2
野原佑太, 佐多教子, 鶴井隆雄, 井口史匡, 長尾祐樹, 湯上浩雄	日本機械学会東北支部第 42 期総会・講演会	非晶質酸化物薄膜のエピタキシャル成長のその場観察	2007–3
T. Suzuki, Y. Ebihara, T. Suzuki, Y. Ando, M. Mizukawa	IEEE/RSJ Int. Conf. on Intelligent Robots and Systems (IROS 2006)	Casting and winding manipulation with hyper-flexible manipulator	2006–10
N. A. Webster, T. Suzuki, E. Chung, M. Kuwahara	Transportation Research Board Annual Meeting	Tactical driver lane change model using forward search	2007–1
蛯原裕治, 鈴木崇弘, 軍司　怜, 鈴木高宏	日本機械学会 ロボティクス・メカトロニクス講演会 ‘06 (ROBOMEC ‘06)	超柔軟マニピュレータの投射・巻き付き制御	2006–5
鈴木崇弘, 蛯原裕治, 鈴木高宏, 安藤吉伸, 水川　真	日本機械学会 ロボティクス・メカトロニクス講演会 ‘06 (ROBOMEC ‘06)	超柔軟マニピュレータの運動制御のための動的状態推定	2006–5

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
近藤啓介, 宮本秀樹, N. Webster, 大貫正明, 鈴木高宏, 須田義大, 桑原雅夫	日本機械学会 ロボティクス・メカトロニクス講演会 '06 (ROBOMEC '06)	総合 ITS シミュレータのための人間運転行動モデル同定	2006-5
宮本秀樹, 大貫正明, 鈴木高宏, 須田義大	自動車技術会 2006 年秋季大会学術講演会	速度調整操作モデルにおけるドライバ特性の解析	2006-9
宮本秀樹, 大貫正明, 鈴木高宏, 須田義大	第 5 回 ITS シンポジウム 2006	サグ部における速度調整操作モデルのドライバー特性解析	2006-12
近藤啓介, N. Webster, 鈴木高宏, 桑原雅夫	第 5 回 ITS シンポジウム 2006	他車両との相互作用を取り入れた横方向運転行動モデルの同定	2006-12
軍司　怜, 鈴木高宏	計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会 (SI 2006)	超柔軟要素を用いた 3 次元表面ディスプレイ	2006-12
鈴　木　高　宏	SICE セミナーシリーズ「ロボティクス ―ロボット制御の理論と実際―」第 1 回	ロボット制御のための力学・数学	2006-8
鈴　木　高　宏	平成 18 年度『社会人のための ITS 専門講座』	統合 ITS プラットフォームのための人間運転行動モデルとそれによる次世代運転支援・交通制御	2006-11
稲邑哲也, 園田朋之, 川路友博, 岡田　慧, 稲葉雅幸	第 12 回ロボティクスシンポジア	人間ロボット間の対話に基づく協調的タスク遂行のための確率的空間記憶モデル	2007-3
水野幸治, 岩田和也, 波切達也, 田中信彦	自動車技術会春期講演会	CRS の拘束方法による人体モデルと衝突ダミーの衝撃応答の比較	2006-5
波切達也, 水野幸治, 田中英一, 山本創太	第 19 回機械学会バイオエンジニアリング講演会	CRS の誤使用を考慮した乗員衝撃解析	2007-1
W. Zhang, T. Kapoor, M. Tot, W. Altenhof, A. Howard, K. Mizuno	SAE World Congress 2007	A comparison of the kinematics of the THUMS child model and the HYBRID III 3-year-old dummy in frontal crashes	2007-4
K. Mizuno, T Namikiri	20 th Enhanced Safety of Vehicles	Analysis of child responses in crs using child human fe model	2007-6
K. Saitoh, N. Tanaka	16 th International Congress of Microscopy	Detection of interstitial atoms by Hollow-Cone Illumination HAADF-STEM	2006-9
山下拓郎, 野村達朗, 横田和彦, 伊藤基之, 玉野真司	日本機械学会 2006 年度年次大会	エルボ下流に配置した千鳥配列円管群を通過する流れ	2006-10
山下拓郎, 野村達朗, 横田和彦, 伊藤基之, 玉野真司	第 20 回数値流体力学シンポジウム	斜め円柱群を過ぎる流れの三次元数値シミュレーション	2006-12
梅山貴之, 山下拓郎, 野村達朗, 横田和彦, 伊藤基之, 玉野真司	日本機械学会東海支部講演会	傾斜円管群下流の流れ場の研究	2007-3
M. Yoshimura	NANO'06 Conference, Brno, Czech	Application of carbon nanotubes for high resolution scanning probe microscopy (Plenary Talk)	2006-11
M. Yoshimura	Chinese Physical Society Fall Meeting, Beijing, China	Low-dimensional nanostructures in Si(110) surfaces (Invited Talk)	2006-9

