ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 61

2008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

メソ多孔体シリカおよびベンゼンシリカ壁中の発光性構造欠陥とベンゼン励起状態との分子間相互作用 …… 岡田　正… 1

紫外光による湿潤空気から水滴の生成 III …… 吉原經太郎・坂本陽介・川崎昌博… 15

優れた水素放出特性をもつ Mg 系ナノ構造合金の電顕組織観察 …… 田中一英… 23

ガラス中の 3 種イオン交換過程の理論的記述と屈折率分布ガラス開発支援のための計算シミュレーション …… 若林　肇… 31

Ag-Li, Mn-In, Li-Pb 系におけるガンマ相合金の作製とその構造解析 …… 水谷宇一郎・青木正和・則竹達夫… 45

気相分子と固体表面吸着種との直接反応による生成物の探索 …… 正畠宏祐… 57

単一の感受率による巨視的 Maxwell 方程式 …… 張　紀久夫… 69

酸素センサー蛋白質, HemAT, の酸素分子検出および情報伝達のメカニズム …… 北川禎三… 79

希土類—Fe 系ラーベス相混晶系のモルフォトピック相境界における超磁歪 …… 松井正顯… 87

ナノ多孔質 Aerogel 中の三重項 P 波超流動 ^{3}He のコヒーレント量子スピン運動 (Coherent Quantum Precession) の観測 …… 水崎隆雄… 99

ジアリールエテンのフォトクロミズム …… 入江正浩…109

<研究嘱託>

代数曲線符号の符復号化に対する離散フーリエ変換を用いた簡略化 …… 松井　一…113

超高真空中の清浄な表面をもつ強誘電体の分域構造の研究 …… 渡部行男…119

高次脳機能解析による記憶再認時の脳内ネットワークの研究—虚偽検出への応用の検討— …… 斎藤恵一…125

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…131

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・高橋和也・升谷五郎…137

シリコンマイクロ振動子を用いた高感度熱機械変換素子 …… 小野崇人…143

傾斜機能圧電材料の感知・応答機構解明とマルチスケール性能評価 …… 成田史生・中川　淳・進藤裕英・水戸裕也…149

頁

環境振動発電のためのマイクロ・エレクトレット発電器　鈴木雄二　155

認知症の神経モデルとコミュニケーション支援システムの開発　大武美保子　161

膜タンパク質チップの創成　竹内昌治　167

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　173

カーボンナノチューブの電場変調吸収スペクトルに関する離散準位モデル解析　岸田英夫・長澤嘉明・中村新男　181

火災時の避難行動のモデル化と解析　山本和弘　189

アクチン・ミオシン系の滑り運動の分子機構の研究　寺田智樹　193

リン酸エステル結合加水分解を発現したヒスピコリルアミノ基含有シクロテキストリン誘導体　山村初雄・岩田寿文　199

ねじ谷底の応力分布に基つくホルト疲労強度の推定　萩原正弥・神谷洋平　205

高速制御か可能な温度ディスプレイの開発　坂口正道・横井　悟・荒田純平・藤本英雄　211

ミリ波の周波数帯を用いた電波イメージングに関する研究　榊原久二男　219

＜奨励研究員＞

クラム陰性菌のタンパク質細胞内局在予測システムの開発　今井賢一郎・朝川直行・辻　敏之・赤澤史嗣・美宅成樹　225

三角格子ハハート模型における奇周波数超伝導　矢田圭司・大成誠一郎・田仲由喜夫・三宅和正　233

高齢者の立位保持・歩行に関する下肢機能の新しい評価方法の開発　野本洋平・山下和彦・小山裕徳・川澄正史・斎藤正男　239

メソ多孔体シリカおよびベンゼンシリカ壁中の発光性構造欠陥とベンゼン励起状態との分子間相互作用

岡　田　正*

Molecular Interactions between Benzene Excited State and Photoactive Defect Centers in Mesoporous Silica and Benzene-silica Walls

Tadashi OKADA

Excited state emission and dynamics of some mesoporous silica materials adsorbed benzene molecules on the walls, the phenylene moieties in Ph-HMM [$(SiO_{1.5}$-C_6H_4-$SiO_{1.5})_n$], and optical-active defect centers in these materials are described.

First, we have carried out fluorescence spectra as well as fluorescence decay curves measurements of highly ordered mesoporous silica, SBA-15 and FSM-16 including benzene or benzene aqueous solution as a function of temperature. An efficient energy transfer from the benzene excited singlet state to a defect in the wall of mesoporous silica emitting at about 300 nm was found. On the bases of the decay analyses, it was suggested strongly that many of the benzene molecules exist proximity to the surface of pore wall owing to the strong molecular interactions between benzene and silica wall. It is noted that the defects in silica wall seem to act important role for understanding of the luminescence characteristics of chromophores imbedded in mesopore. Second, the temperature dependence on fluorescence spectra and fluorescence decay curves of Ph-HMM was examined. Due to the ordered structure of the phenylen ring in Ph-HMM wall, the emission showed excimer fluorescence at room temperature which changed to the monomer-like fluorescence with decrease the temperature. To understand the dynamical behavior in the wall, the fluorescence decay curves were analyzed by two critical models, isotropic diffusion model of the excited singlet state of phenylene moiety and time-dependent reaction rate model of an energy transfer quenching from an immobile excited state to distributed defect centers. The last, the optical properties of defect centers in the walls of mesoporous silica materials at room temperature are reported. The spectral characteristics of the defect centers are discussed in relation to the silanol related reactions.

1. は　じ　め　に

細孔中のベンゼン水溶液の光物理・光化学的現象を調べる研究を進めていく過程で, ベンゼン分子と細孔壁との相互作用が予想以上に強いこと, 細孔壁のシリケート構造内の発光性欠陥へのエネルギー移動が励起状態ダイナミクスの主要な過程の一つになっていること, 有機―無機ハイブリッド多孔体の励起状態の挙動と壁面構造との関係などが判ってきた.

石英ガラス中の光学活性色中心に関する研究は, オプトエレクトロニクス関連のデバイス開発に伴う 30 年余りの歴史があり, 生成機構や分光学的性質が詳しく調べられてきた[1]. 一方, メソ多孔体シリカやナノ粒子の発光に関する研究は, 石英ガラスの研究成果に支えられてここ数年間に亘って進められるようになってきた. メソ多孔体シリカの発光は励起エネルギー, 細孔の構造, 合成条件などに依存することが報告されている[2)~8)]. 多孔体をさまざまな反応場として利用する場合, とりわけ光反応の場合は細孔壁の色中心との相互作用を知ることが重要になる. しかし, 細孔中の色素と色中心との相互作用に関する研究は殆どなされていない. 細孔中のベンゼン水溶液の熱的, 光化学的性質を調べると, シリケート細孔中の色中心がベンゼン励起状態のエネルギー受容体となっており, ベンゼンは細孔壁の構造欠陥近傍に優先的に吸着していると考えられる結果を得た. この研究報告では,

2008 年 2 月 27 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

これらの諸現象に関して調べた結果を述べる. まず, 2 章では, FSM-16 および SBA-15 中にベンゼン水溶液あるいは純ベンゼンを吸着させた系について報告する.

有機シリカユニットを縮合させた有機―無機ハイブリッド界面を有する化合物群が作られている. これらの化合物は, シリカユニットの配列に結晶性を有するものとアモルファス状態のものがあり, また, 形状も粉末状, シート状, 球状など配列や構造の多様なものが作られている. また, 有機基に関しても, すでにエチル, フェニル, ビフェニル, ナフチル, アントリルなどが組み込まれ発展しつつある. これらの化合物は励起エネルギー移動, 光電子移動・輸送, 各種の触媒作用など機能性を持った反応場への応用が進みつつある. しかし, これらの化合物自身の光化学的性質や有機シリカ壁面の構造欠陥と光化学的性質との関連など基礎的な特性は殆ど明らかにされていない. 3 章では, フェニレンシリカメソ多孔体粉末, Ph-HMM (Hybrid Mesoporous Material)[9], の光励起状態の挙動について調べた結果を述べる.

メソ多孔体に吸着させた色素分子や細孔壁を形成している有機基の励起状態の失活過程に関係していると考えられる紫外・可視領域の発光性構造欠陥について調べた. 発光種の化学構造や電子状態については石英の研究の枠を出ていないが, 現在使用しているメソ多孔体の発光の特性などを 4 章にまとめて述べる.

2. メソ細孔中のベンゼンおよびベンゼン水溶液の蛍光消光ダイナミクス[10]

FSM-16 および SBA-15 は豊田中央研究所稲垣グループで合成され, 表面積 (BET 法), 細孔体積 (t-plot 解析), 細孔径 (DFT 法), OH 基含有量などが判っている試料を使用した. 室温におけるベンゼン飽和水溶液或いはベンゼン中に粉末状の FSM-16 または SBA-15 を分散させた後, 孔径 1 μm フィルターを用いて吸引ろ過または超遠心機 (2,500 rpm) で溶液と分離した. ベンゼンを吸着させた多孔体はアルミニウムのパンに詰め, 1 cm 角セルの中央に置きクライオスタットにセットして測定した. FSM-16 および SBA-15 の諸特性と細孔中の水の融解温度, 凝固温度を Table 1 に示す.

ベンゼン飽和水溶液の融解温度, 凝固温度も測定したが, 走査速度 2 ないし 3 K/min で測定した示差熱解析で水との差は観測できなかった. 同様のメソ多孔体を用いて水の凝固温度と融解温度を測定した Kittaka らの結果[11]を参考として記すと, SBA-15 (細孔径 8.69 nm, 表面積 596 m^2/g, 走査速度 5 K/min): 234 K および 260 K, MCM-41 (C 22, 細孔径 4.19 nm, 表面積 447 m^2/g, 走査速度 5 K/min): 242 K および 244 K である.

SBA-15 中にベンゼン水溶液を吸着させた系の蛍光スペクトルの温度依存性を Figure 1 に示す. 励起波長は

Table 1. Characteristic parameters of mesoporous materials and the melting and freezing temperatures of water in the pore

	Pore diameter nm	Pore volume mL g^{-1}	Surface area m^{2}g^{-1}	Melting temp.* K	Freezing temp.* K
FSM-16	4.3	mesopore : 0.82	1030	230	233
SBA-15	7.8	micropore: 0.16 mesopore : 1.0	1057	255	ca. 254

* Error: ±1K

256 nm である. 265―290 nm 領域に見られる振動構造を持ったスペクトルと 320 nm 付近に肩として見られるブロードなスペクトルはベンゼンモノマーおよびエキシマーの蛍光である. 80 K では 340 nm より長波長側にベンゼンのりん光が観測された. 300 nm 付近に極大を持つ強い発光と 380―450 nm に見られる非常に弱い発光はベンゼンからの発光とは考えられない. これら 2 つの発光はガラス性石英でよく知られている構造欠陥に由来する色中心[1]と同様な欠陥が SBA-15 のシリケート壁面中に存在し, その発光であると予想される.

シリケート多孔体や微粒子の発光に関する研究が幾つか報告されている. sol-gel 法で合成したメソ多孔体シリカの 300―700 nm 領域の発光種について Si-OH および Si-H 結合に関係する欠陥とする報告がある[2)~4)]. 最近, Bouvy らはシリカメソ多孔体 MCI-1 を水銀ランプ (245 nm) で励起し, 3.89 eV (約 318 nm) に極大を持つ発光を観測しシリコンパーオキシラジカルタイプの構造欠陥からの発光と同定している[6]. さらに, Uchino らは AEROSIL 380 を用いて発光を調べ, 300 nm 付近の発光は不純物が吸着したものからの発光であり, 400―500 nm に観測された発光は＝Si(O_2)と＝Si: の欠陥対 (真空中では＝Si----Si＝) としている[7)8)]. また, Shieh らはシリカメソ多孔体フィルムを He-Cd レーザー (325 nm) で励起して 415, 460 および 600 nm に極大を持つ発光を観測し,それぞれ ＝Si: に関係した欠陥, Si-Si 結合および Si-O・の発光性欠陥と同定した[1)5)]. このように紫外・可視領域の発光種に関する結論は未だ得られていない.

Figure 1 の構造欠陥色中心からと考えられる発光の起源, 即ち, 色中心が 256 nm 励起光により直接励起されているのか, 或いは, ベンゼン励起状態からエネルギー移動によって生成したのかを明らかにするため, 蛍光励起スペクトルを測定した. 258 K における励起スペクトルの測定結果を Figure 2 に示す.

303 nm を含む観測した全ての蛍光波長における励起スペクトルは事実上同じスペクトルを与えた (Figure 2). 観測された励起スペクトルはベンゼンの吸収スペク

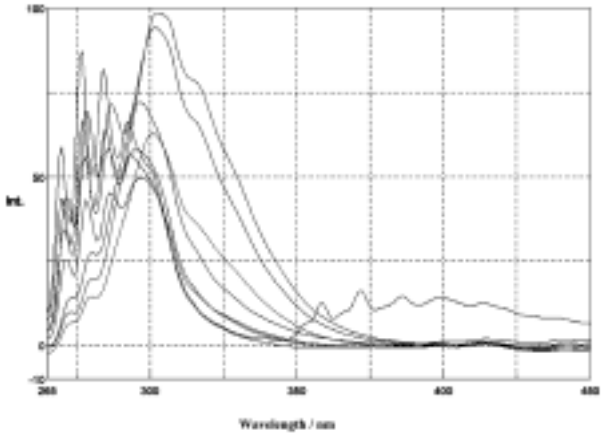


Figure 1. Temperature dependence of the fluorescence spectra of benzene aqueous solution in SBA-15 excited at 256 nm. The observed temperatures are: 273, 295, 283, 258, 243, 212, 83 and 160 K from top to bottom at 330 nm.

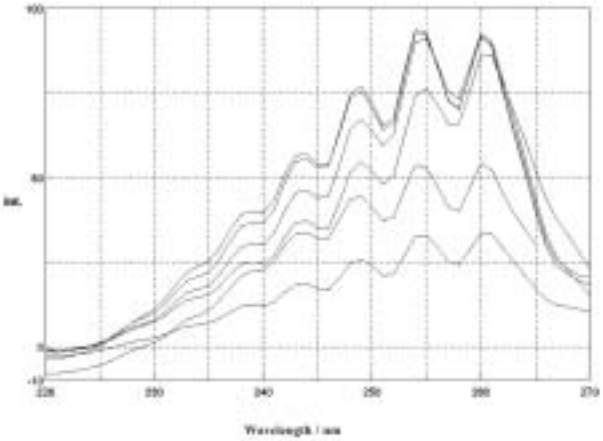


Figure 2. Excitation spectra of benzene aqueous solution in SBA-15 at 258 K. The monitored wavelengths are: 288, 279, 297, 303, 273 and 317 nm from the top to down at 250 nm.

トルと非常によく似ている. しかし, 振動構造のピークと谷との比はベンゼン希薄溶液の吸収スペクトルと比べて小さい. この結果は以下に述べる見積もりによって吸収の飽和効果として説明される. FSM-15 に吸着したベンゼンの量は SiO_2 単位当たり約 0.04 分子と求まった. メソ多孔体の密度をアモルファスシリカと等しい 2.2 g/mL と仮定すると, 波長 260 nm において 90% 吸収 (OD＝1) となる光路長は数 10 μm となる. 従って, 励起スペクトルに飽和効果が観測されたと考えられる. 一方, 蛍光スペクトルに関しては, ベンゼン蛍光の再吸収確率が極めて小さいため飽和効果は無視できると考えられる. 何れにしても, 励起スペクトルが全てのモニター波長においてベンゼンの吸収スペクトルと一致したことは, 300 nm 付近の色中心の発光もその起源はベンゼン励起状態から生成したことを示している. 即ち, ベンゼン S_1

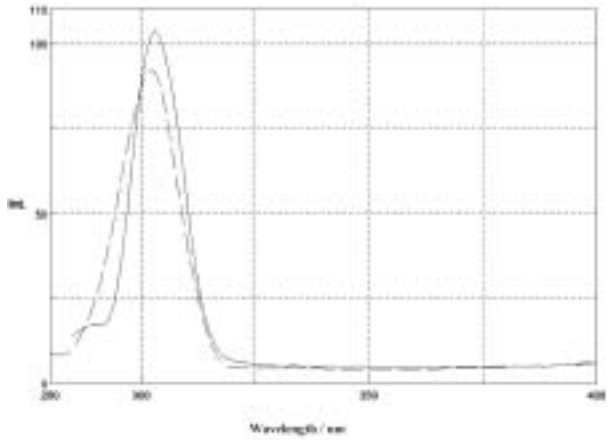


Figure 3. Fluorescence spectra of FSM-16 and SBA-15 at room temperature excited at around the energy of benzene S_1 state.
Dashed line: FSM-16 excited at 260 nm with bandwidth 10 nm.
Solid line: SBA-15 excited at 265 nm with bandwidth 1 nm.

状態からのエネルギー移動の結果と言える. このことを確かめるため, ベンゼンを吸着させていない SBA-15 および FSM-16 のみをベンゼン S_1 励起状態のエネルギーに等しい 265 nm 付近の波長で励起した場合の発光スペクトルを Figure 3 に示す. 300 nm 付近に極大を持つ発光が観測され, SBA-15, FSM-16 の色中心がベンゼンモノマー蛍光状態のエネルギー受容体になりうることを確認した.

Figure 1 に示した 380—450 nm 領域の弱い発光帯に関しては, Shieh ら[5]の実験によると 325 nm で多孔体フィルム中の欠陥を励起して 415, 460 および 600 nm に極大を持つ発光を観測していることから, この弱い発光はエキシマーから上記の発光性欠陥へのエネルギー移動の結果であると推定される.

Figure 1 に示した蛍光スペクトルの温度依存性を観ると, ベンゼン水溶液の凝固温度以下ではベンゼンモノマー蛍光強度が温度低下と共に増加し, 300 nm 付近の色中心からの蛍光強度は減少することが判る. このことはベンゼン S_1 状態からシリケート壁中の欠陥へのエネルギー移動が活性化過程であることを示している.

反応機構をさらに詳しく調べるために室温における蛍光の時間依存性を測定した. ベンゼン水溶液を吸着させた SBA-15 を 255 nm で励起した場合の 290 nm および 320 nm の蛍光減衰曲線を Figure 4 に示す. 図の説明文に記したように, 290 nm の減衰曲線を 4 成分の指数関数の和として解析し, 時定数は 35 ps, 870 ps, 5.1 ns および 14.5 ns を得た. 320 nm の減衰曲線は 3 成分で解析でき, 時定数は 813 ps, 4.4 ns および 13.4 ns を得た. また, ベンゼンの S_1 励起状態のエネルギーに対応した 266 nm で SBA-15 の色中心を直接励起した場合

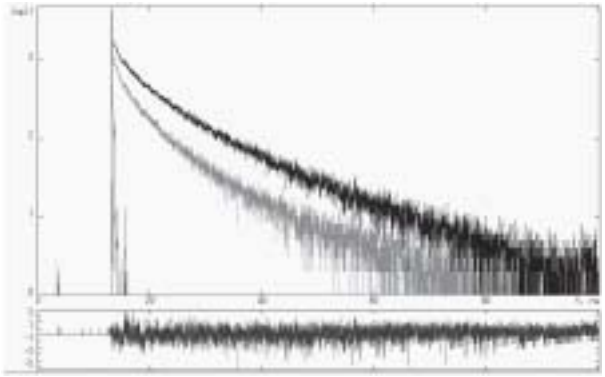


Figure 4. Fluorescence decay curves of benzene aqueous solution in SBA-15 at room temperature detected at 290 nm (upper curve) and 320 nm (lower curve). The exciting wavelength was 255 nm. The decay curves were deconvoluted as: $I(t)^{290\,nm} = 0.41\exp(-t/35\,ps) + 0.22\exp(-t/870\,ps) + 0.27\exp(-t/5.1\,ns) + 0.10\exp(-t/14.5\,ns)$, $\chi^2 = 0.97$, and $I(t)^{320\,nm} = 0.49\exp(-t/813\,ps) + 0.42\exp(-t/4.4\,ns) + 0.09\exp(-t/13.4\,ns)$, $\chi^2 = 0.89$.