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
M. Yoshimura	NANO'06 Conference, Brno, Czech	Application of carbon nanotubes for high resolution scanning probe microscopy	2006-2
M. Yoshimura, K. Tanaka, K. Ueda	Int. Conf. Nanosci. Technol., Basel, Switzerland	Carbon nanotube probes for a high-resolution magnetic sensor	2006-7
M. Yoshimura, K. Mamiya, K. Ueda	14 th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy	Growth of germanium on hydrogen-terminated Si(113) suface	2006-11
Y. Ohira, M. Yoshimura, K. Ueda	14 th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy	Metastable phase of Si(110) surface: 5x8 reconstruction	2006-11
Y. Ohira, M. Yoshimura, K. Ueda	14 th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy	Initial oxidation process of Si(110) 16x2 surface	2006-11
M. Tanaka, M. Yoshimura, K. Ueda	14 th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy	Au induced nanowire on Si(110) studied by STM	2006-11
Y. Matsuura, C. -C. Chiu, M. Yoshimura, K. Ueda	14 th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy	Fabrication of carbon nanotube tips for scanning probe microscopy through the preparation of catalyst by are plasma deposition	2006-11
T. Taniguchi, M. Sugimoto, K. Koyama	21st century COE and SEIKEN No. 46, International Workshop on Recent Advance in Soft Matter Physics	Dynamics of binary mixture of liquid crystal	2006-8
谷口貴志, 杉本昌隆, 小山清人	第 55 回高分子討論会	二成分液晶系のレオロジー	2006-9
T. Tanaka	2006 IEEE International Symposium on Information Theory	Replica analysis of performance loss due to separation of detection and decoding in CDMA channels	2006-7
M. Yoshida, T. Tanaka	2006 IEEE International Symposium on Information Theory	Analysis of sparsely-spread CDMA via statistical mechanics	2006-7
T. Tanaka	17 th International Symposium on Mathematical Theory of Networks and Systems	Replica method: A statistical mechanics approach to probability-based information processing	2006-7
矢野　亨, 中村一尊, 田中利幸	日本物理学会 2006 年秋季大会	CDMA マルチユーザ検出における通信路パラメータ推定法の比較	2006-9
池原崇至, 田中利幸	日本物理学会 2006 年秋季大会	BP に基づく CDMA マルチユーザ検出器の一般的な解析	2006-9
田　中　利　幸	第 29 回情報理論とその応用シンポジウム	ランダム線形ベクトル通信路の情報伝送能力の解析	2006-11