の発光 (Figure 3) の時間依存性は 850 ps と 5.8 ns の 2 成分指数関数で表すことができた ($\chi^2 = 1.07$). これらの測定結果から, (1) ベンゼンモノマー蛍光が主である 290 nm の蛍光減衰曲線のうち 870 ps, 5.1 ns の成分は色中心の発光によるものであり, 35 ps (測定器の時間分解能, 励起光パルスの FWHM〜40 ps, に近いため誤差は大きい) がモノマー蛍光の寿命でエキシマー生成と色中心へのエネルギー移動速度の和の逆数を表している. 14.5 ns はエキシマー蛍光からの戻りあるいはエキシマー蛍光の短波長端の重なりである. (2) エキシマー蛍光が主である 320 nm の減衰曲線のうち 813 ps, 4.4 ns の成分は色中心の発光の重なりであり, 13.4 ns がエキシマー状態の寿命と解釈できる. (3) 303 nm に極大を持つ発光色中心はベンゼンモノマーからのエネルギー移動で生成し, ベンゼン或いはエキシマー状態との相互作用は無視できることなどが判った.

ベンゼンモノマー状態のエネルギー移動とエキシマー生成の反応速度との和, 約 $3\times10^{10}\,s^{-1}$, は細孔中のベンゼンが主に水中に溶けていると仮定すると速すぎる. したがって, ベンゼンは主に細孔壁に存在するといえる. 水中のベンゼン濃度約 2.3×10^{-2} M の場合, ベンゼン分子間の平均距離は 6 nm 程であり, 拡散律速反応によるベンゼンエキシマーの生成速度は $2\times10^{8}\,s^{-1}$ 程度となる. 水相中のベンゼンが細孔径 7.8 nm の SBA-15 細孔壁への拡散も同程度と推定されるので, ベンゼンとシリケート壁面との相互作用が強く殆どのベンゼン分子は壁面近傍にあり, 色中心へのエネルギー移動または近くのベンゼンとのエキシマー生成は僅かな並進過程を伴った配向揺らぎによって進行しているものと考えられる. NMR 測定による水中のベンゼン分子の回転緩和時間 (配向相関時間, τ_{2R}) は 1.88 ps (30℃), 3.58 ps (0℃) と報告されており[11], エキシマー蛍光の立ち上がりがほぼ励起パルス幅となり立ち上がりが観測されなかったといえる.

FSM-15 に吸着したベンゼンの量は SiO_2 単位当たり約 0.04 分子と求められたことは既に述べたが, ^{29}Si NMR から求めた Si-OH 結合の割合は FSM-16, SBA-15 共に約 8%でベンゼン濃度よりやや多いという結果であった. ベンゼン分子が OH 基と相互作用していると考えると, SiO_2 ネットワークが OH 基により断ち切られているサイトの近傍に構造欠陥も多いと予想されるため, 効率のよいエネルギー移動が観測されたと推定される.

メソ細孔壁面とベンゼンの強い相互作用の効果は, ベンゼン液体を直接細孔中に吸着させた場合にも顕著に観測された. Figure 5 に SBA-15 中に Benzene-d_6 液体を吸着させた場合の蛍光スペクトルの温度依存性を示す. 図中の挿入図は蛍光波長 285 nm で測定した 294 K の励起スペクトルである. Figure 2 に示した水溶液を吸着させた場合の励起スペクトルと比較すると, ベンゼン濃度が高いため, より強い飽和効果が観測されている. 一方, 蛍光スペクトルの方は, S_1 状態の再吸収確率が非常に小さいため, 1-0 遷移と 2-0 遷移の蛍光強度の比がベンゼン水溶液の比とほぼ等しくスペクトル形状のひずみは見られない. S_1 状態から 300 nm に発光する色中心およびエキシマー状態から 400 nm より長波長に発光する色中心へのエネルギー移動は共に観測されている. 同様の結果は FSM-16 にベンゼンを吸着させた場合も観測された.

Figure 5 を観ると, 室温から徐々に温度を下げてゆく

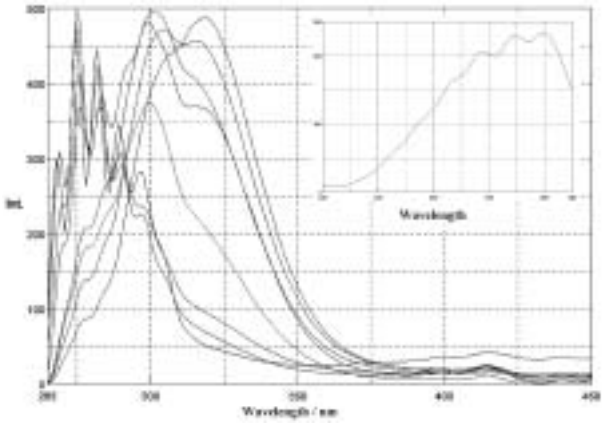


Figure 5. Temperature dependence of the fluorescence spectra of benzene_d_6 in SBA-15 excited at 255 nm. The observed temperatures are: 233, 253, 273, 223, 294, 212, 164 and 80 K from top to bottom at 320 nm. Fluorescence intensity is roughly normalized at the peak.
Inset: Excitation spectrum monitored at 285 nm at 294 K.

と 223—212 K の温度領域でモノマー蛍光が増加し凍結していることが判る. また, FSM-16 の場合, 細孔中のベンゼンは 83 K でも凍らずベンゼンエキシマーの形成が観測された. SBA-15 および FSM-16 中にベンゼンまたは重ベンゼンを吸着させた系の示差熱解析を繰り返し測定したが, 凝固および融解を示すはっきりした発熱および吸熱ピークは観測できなかった. しかし, SBA-15 の場合, 発熱あるいは吸熱を示していると考えられるなだらかな変化が 220 K 周辺で 25 K 以上の温度領域に亘って見られた. 上記の結果は, 細孔壁とベンゼン液体の界面における強い相互作用の結果, 壁面近傍にあるベンゼンのみならず細孔中心近傍のバルク液体の性質まで影響を受け, 中心から壁面に向かって異なる温度で徐々に凝固あるいは融解が進行していることが予想できる. Figure 6 (a) および (b) に SBA-15 系の 285 nm (a) および 320 nm (b) の蛍光減衰曲線の温度依存性を示す. 励起スペクトルが強い飽和効果を示すことから, 分子性結晶などの高濃度系でよく知られている S_1-S_1 消光などの飽和効果による減衰曲線のひずみ[13)14)]と壁界面での相互作用の影響により, 蛍光減衰曲線が歪んでいるためベンゼン水溶液系と同様の解析はできない. したがって, 減衰曲線の測定結果から定性的に指摘できる 2, 3 の重要な点について述べる. 液体状態のモノマー蛍光の減衰曲線の主たる部分は色中心へのエネルギー移動による非常に速い (約 10—20 ps) 減衰を示し (Figure 6a, curves 2 and 3), ベンゼンが凍結した温度では数 100 ps と遅くなる (Figure 6a, curve 1). エキシマー蛍光の立ち上がりが観測され (Figure 6b inset) 233 K における立ち上がりは約 170 ps であった. これはバルク液体中の拡散過程によるエキシマー生成過程を示している. これらの結果は, 先に述べた水溶液を吸着させた SBA-15 のメカニズムと矛盾しておらず, 壁—液体界面での効率的なエネルギー移動が起こっていることを示している.

3. 有機—無機ハイブリッドメソ多孔体, Ph-HMM, の励起状態

Ph-HMM の細孔壁面にあるフェニル基の配列に規則性がある Ph-HMM crystal と規則性のない Ph-HMM amorphous を用いた. Figure 7 にその構造を示す. 上段は壁面構造の想像図であり, 中段は粉末の構成単位の部分図である. 下段は粉末の X 線散乱スペクトルで, crystal, amorphous ともにメソ細孔が観測されている. Crystal の X 線散乱スペクトルでは 7.6 Å の細孔軸方向の層状構造のみが観測されており, 円周壁面を構成しているフェニル基間の距離 4.4 Å に対応した規則性は観測されていない.

昨年の豊田研究報告では Ph-HMM crystal 粉末をアルミ製のパンに詰めた状態の蛍光スペクトルとその蛍光

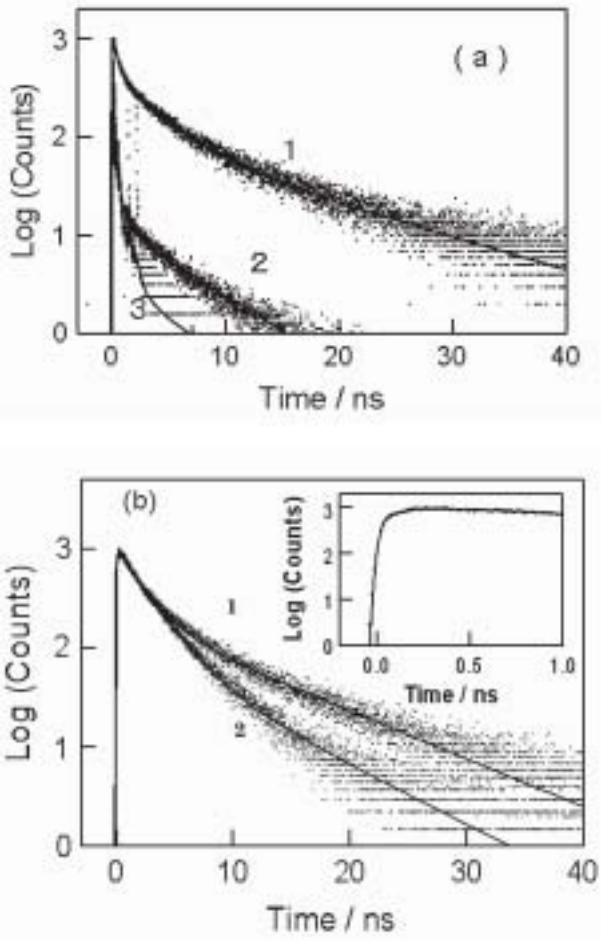


Figure 6. Fluorescence decay curves of benzene-d_6 in SBA-15 detected at 285 nm (a) and 320 nm (b) excited at 255 nm. See text.
(a) The observed temperatures are 163 K (1), 233 K (2) and 295 K (3).
(b) The observed temperatures are 233 K (1) and 295 K (2). Inset: Short time behavior of curve 1.

減衰曲線を示してその特徴を議論した. しかし, 粉末を詰めた状態では吸収係数の小さいフェニル基の場合でも再吸収などの飽和効果があることが判ったので, 粉末を水 (H_2O) およびメタノールとエタノール 1 : 1 混合溶媒 (MeOH/EtOH) 中に分散させて測定した結果を述べる.

先ず概要を見るために, 室温における蛍光スペクトルを示す. Figure 8a に MeOH/EtOH および水に分散させた Ph-HMM crystal, 水に分散させた amorphous および縮合前の単量体, BTEB[$(EtO)_3Si$-C_6H_4-$Si(OEt)_3$], の 4.4×10^{-4} M MeOH/EtOH 溶液の蛍光スペクトルを示す. 励起波長は 266 nm, 温度は 295 K である. また, Figure 8b には MeOH/EtOH に分散させた Ph-HMM crystal (79 K, 295 K), 水に分散させた amorphous (295 K) および BTEB 4.4×10^{-4}M の MeOH/EtOH 溶液 (295 K) の励起スペクトルを示す. Ph-HMM の蛍光スペクトルは BTEB に較べて長波長側にシフトしブロー

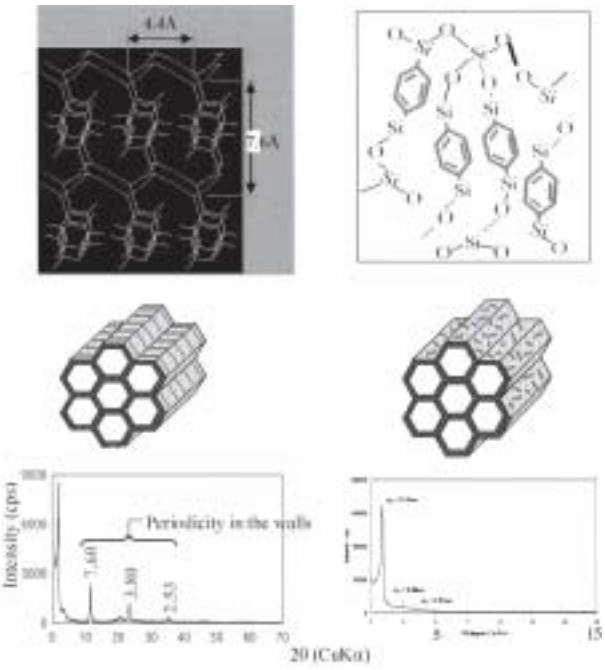


Figure 7. Structure of Ph-HMM crystal (left column) and amorphous (right column)

ドである. Crystal はモノマー蛍光とエキシマー蛍光の和のように見えるが, 詳細については後で述べる. 因みに, BTEB の純液体で測定した BTEB エキシマー蛍光の極大波長は 325 nm であった. また, amorphous は構造のないスペクトルであるが, 幾つかの会合状態がある. これについても後に述べる. 吸収スペクトルは散乱光の影響で正確に測定するのは困難であるが, 励起スペクトルはほぼ正しく測定することができた. Crystal の最長波長側の極大波長は BTEB より約 460 cm^{-1} ほどシフトし, スペクトル幅は少し広い. 79 K では 1 nm ほど短波長側にシフトした. Amorphous はスペクトル幅がさらに広がっており振動構造がぼやけて crystal より長波長側まで裾を引いている. 何れにしても, Figure 7 に示した壁面構造の違いが蛍光スペクトル, 励起 (吸収) スペクトルの大きな違いになって観測された. 壁面構造に規則性があり, 蛍光スペクトルも amorphous に較べて単純に見える crystal についてより詳細に調べた結果を以下に説明する.

Figure 9 に Ph-HMM crystal を MeOH/EtOH 中に分散させた溶液の蛍光スペクトルと励起スペクトルの温度依存性を示す. 79 K の励起スペクトルは 265 K のそれと比べてスペクトル幅が狭くなっており, 吸収の立ち上がりは 126 cm^{-1} (約 1 nm) ほど高エネルギー側にシフトしている. これは熱揺らぎによる不均一幅が減少したためと解釈できる. 79 K および 265 K におけるモニター波長の違いによる励起スペクトル形状の違いは殆ど見られない. 一方, 蛍光スペクトルの温度依存性には 2

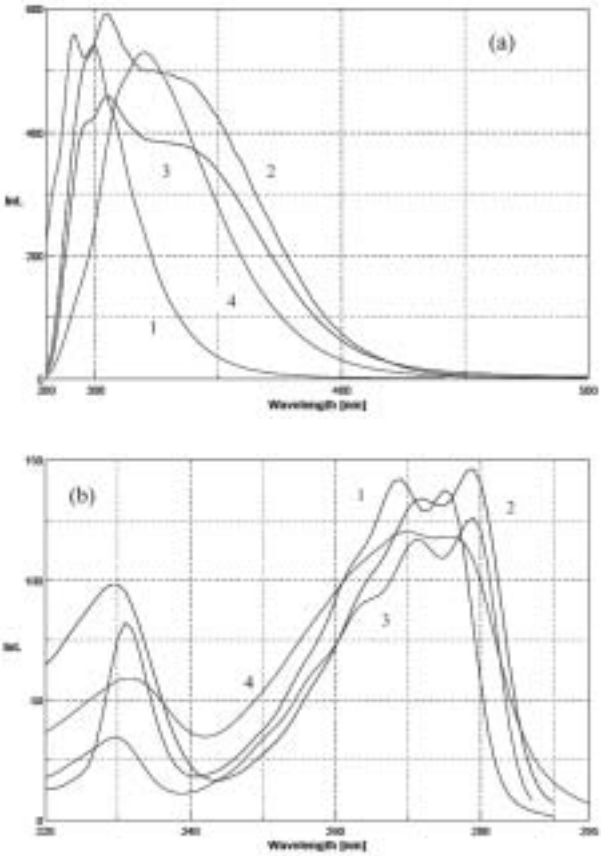
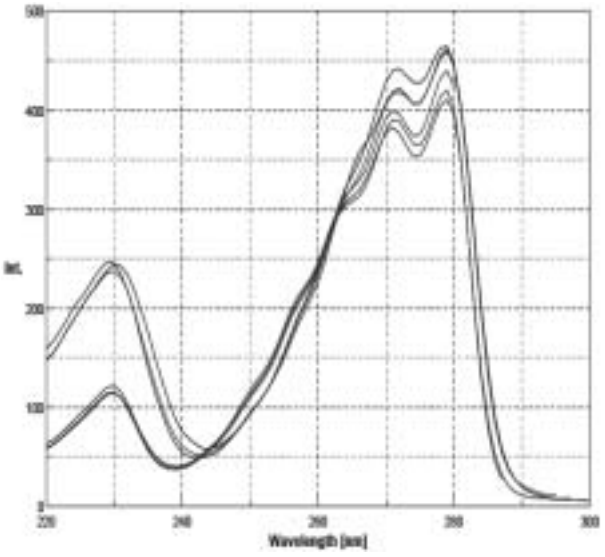
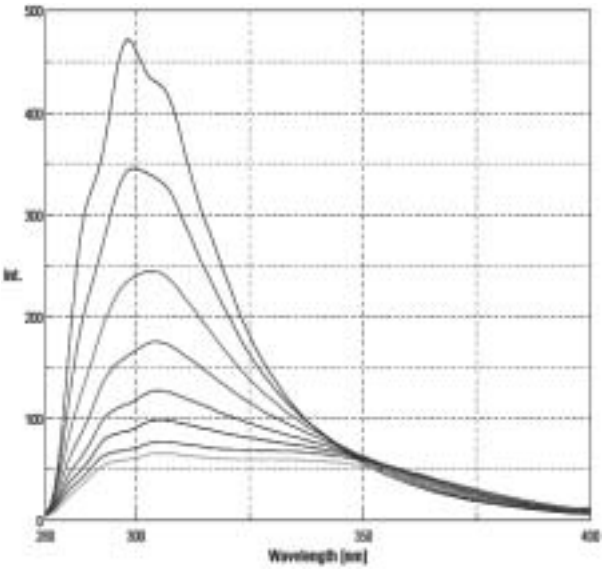


Figure 8. Fluorescence and excitation spectra of BTEB, Ph-HMM crystal and amorphous.
(a) Fluorescence spectra of (1) BTEB 4.4×10^{-4}M in MeOH/EtOH, (2) Ph-HMM crystal in MeOH/EtOH, (3) Ph-HMM crystal in H_2O and (4) Ph-HMM amorphous in H_2O. All spectra were excited at 266 nm at 295 K.
(b) Excitation spectra of (1) BTEB $4.4\times^{-4}$M in MeOH/EtOH monitored at 300 nm at 295 K, (2) Ph-HMM crystal in MeOH/EtOH monitored at 305 nm at 295 K, (3) Ph-HMM crystal in MeOH/EtOH monitored at 297 nm at 79 K and (4) Ph-HMM amorphous in H_2O monitored at 310 nm at 295 K.

つの温度領域で特徴ある形状変化が見られた. 室温から 200 K 付近までのスペクトルは 306 nm 付近に極大波長があり 287, 294 nm に肩を持つ蛍光帯と, 340 nm 付近に極大値を持つブロードなエキシマー蛍光帯から成っている. 150—125 K の温度領域では 298 nm の蛍光強度が増し 306 nm の強度は相対的に減少する. 100 K 以下 77 K では 298 nm が極大となり 289 nm と 306 nm に肩を持ったモノマー蛍光と考えられるスペクトルになる. 以上述べた結果をまとめると, 高温領域ではモノマー蛍光は弱く, 前章で述べた 306 nm に極大を持つ色中心とエキシマー蛍光が観測された. 温度低下と共に, 先ず, エキシマー生成過程が減少し, 色中心へのエネルギー移動も徐々に減少して 100 K 以下ではほぼモノマー蛍光になる. Stokes シフトは 1000 cm^{-1} 程度で, 吸収および



(a)

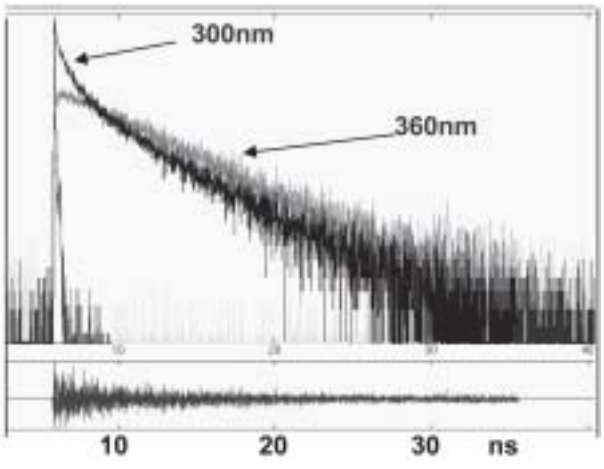


(b)

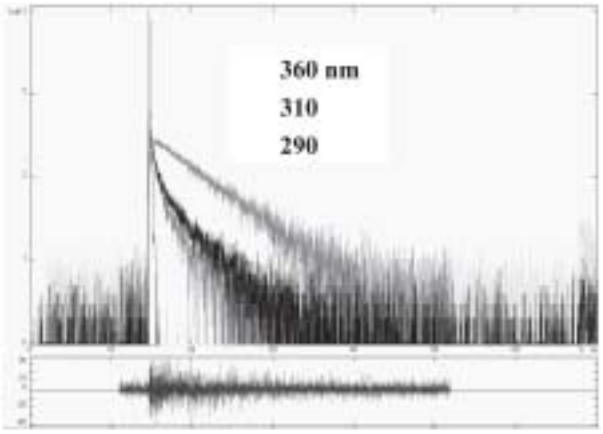
Figure 9. Excitation (a) and fluorescence (b) spectra of Ph-HMM crystal in MeOH/EtOH.
(a) The monitored wavelengths and temperatures are: 350 nm 265 K, 290 nm 265 K, 305 nm 265 K, 290 nm 79 K, 297 nm 79 K and 307 nm 79 K from the top to bottom at 270 nm.
(b) The observed temperatures are: 100, 125, 150, 175, 200, 225, 265 and 293 K from the top to bottom at 300 nm.