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
池原崇至, 田中利幸	第 29 回情報理論とその応用シンポジウム	確率伝搬法にもとづく CDMA マルチユーザ検出アルゴリズムにおけるデカップリング原理	2006-11
吉田実加, 田中利幸, 上江洌達也	第 29 回情報理論とその応用シンポジウム	シグネチャ系列がスパースな CDMA モデルについての統計力学的解析	2006-11
竹内啓悟, 田中利幸	第 29 回情報理論とその応用シンポジウム	マルチユーザ MIMO-CDMA 通信路のスペクトル効率のレプリカ解析	2006-11
中村一尊, 田中利幸	第 29 回情報理論とその応用シンポジウム	CDMA マルチユーザ検出における量子化の影響	2006-11
矢野　亨, 中村一尊, 田中利幸	第 29 回情報理論とその応用シンポジウム	確率伝搬法にもとづく CDMA マルチユーザ検出方式における通信路パラメータのオンライン推定方式の基礎的検討	2006-11
T. Tanaka	Research Workshop of the Israel Science Foundation “Statistical Physics and its Applications to Complex Problems in Communication”	Mean field theory of communication over random vector channels	2007-3
竹内啓悟, 田中利幸	日本物理学会 2007 年春季大会	MIMO-CDMA 通信路に対する階層的平均場理論	2007-3
中村一尊, 田中利幸	日本物理学会 2007 年春季大会	CDMA マルチユーザ検出における完全汎化	2007-3
大橋俊朗, 亀田憲史, 佐藤正明	日本機械学会第 18 回バイオエンジニアリング講演会	平滑筋細胞の牽引力に及ぼす骨格構造の力学的役割	2006-1
山崎純一, 大橋俊朗, 佐藤正明	日本機械学会第 18 回バイオエンジニアリング講演会	微細加工マトリックスデバイスを用いた平滑筋細胞の接着性と増殖能の測定	2006-1
大橋俊朗, 山崎純一, 亀田憲史, 佐藤正明	第 45 回日本生体医工学会大会	マイクロピラーを用いた平滑筋細胞の牽引力計測と細胞骨格の果たす役割	2006-5
大橋俊朗, 山崎純一, 佐藤正明	日本機械学会 2006 年度年次大会	マトリックスデバイスを用いた平滑筋細胞の形態制御と牽引力測定	2006-9
T. Ohashi, J. Yamazaki, N. Kameda, M. Sato	5 th World Congress of Biomechanics	Mechanical role of cytoskeletal structures in traction forces of smooth muscle cells using different configuration of micropillars	2006-8
T. Ohashi, J. Yamazaki, N. Kameda, M. Sato	2006 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science	Control of cell morphology and measurement of traction forces of smooth muscle cells using microfabricated substrates	2006-11
高橋和也, P. Paopan, 滝田謙一, 升谷五郎	第 44 回燃焼シンポジウム	プロパン/空気対向流予混合火炎の消炎に及ぼす圧力の影響	2006-12
P. Paopan, 高橋和也, 滝田謙一, 升谷五郎	第 44 回燃焼シンポジウム	希薄対向流予混合火炎の消炎限界の圧力依存性	2006-12
D. Takagi, Y. Suzuki, N. Kasagi	7th World Thermophotovoltaic Conf. (TPV 7), Madrid	Selective emitter with two-dimensional surface microstructures revisited	2006-9

講 演 リ ス ト（平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
T. Okamasa, Y. Suzuki, N. Kasagi	6 th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2006), Berkeley	Non-uniform heat generation in micro catalytic combustor	2006-11
T. Tsutsumino, Y. Suzuki, N. Kasagi, K. Kasahiwagi, Y. Morizawa	6th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2006), Berkeley	Micro electret generator for energy harvesting	2006-11
T. Tsutsumino, N. Sakurai, Y. Suzuki, N. Kasagi, Y. Sakane	IEEE Int. Conf. MEMS 2007, Kobe	Nano-metal ink based electrode embedded in parylene structures with the aid of the capillary effect	2007-1
D. Takagi, Y. Suzuki, N. Kasagi	IEEE Int. Conf. MEMS 2007, Kobe	Pyrolyzed parylene structure as selective emitter for high-efficiency thermophotovoltaic	2007-1
高木　大, 荒川康弘, 鈴木雄二, 笠木伸英	日本機械学会第 11 回動力エネルギー技術シンポジウム, 東京	高効率熱光発電システムのためのシリコン・フォトニック結晶の試作評価	2006-6
鶴見行功, 堤野　匠, 鈴木雄二, 笠木伸英, 坂根好彦	日本機械学会第 11 回動力エネルギー技術シンポジウム, 東京	アモルファスフッ素樹脂を用いたマイクロ・エレクトレット発電器の開発	2006-6
鈴　木　雄　二	日本機械学会 2006 年度年次大会, 熊本	マイクロエネルギー源 —MEMS と熱工学の接点—	2006-9
堤野　匠, 鈴木雄二, 笠木伸英, 柏木王明, 森澤義富	第 23 回センサシンポジウム, 高松	マイクロ振動型エレクトレット発電器の効率評価	2006-10
K. Inoue, K. Kataoka, T. Itoh, T. Suga	The 23rd International Conference on Electrical Contacts	Soft materials used for low contact force probing	2006-6
K. Kataoka, T. Itoh, T. Suga	The 52nd IEEE Holm Conference on Electrical Contacts	Mechanism of ultra low force probing on Al electrodes	2006-9
井上和博, 片岡憲一, 伊藤寿浩, 須賀唯知	第 21 回エレクトロニクス実装学会講演大会	低接触力 LSI 検査プロービングのための Sn 系材料を用いたフリッティングコンタクト	2007-3
今井陽二郎, 大日方五郎, 中山　淳, 長谷和徳	第 6 回計測自動制御学会制御部門大会	受動関節を有する冗長マニピュレータの速度分解制御	2006-5
臼井　右, 大日方五郎, 長谷和徳, 中山　淳	第 6 回計測自動制御学会制御部門大会	神経筋骨格モデルを用いた rowing 運動の生成	2006-5
田崎泰弘, 大日方五郎, 長谷和徳, 中山　淳	第 6 回計測自動制御学会制御部門大会	身体構造制約の運動規範ポテンシャルに基づく上肢動作の生成	2006-5
H. Naito, T. Inoue, K. Hase, T. Matsumoto, M. Tanaka	5 th World Congress of Biomechanics	Development of hip disarticulation prostheses using a simulator based on neuro-musculo-skeletal human walking model	2006-8