蛍光の振動構造のエネルギー差はそれぞれ 1000 cm^{-1}, 950 cm^{-1} 程度で, いずれも BTEB の場合とほぼ同じであった. 即ち, Ph-HMM crystal の 77 K におけるフェニル基間の相互作用は弱いといえる.

Figure 10a に Ph-HMM crystal 粉末を水中に分散させた系の室温の蛍光減衰曲線を示す. 観測波長 300 nm はモノマー蛍光と色中心の蛍光が重なっている波長である. また, 360 nm はエキシマー蛍光が主であり, ゆっくりした立ち上がり成分が観測されている. 前章で述べた FSM や SBA にベンゼン水溶液を吸着させた場合, 蛍光スペクトルは Ph-HMM crystal の場合と同様にモノマーおよびエキシマー蛍光と色中心の発光が観測されたが, 蛍光減衰曲線はいずれの波長で測定しても数 10 ps 以上の遅い立ち上がりは観測されなかった. すなわち, ベンゼン S_1 状態の緩和過程で色中心へのエネルギー移動とエキシマー生成は競合過程であり, その反応速度の和は測定装置の時間分解能 30—40 ps 程度かそれ以下であった. しかし, エキシマー蛍光には遅い立ち上がりが観測された. Figure 10 に示すように Ph-HMM crystal を分散させた場合も 290 nm, 305 nm, 310 nm で測定した蛍光減衰曲線には立ち上がりは観測されず, 360 nm で測定したエキシマー蛍光にのみ立ち上がりが観測された. この結果は 77 K においても同じであった.



(a)



(b)

Figure 10. Fluorescence decay curves of Ph-HMM crystal in H_2O (a) and in MeOH/EtOH (b) at 295 K.

測定された蛍光減衰曲線を解析するためのモデルを考える. 観測されている発光種は, フェニル基モノマー (励起エネルギー供与体, D*と記す), 色中心 (C), エキシマー (エネルギー受容体, A*と記す) の 3 種であるから, 考え

られる反応は,

$D + h\nu \rightarrow D^*$　　δ 関数励起　　(1)

$D^* + h\nu_D \rightarrow D$　　反応速度: k_D　　(2)

$D^* + D \rightarrow A^*$　　反応速度: k_E　　(3)

$D^* + C \rightarrow D + C^*$　　反応速度: k_Q　　(4)

$C^* + h\nu_C \rightarrow C$　　反応速度: k_C　　(5)

$A^* + h\nu_A \rightarrow 2D$　　反応速度: k_A　　(6)

$A^* \rightarrow D^* + D$　　反応速度: k_B　　(7)

である. D*, C*, A* の時間当たりの変化量は,

$$dD^*(t)/dt = -(k_D + k_E + k_Q)D^*(t) + k_B A^*(t) \quad (8)$$

$$dC^*(t)/dt = k_Q D^*(t) - k_C C^*(t) \quad (9)$$

$$dA^*(t)/dt = k_E D^*(t) - (k_A + k_B)A^*(t) \quad (10)$$

で表される.

全ての反応速度が時間に依存しない速度定数の場合, モノマーおよびエキシマー蛍光の時間依存性は (8)—(10) 式の連立微分方程式の解で, (2)—(7) の速度定数で表される 2 つの時定数を持つ指数関数の和となる. 蛍光スペクトルから判るように, 330 nm 以下の波長領域ではモノマー蛍光と色中心の蛍光とが重なっているため, この波長領域の蛍光減衰曲線は少なくとも 3 成分の指数関数の和となるはずである. 前章で述べたように, 色中心の蛍光減衰曲線が 2 成分の指数関数であると最低 4 成分となる. Figure 10 に示した各波長の減衰曲線を 2 ないし 3 成分の指数関数の和として解析した. 水に分散させた系の 300 nm は 93±22 ps, 800±110 ps および 4.8±0.5 ns の 3 成分 (σ=7.9), 360 nm は 140±250 ps の立ち上がりと 6.5±0.5 ns の減衰の 2 成分 (σ=7.9) であった. また, MeOH/EtOH 中では, 290 nm: 150 ps, 540 ps, 2.6 ns (χ^2=1.19); 305 nm: 270 ps, 1.2 ns, 3.6 ns (χ^2=1.36); 310 nm: 150 ps, 730 ps, 3.9 ns (χ^2=1.30); 360 nm: 100—500 ps の rise と 5.9 ns の decay (χ^2=1.08—1.10) であった. さらに, MeOH/EtOH 中 77 K では, 290 nm : 770 ps, 3.3 ns, 6.9 ns (χ^2=1.13); 305 nm: 2.5 ns, 7.0 ns (χ^2=1.03); 360 nm: 880 ps の rise と 7.2 ns の decay (χ^2=1.05) であった. 大雑把に言って, 短波長側の最も短い時定数でエキシマー蛍光が立ち上がっており, モノマー (および色中心) 発光は 3 成分の減衰, エキシマー発光は 1 成分の立ち上がりと 1 成分の減衰時定数で表された. しかし, モノマー蛍光と色中心発光の時定数をそれぞれ分離して求めることは出来なかった. 解析の精度が低い理由は, 測定した減衰曲線の光子数が少ないためである. 短波長側のピークカウントは 500—1000 (測定時間 1.5〜3 時間), 長波長側のピークカウントは 100—300 (測定時間 2.5〜6 時間) である. 測定条件を検討したが, 現状では数 10 回測定してそれらを足し合わすしかない. 代表的な波長を選んで現在進めている.

以上述べた議論は反応速度が時間に依存しないと仮定した. これは, モノマー励起状態は等方的にランダムに移動し, 色中心もランダムに分布していることを仮定している. Ph-HMM crystal の壁面構造は少なくとも細孔の軸方向と円周方向ではその分布状態が異なっていると考えられる. Figure 7 に示したように, 粉末 X 線散乱の結果では軸方向に 7.6Å 間隔の周期構造が観測され, 円周方向の規則性は観測されていない. 従って, モノマー励起状態が移動しうるとすると軸方向と円周方向で速度が異なる可能性が高い. また, モノマー励起状態がほとんど動かないと仮定すると, 色中心へのエネルギー移動が Förster 機構であるとすればエネルギー移動の遷移確率は距離に依存するためその反応速度は時間経過と共に変化する. 色中心と関係している可能性があるシラノール基の量を ^{29}Si NMR で調べた結果, Ph-HMM crystal の組成は $(Ph\text{-}Si_{1.67}H_{0.33}O_3)_n$ であり多くの Si-OH 基があることが判った. これは BTEB の縮合反応が不完全に進行していることを示す. 壁面の OH 基は相互に水素結合相互作用すると共にフェニル基とも π-OH 型の水素結合をしていることが知られている[15]. このように平均的に 3 つのフェニル基あたり 1 つの OH 基があると, フェニル基の近傍に OH 基に関係すると考えられている可視領域の色中心[2)16)〜18)]が存在する可能性が高い.

色中心へのエネルギー移動とエキシマー生成は競合過程にあると考えられるため, モノマー蛍光の減衰曲線は非指数関数となり, エキシマー蛍光の立ち上がりも非指数関数となる. この場合の最も単純な反応スキームのモデルと反応速度式, モノマーとエキシマー濃度の時間依存性を Figure 11 に示す. 図中の k(t) は色中心へのエネルギー移動速度 (k_Q) とエキシマー生成速度 (k_E) との和である. 色中心の濃度と k(t) の解析的な式はわからないため, 実測した D*(t) を指数関数の和として近似し, 時間 t における微係数と D*(t) の値を用いて A*(t) の数値解を計算した. Figure 12 に実測値と計算結果を示した. エキシマー蛍光の立ち上がりと減衰が良く再現されている.

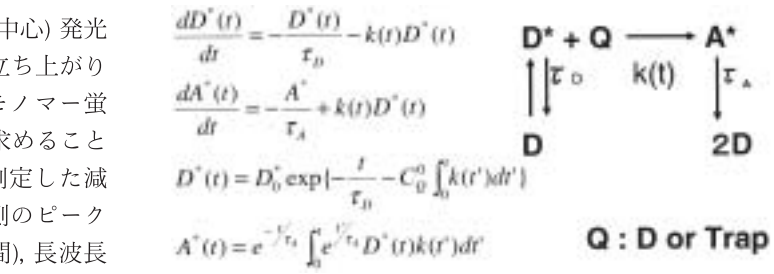


Figure 11. Reaction scheme and rate equations for time-dependent reaction rate model.

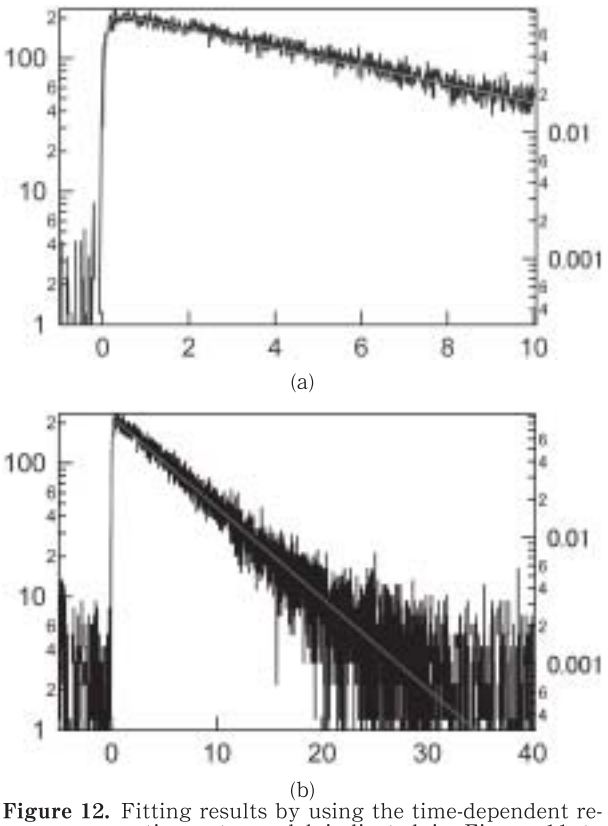


Figure 12. Fitting results by using the time-dependent reaction rate model indicated in Figure 11 to the rise and decay curve of the excimer fluorescence of Ph-HMM in H_2O at 295 K.
(a): short time region. (b): long time region.

以上2つの典型的なモデルを用いて蛍光の時間依存性を解析した. 最初に述べた反応速度が時間に依存しない場合は, モノマー励起状態が等方的に移動することができ, ランダムに分布している色中心およびエキシマーサイトと反応することを想定している. 時間に依存する反応速度のモデルとして, モノマー励起状態が励起された位置に留まって移動しない場合を想定した. エキシマー状態は隣接分子との熱揺らぎで生成する. 色中心へのエネルギー移動機構を双極子—双極子相互作用と考えて, D* 濃度の時間依存性を扱った. モデルの妥当性などの吟味については, 実測値の S/N 比を向上させ数値解析に耐える精度にする必要があり, データの蓄積を進めている.

Ph-HMM amorphous の蛍光スペクトルは MeOH/EtOH 中で 306 nm に極大波長があり, crystal と比較すると 300 nm より短波長側のモノマー蛍光が非常に弱く, また, 330 nm より長波長側に観測されるエキシマー蛍光も相対的に弱い. 更に, 蛍光励起スペクトルは 300 nm 付近まで裾を引き, そのスペクトル幅は短波長側にも裾を引いて crystal より広がっている (Figure 8 (b) (4) 参照). Amorphous の蛍光スペクトルの温度依存性を測定した結果, 80 K においてもモノマー蛍光強度はあまり強くならず crystal で測定された 150—175 K のスペクトルとほぼ同じ形状を示し 306 nm に極大を持つスペクトルであった. 励起スペクトルはモニターする蛍光波長に依存して極大波長が僅かながら異なり振動構造のピーク比も異なった. シラノール基の量は, Table 2 に示すように crystal の 1.73 倍と多くその平均構造は $(\text{Ph-Si}_{1.43}\text{H}_{0.57}\text{O}_3)_n$ であった. 以上の結果から, Ph-HMM amorphous の場合は基底状態で何種類かの会合状態があり励起状態から色中心へのエネルギー移動が主たる緩和過程であるといえる.

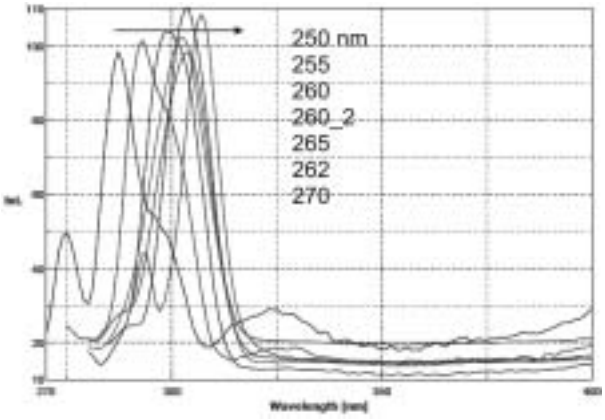
以上が有機—無機ハイブリッドメソ多孔体の基本的な化合物であるベンゼンシリカメソ多孔体の励起状態の挙動に関する概要である.

筆者が当初興味を持ち調べてみたいと考えたことは, メソ多孔体中の制限された空間に閉じ込められた水溶液が示すバルクの熱的, 光物理・光化学的性質であった. しかし, 観測された結果は壁面の不均一な局所構造に依存したミクロな分子間相互作用が重要で, バルクの平均的な構造や物理化学的な性質は分光学的な研究手法によって特徴付けることが困難であることが判った. 結果的には, ナノサイエンスが直面している現状と同様に, もう一歩立ち入った分子レベルでの分子間相互作用の制御が重要であるということである. 有機—無機ハイブリッド界面を有する化合物群を用いた励起エネルギー移動, 光電子移動・輸送, 各種の触媒作用などの機能性を持った反応場への応用が期待されているが, 壁面の局所的な構造欠陥やダイマーサイトなどの制御が現在知られている自己組織化だけでは不十分であることを示唆していると考えられる.

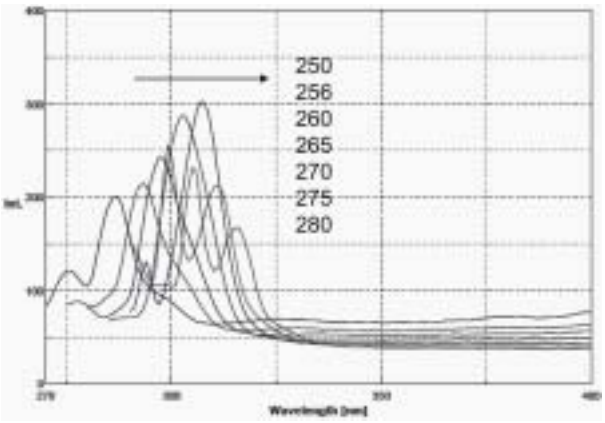
4. メソ多孔体壁面の光学活性な紫外・可視領域の構造欠陥

2章および3章で述べたベンゼンおよびフェニル基の励起状態のダイナミクスで光活性構造欠陥 (色中心) が蛍光状態の失活過程に主要な役割を果たしていることを述べた. 構造欠陥を制御することは石英ガラスの光学やエレクトロニクス分野への応用研究の大切な課題でもあった[1]. この章では, 紫外・可視領域に吸収と発光を示す欠陥の構造や化学種, 生成機構などに関する報告例を参考にしながらメソ多孔体の発光の特長について述べる. シリカガラスの光学活性欠陥種の研究は, ESR, NMR および吸収や振動分光, 理論的取り扱いによって調べられた[1)16)19)~22)]. ガラス中の紫外・可視領域の発光種生成の前駆体は, Si-Si, Si-O-O-Si, SiH, Si-OH などである.

メソ多孔体やシリカ微粒子の研究例を報告する前に, この報告で用いたメソ多孔体の発光とその励起スペクトルを示しその特徴を記す. Figure 3 ではベンゼンの最低励起1重項状態のエネルギーに対応する 260 nm 付近で励起した場合の FSM-16 と SBA-15 の欠陥の発光ス



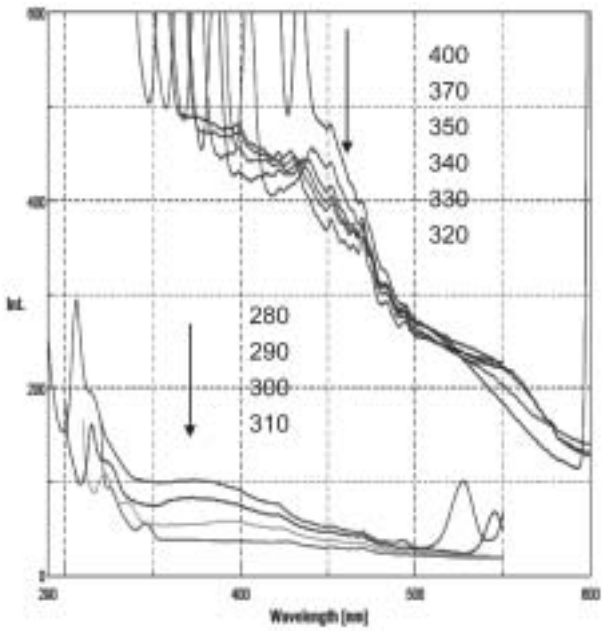
(a)



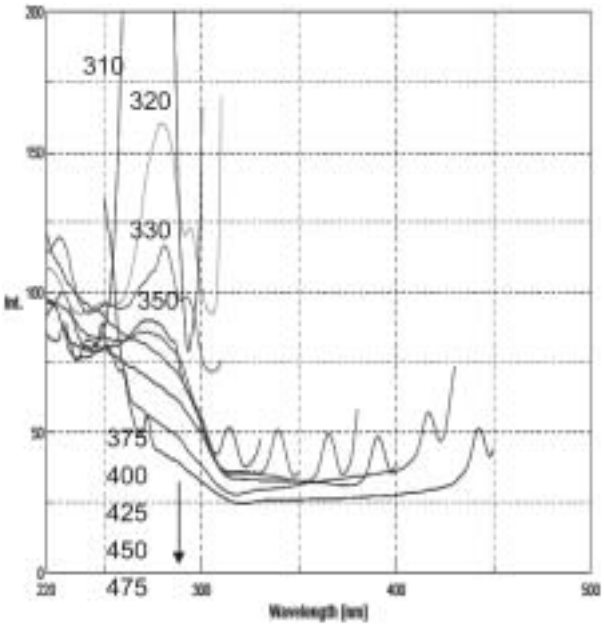
(b)

Figure 13. Photoluminescence spectra of FSM-16 (a) and SBA-15 (b) powder excited at different wavelengths at room temperature. Slit widths of excitation and emission are 1 nm and 3 nm, respectively, except for 260_2 (10 nm and 1 nm) and 262 (5 nm and 5 nm) in a.