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
K. Hase, G. Obinata, A. Nakayama, N. Ogihara, T. Usui, Y. Tasaki	5 th World Congress of Biomechanics	Large-scale forward dynamics simulation with a whole-body musculoskeletal model	2006-8
寺地翔太, 加藤宏記, 大日方五郎, 中山　淳, 長谷和徳	日本機械学会機械力学・計測制御部門講演会 2006	ジェスチャー・インターフェースによるロボットの操縦	2006-8
川口　勉, 長谷和徳, 大日方五郎	日本機械学会機械力学・計測制御部門講演会 2006	立位安定性評価のための倒立振子型姿勢制御モデルの構築	2006-8
T. Inoue, M. Narita, K. Okuzono, K. Hase	3rd Asian Conference on Multibody Dynamics	Vibration analysis of human body-mechanical system	2006-8
S. Fukada, G. Obinata, K. Hase, A. Nakayama, Y. Shimada, T. Matsunaga, T. Iwami, K. Miyawaki, M. Tsunetou	11 th Annual Conference of the International Functional Electrical Stimulation Society	Development of a hybrid power assist orthosis with FES	2006-8
北爪昭誉, 長谷和徳, 大日方五郎, 中山　淳	日本機械学会福祉工学シンポジウム 2006	膝関節痙性の新しい評価法	2006-9
加納豊広, 長谷和徳, 大日方五郎, 中山　淳	日本機械学会福祉工学シンポジウム 2006	運動時の循環器系動態の定量評価のための数理モデル	2006-9
中山　淳, 長谷和徳, 大日方五郎, 足立憲正	日本機械学会 2006 年度年次大会	独立成分分析を用いた痙性のモデリング	2006-9
J. Naito, G. Obinata, A. Nakayama, K. Hase	23rd International Symposium on Automation and Robotics in Construction	Development of a wearable robot for assisting carpentry works	2006-10
長　谷　和　徳	ME とバイオサイバネティクス研究会	大規模多自由度神経筋骨格系を考慮した立位・歩行モデル	2006-10
裴　艶玲, 長谷和徳, 大日方五郎, 中山　淳	第 27 回バイオメカニズム学術講演会	ロボットと筋骨格モデルを用いた運動リハビリ支援システム	2006-10
長谷和徳, 大日方五郎, 中山　淳, G. M. Eom, C. S. Kim	第 27 回バイオメカニズム学術講演会	モデルベースアプローチによる痙性の定量的評価	2006-10
K. Hase, G. Obinata, A. Nakayama	15 th International Conference on Mechanics in Medicine and Biology	Causal relationship between walking and physical malfunctions in older adults: A computer study	2006-12
K. Onishi, K. Hase, K. Kawakami, T. Futohashi, G. Obinata	15th International Conference on Mechanics in Medicine and Biology	Development of a patient simulation robot for manual muscle testing training	2006-12
A. Nakamura, Y. Takahashi, S. Imamura, H. Kishida, Y. Hanamaka	28th International Conference on the Physics of Semiconductors	One-dimensional characteristics of third-order nonlinear optical response in single-walled carbon nanotubes	2006-7