ペクトルを示したが, 励起波長を変化させると発光スペクトルは大きく変化する. Figure 13a に FSM-16 の発光の室温における励起波長依存性を示す. 励起波長を変えると発光スペクトルも変化し, また, その形は分光器のスリット幅にも依存する. すなわち, 300 nm 付近の発光種は周囲の環境の違いによる不均一幅を持っていることが判る. (b) に示した SBA-15 の場合も同様である. Figure 13 には 400 nm までの発光を示しているが, 700 nm 付近まで弱い発光が観測される. Figure 14 には Et-HMM [$(SiO_{1.5}$-CH_2CH_2-$SiO_{1.5})_n$] をより長波長で励起した場合の発光スペクトル (a) とその励起スペクトル (b) を示した. 320 nm より長波長で励起した場合のスペクトルは 10 倍余り拡大して示してある. 発光は, 300 nm 付近と 360 nm から 500 nm に亘る発光が見られる. 300 nm 付近の発光は FSM や SBA で見られたように 250 nm から 300 nm 領域の励起で強く発光し, 長波長側の発光は, 230 nm に極大を持つ強い吸収と 300 nm より長波長側の弱い吸収からなっている. Figure 15a と



(a)



(b)

Figure 14. Photoluminescence (a) and excitation (b) spectra of Et-HMM powder at room temperature. Excited and monitored wavelengths are indicated in the figure. Slit widths of excitation and emission spectrometers are 3 nm.

b には, 後に議論するが Si-OH 結合を増やすために, 純水中に半年間浸した Ph-HMM crystal (a) および amorphous (b) の水中に分散した溶液の発光スペクトルを示した. 360 nm から 500 nm に亘る発光は励起波長の変化と共に徐々にピーク波長を変えていることが判る. また, 400 nm 付近で励起すると 550 nm から 700 nm に亘る弱い発光が観測されている. Figure 15c と d に Ph-HMM crystal (c), amorphous (d) の粉末を用いて

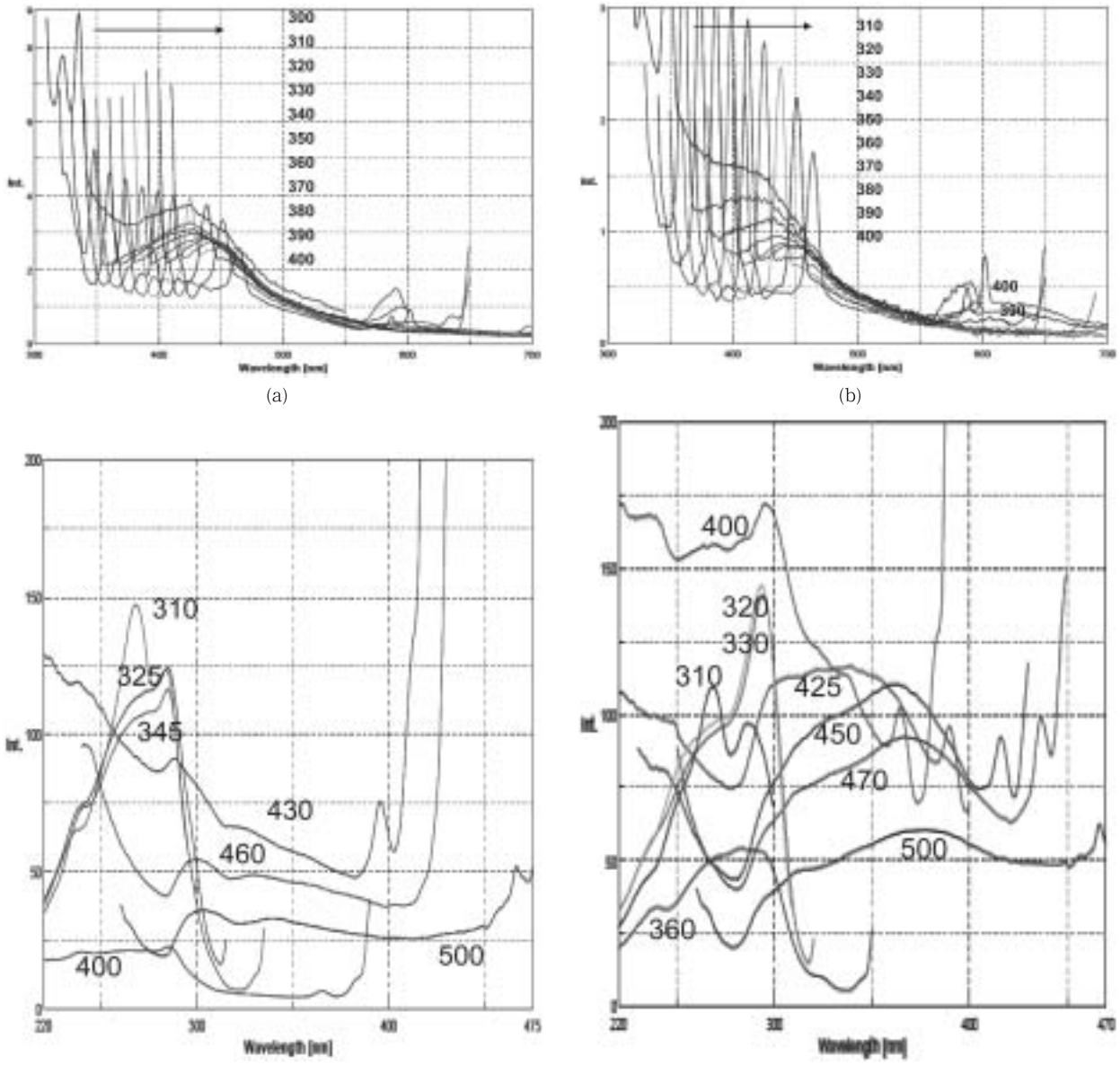


Figure 15. Photoluminescence spectra of Ph-HMM crystal (a) and amorphous (b) dispersed in water at room temperature, and excitation spectra of Ph-HMM crystal (c) and amorphous (d) powder monitored at different wavelengths at room temperature. Slit widths of excitation and emission spectrometers are 3 nm.

測定した励起スペクトルを示した. 分散溶液の場合も同様の励起スペクトルであった. 310 nm から 400 nm 領域でモニターした場合の 250 nm から 300 nm に極大を持つ励起スペクトルは, 細孔壁を構成しているフェニル基による蛍光が強い波長領域であるため, この領域にあると考えられる色中心の吸収スペクトルに対応するスペクトルは明確ではない. (a), (b) に示した 450 nm 付近に極大を持つ発光種の吸収スペクトルは 300 nm から 400 nm および 200 nm 付近にあり, amorphous ではブロードな極大波長がシフトしていることもはっきり判る. この吸収帯が 2 で述べた FSM-16 および SBA-15 にベンゼンを吸着させた系で, エキシマーからのエネルギー移動により 380—450 nm 領域に観測された弱い発光の吸収スペクトルに対応していると解釈される. また, この発光は BP-HMM [$(SiO_{1.5}$- biphenylene-$SiO_{1.5})_n$] フィルムでも観測され, 375 nm で励起した場合の発光減衰曲線は 2 つの指数関数の和で解析でき, その寿命は 900 ps と 4 ns であった[23].

上記の発光と関係していると考えられるメソ多孔体シリカを用いた研究がいくつか報告されている. 中性の界面活性剤を用いて合成した MCI-1 を用いた研究では, 254 nm で励起した場合 3.19 eV (319 nm) と 2.94 eV (422 nm) に極大を持つ発光が測定された[6]. この試料を室温で 2 時間水に浸した後, 再び 550℃で 6 時間縮合さ

せた試料では, 3.89 eV の発光が少し高エネルギー側にシフトして非常に強くなり, 2.94 eV の発光は大きく減少した. この結果とカチオン性界面活性剤を用いて合成された MCM-41, MCM-48 などの報告を基に, 3.89 eV の発光種は Si-OH と酸素分子が反応して $Si\text{-}O_2$・が起源であるとした. また, 2.94 eV の発光種は Si-OH と水分子から Si-H を経て生成した Si・が起源であるとした. また, sol-gel 法で合成した多孔性シリカでは, 340 nm の発光でモニターした励起スペクトルは 225 nm 付近に極大を持ち, 250 nm から 280 nm あたりが平坦なスペクトルを観測した. 250 nm で励起したとき観測された 3.7 eV (335 nm) の発光は 2.0 ns の寿命を持つ表面シラノール (Si-OH) と水分子が水素結合した状態とし, 3.9 eV (320 nm) の発光は 20 ns の寿命を持つシラノール同士の水素結合体であるとした[17)18)]. Uchino らはナノメートルサイズの粉末シリカ (Aerosil 380) を用いて, 400 nm 辺りに極大をもち 450 nm に肩を持った, Figure 15a に良く似た発光を観測した[7)8)]. この発光は 300 ℃で熱処理するとピークの強度比が逆転し 450 nm に極大をもつ発光に変化した. この発光の時間依存性は非指数関数となり, 不均一系の現象として $\exp[-(t/\tau)^{\beta}]$ 型で解析し, τ＝1.3 ns, β＝0.50 (400 nm 励起) を得た. また, この発光種として, 2 つの＝$Si(OH)_2$ から生成した＝$Si(O_2)$と: Si＝ が相互作用している欠陥対 (真空中では＝Si---Si＝) であると主張している[7)8)].

上記のように, 紫外・可視領域の発光種はシラノール基が関与する可能性が指摘されており, また, 1 つの化学種ではなく相互作用するシラノール基や欠陥対或いは水分子が関与する微妙な状態と考えられている. さらに, Aerosil 380 の表面にオクタデシルトリクロロシラン (OTS) の単分子層を吸着させると 77 K から 450 K の温度領域でやはり 430 nm 付近に極大を持つ発光が観測され, 近傍の OTS 分子が凝集した状態からの発光と予想されている[24)]. この発光強度は温度上昇に伴って一様に減少するがその発光減衰曲線 (3.8 ns と 19 ns の 2 成分) の形は変化せず, 温度変化に伴って輻射遷移と無輻射遷移過程とが相関しているような奇妙な現象を示す.

Figure 15 に示したように, Ph-HMM を長期間水に浸しておくと 400 nm 付近の発光が定性的ではあるが強くなっている可能性が高い. このような測定結果を得たので, この研究で使用したメソ多孔体の OH 基含有量を測定した. その結果を Table 2 に示す. FSM-16 と SBA-15 は高温で縮合させるため OH 基の含量は Ph-HMM などの有機化合物を含む系に比べて非常に少ない. 欠陥からの発光の量子収量の測定は未だであるが, 蛍光スペクトルの測定では, 300 nm 付近の発光強度は Et-HMM に比べて FSM-16 と SBA-15 の方が遥かに強い. また, 400 nm から 500 nm にかけての発光はほぼ同程度であった. これらの結果は発光種の同定と共に定量的な実験が必要であることを示している.