講 演 リ ス ト （平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
今村禎允, 高橋佳久, 深川鋼司, 濱中　泰, 齊藤弥八, 吾郷浩樹, 岸田英夫, 中村新男	第 31 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	ミセル化二層カーボンナノチューブの 3 次光学非線形性	2006-7
高橋佳久, 今村禎允, 深川鋼司, 濱中　泰, 岸田英夫, 中村新男	第 31 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	ミセル化単層カーボンナノチューブの非線形感受率の直径依存性	2006-7
高橋佳久, 今村禎允, 濱中　泰, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会 2006 年秋季大会	ミセル化単層カーボンナノチューブの 3 次光学非線形性 II	2006-9
今村禎允, 高橋佳久, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会 2006 年秋季大会	ミセル化単層カーボンナノチューブの低温光吸収	2006-9
今村禎允, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会 2007 年春季大会	ゼラチン膜中カーボンナノチューブの環境変化による応力効果	2007-3
劉　暁峻, 今村禎允, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会 2007 年春季大会	ミセル化単層カーボンナノチューブの圧力下におけるラマン散乱	2007-3
H. Yamamura, F. Kato, K. Satake, K. Watanabe, M. Kawai	XIII International Cyclodextrin Symposium	Pyridine-modified cyclodextrin dimer designed to switch intra- and intermolecular inclusion state upon binding copper	2006-5
M. V. Rekharsky, H. Yamamura, K. Kim, Y. Inoue	3rd-IUPAC-sponsored International Symposium on Macro- and Supramlecular Architectures and Materials	Enantiomeric and diastereomeric recognition using cucurbituril macrocycle	2006-6
M. V. Rekharsky, H. Yamamura, C. Inoue, K. Kim, Y. Inoue	第 24 回シクロデキストリンシンポジウム	Comparison of distereomeric recognition in cyclodextrin and cucurbituril cavity	2006-10
宮田勇悟, 渡辺憲一, 渡辺充実, 川井正雄, 山村初雄	第 24 回シクロデキストリンシンポジウム	オリゴペプチド上に配列したポリシクロデキストリンの研究	2006-10
H. Yamamura, R. Nakazawa, M. Kawai	International Conference of 43rd Japanese Peptide Symposium/4th Peptide Engineering Meeting	Phosphodiester bond cleavage by dinulear zinc (II) complex constructed on cyclic and linear peptides	2006-10
M. V. Rekharsky, H. Yamamura, K. Kim, Y. Inoue	International Conference of 43rd Japanese Peptide Symposium/4th Peptide Engineering Meeting	Specific interaction of xenopsin and xenopsin related peptides with cucurbit[7]uril macrocycle	2006-10
内堀和磨, 川井正雄, 山村初雄	第 37 回中化連秋季大会	ポリアミノ化シクロデキストリンの合成研究	2006-11
萩原正弥, 伊藤慎哉, 浜田政彦, 弘岡義男, 布上和憲	日本機械学会年次大会	ねじ締結性能評価用トルクセルの開発	2006-9
萩原正弥, 古川朗洋	日本機械学会年次大会	ボルトの引張特性に及ぼすリード角の影響	2006-9

講 演 リ ス ト（平成 18 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
M. Hagiwara	The 11th Annual International Conference on IE Theory, Applications and Practice (IJIE 2006)	Maintainablilty evaluation for manufacturing equipment: A proposal for the evaluation program	2006-10
今井賢一郎, 朝川直行, 辻　敏之, 園山正史, 美宅成樹	日本蛋白質科学会年会	グロビンフォールドタンパク質における二次構造ブレイカとヘアピン構造のメカニズム	2006-4
K. imai, S. Mitaku	EABS & BSJ	Prediction of secondary structure breaker in soluble proteins	2006-11

平成 19 年 5 月 25 日　印　刷
平成 19 年 5 月 30 日　発　行

財団法人　豊田理化学研究所

編輯兼
発行者　豊　田　章　一　郎

〒480-1192
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1

発行所　財団法人 豊田理化学研究所
電話　長久手〈0561〉63-6141（直通）

名古屋市昭和区円上町 1 番 23 号

印刷者　東　崎　元　彦

名古屋市昭和区円上町 1 番 23 号

印刷所　東崎印刷合名会社