Table 2. Silanol species contents in the mesoporous materials used in this study

	Et-HMM $EtSi_{1.5}H_{0.5}O_3$	Ph-HMM crystal $PhSi_{1.5}H_{0.5}O_3$	Ph-HMM amor. $PhSi_{1.5}H_{0.5}O_3$	FSM-16 $Si_{02}H_{0.04}O_3$	SBA-15 $Si_{02}H_{0.04}O_3$
T_1	5.9%	6.4%	14.2%		
T_2	46.1	37.2	56.6		
T_3	48.0	56.4	29.1		
Q_2				0.4%	0.4%
Q_3				29.6	29.7
Q_4				69.9	69.9

T_n: C-Si $(OSi)_n (OH)_{3-n}$　Q_n: Si $(OSi)_n (OH)_{4-n}$

5. 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, 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助けていただいた. メソ多孔体の合成と構造に関する基礎データの提供などでは先端研究センター稲垣研究グループの稲垣伸二リーダー, 谷孝夫氏, 後藤康友氏をはじめグループの方々に助けていただいた. 分析解析部の広瀬美治部長には微分可能な任意の関数を用いる蛍光時間依存性の de-convolution program を作って頂いた. 時間相関光子計数測定に必要な再生増幅器, OPA などレーザーシステムの運転と調整・整備およびデータ解析では材料物性研究室の山中健一氏に大変お世話になった. 豊田工業大学大学院の鈴木健伸助教授には石英ガラスの構造欠陥についていろいろ教えていただいた. 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フェロー, 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) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids **239**, (1998) 16, and references cited therein.
2) B. Yao, H. Shi, X. Zhang and L. Zhang, Appl. Phys. Lett., **78**, (2001) 174.
3) A. Anedda, C. M. Carbonaro, F. Clemente, R. Corpino and P. C. Ricci, J. Phys. Chem. B, **109**, (2005) 1239.
4) C. M. Carbonaro, F. Clemente, R. Corpino, P. C. Ricci and A. Anedda, J. Phys. Chem. B, **109**, (2005) 14441.

5) J-M. Shieh, A-T. Cho, Y-F. Lai, B-T. Dai, F-M. Pan and K-J. Chao, Electrochem. Solid-State Lett., **7**, (2004) G 319.
6) C. Bouvy, W. Marine, R. Sporken and B-L. Su, Chem. Phys. Lett., **420**, (2006) 225.
7) T. Uchino, N. Kurumoto and N. Sagawa, Phys. Rev. B, **73**, (2006) 233203.
8) A. Aboshi, N. Kurumoto, T. Yamada and T. Uchino, J. Phys. Chem. C, **111**, (2007) 8483.
9) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, Nature, **416**, (2002) 304.
10) T. Okada, K. Yamanaka, Y. Goto and S. Inagaki, Polish J. Chem., **82**, (2008) 729 (Special Issue dedicated to Prof. Z. R. Grabowski).
11) S. Kittaka, S. Ishimaru , M. Kuranishi, T. Matsuda and T. Yamaguchi, Phys. Chem. Chem. Phys., **8**, (2006) 3223.
12) M. Nakahara, C. Wakai and N. Matsubayasi, J. Phys. Chem., **99**, (1995) 1377.
13) V. M. Agranovich and IU. V. Konobeef, Optics Spectroscopy **6**, (1959) 421.
14) M. D. Galanin, Sh. D. Khan-Magonetova, Z. A. Chizhikova, M. I. Demchuk and A. F. Chernyavskii, J. Luminescence, **9**, (1975) 459.
15) B. Onida, B. Camarota, P. Ugliengo, Y. Goto, S. Inagaki and E. Garrone, J. Phys. Chem. B, **109**, (2005) 21732.
16) L. Skuja, M. Hirano and H. Hosono, Phys. Rev. Lett., **84**, (2000) 302.
17) A. Anedda, C. M. Carbonaro, F. Clemente, R. Corpino and P. C. Ricci, J. Phys. Chem. B, **109**, (2005) 1239.
18) C. M. Carbonaro, F. Clemente, R. Corpino, P. C. Ricci and A. Anedda, J. Phys. Chem. B, **109**, (2005) 14441.
19) E. P. O'Reilly and J. Robertson, Phys. Rev. B, **27**, (1983) 3780.
20) H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki and Y. Hama, Phys. Rev. B, **48**, (1993) 15584.
21) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids **167**, (1994) 229; **179**, (1994) 51.
22) H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito and Y. Ohki, Phys. Rev. Lett., **72**, (1994) 2101.
23) 山中健一, 私信.
24) N. Sagawa and T. Uchino, Appl. Phys. Lett., **87**, (2005) 251923.

紫外光による湿潤空気から水滴の生成 III[%]

吉原經太郎* 坂本陽介** 川崎昌博**

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

Keitaro YOSHIHARA*, Yousuke SAKAMOTO** and Masahiro KAWASAKI**

We firstly review the present status of the research of water mist/droplet formation by irradiating deep UV-light on wet ambient air. Secondly we describe the recent progress on the subject. Water aerosol was observed at room temperature with no temperature gradient. Aerosol particle-size distributions and growth were observed with a time-resolution of *ca*. 30 sec by a particle spectrometer. Hydrogen peroxide (H_2O_2) was directly demonstrated for the first time to be a precursor of initial nucleation of water with three different aerosol formation schemes at 263 K; a) from the mixture of H_2O_2 and water vapor under atmospheric pressure in the dark, b) from the mixture of ozone and water vapor in the dark, and c) with UV-light irradiation at 266 nm. In the latter two cases either thermal or photochemical formation of H_2O_2 enhances aerosol formation. These results indicate that H_2O_2 has an ability to capture water molecules.

1. は じ め に

過冷却状態にある湿潤空気から水滴や氷粒を作るには, 何らかの刺激が加えればよい. 本来の状態である水または氷が生ずる. 低温で適切な不純物を加えるか, ないしは核となる物質が存在すれば, これが氷結核として働き, 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[1] と中谷宇吉郎[2]である. Langmuir 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. この考えの下に第二次世界大戦直後の 1946 年頃から多くの物質の核としての能力が試されて実用に供された. 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) ドライアイスなどを空気中に散布して, 人為的に強制冷却すること, あるいはこれらを併用することによって人工降雨実験が行われたが, 現在でもこの方法が研究され, 実践されている.

1) の場合, ヨウ化銀, 臭化銀, 食塩などの微粉末が用いられる. ヨウ化銀の結晶は氷の結晶と結晶系が等しく, また氷の酸素間の原子間距離と Ag と I のそれとがほとんど一致しているため, 水分子が吸着し易いと説明されている. また, 食塩は潮解性が高い物質であることが, 核としての能力が高い原因とされている[1].

人工降雨の実験はわが国では気象研究所が上越山岳地帯などにおいてドライアイス散布の方法で継続的研究を行っている[3]. また, 本年には四国において食塩散布の方法を試みる計画になっている. 九州大学などは 1999 年玄界灘において液体炭酸を用いて実験を行った[4].

一方, 中谷は雪の結晶の美しさとその多様性に魅せられて, 雪の形態と温度湿度の関係などを研究して, いわゆる「中谷ダイアグラム」を完成させた. また, 実験室で美しい 6 角形の雪の華を作りその条件などを明らかにした[2].

上記とは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. 1869 年 Tyndall は気体の有機物と塩化水素をガラス管に入れて“Electric Light”を照射すると煙が発生することを見出した[5]. しかし, この生成物や反応機構などの研究は行われていない. また, 同様な研究もほとんど行われなかった. 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 (大気中に存在する液相または固相の微粒子) ができることがいくつか報告された. 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[6]. 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[7][8]. 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[9]. 酸素を加えることによって著しく

2008 年 2 月 13 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 京都大学大学院工学研究科
% 引用文献 12) が本シリーズ II である.

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. また, これらの研究は「核形成」とは別の次元で研究されてきている.

2. 研究の経緯

2005 年に ArF レーザー光 (発振波長 193.3 nm のパルス光, 約 200 mJ/パルス) 照射によって湿潤空気から水滴ないし氷粒が顕著に生ずることをはじめて見出した[10)11)]. その後, 低出力 (僅か 0.5 W 程度) の低圧水銀灯 (発光波長 184.9 nm, 253.7 nm などの定常光) の照射でも同様な現象が起こることを示し, 反応機構の解明を行ってきた[12)13)]この経緯を簡単にまとめる.

2.1. 現　　象

反応容器として, 下記の 3 種を用いたが何れでも水滴ないしは氷粒が生じた. 対流型反応容器 (上部が冷たく, 下部が暖かい), 拡散型反応容器 (前者の逆), 中間型 (上下を零度, 中央部が中間温度, 又は室温で温度勾配が無い) はそれぞれ特徴的な生成物の挙動を示した. 対流型では粒子は対流によって激しく動き, 拡散型では粒子はほとんど動かない. 中間型では上下の温度差がある場合にはかなりの動きがあった.

2.2. 光　　源

この現象はパルス紫外線レーザーを用いる必要のない一般的な現象であり, 定常的な紫外光線 (低圧水銀燈) を用いても水滴が生じる[8)]. 反応効率は非常に高く, 外部から反応容器へ積極的に (2–4 L/min) 湿潤空気を供給すれば, 10 リットルの反応容器を霧で満たすのに 0.1 W 水銀灯を数秒照射すればよい[12)13)].

2.3. 反 応 機 構

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[10)]. またどの化学種もイオン化されない.

次の反応機構を提出した.

酸素の光解離とオゾン生成[14)15)]

$$O_2 + h\nu_1 \rightarrow O_2^* \quad (1)$$

$$O_2^* \rightarrow 2O(^3P) \quad (2)$$

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

オゾンの光解離と酸素原子 $O(^1D)$ の生成.

$$O_3 + h\nu_2 \rightarrow O_3^* \quad (4)$$

$$O_3^* \rightarrow O(^1D) + O_2 \quad (5)$$

$$O(^1D) + O_2 \rightarrow 2O_2 \quad (6)$$

OH ラジカルと HO_2 ラジカルの生成.

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH \quad (7)$$

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2 \quad (8)$$

最終安定物質過酸化水素 (H_2O_2) の生成.

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (9)$$

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. 本報告 (III) では過酸化水素の主要な役割について, さらに進んだ研究結果を示す. 反応中間体である OH や HO_2 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.

2.4. 中間体の検出と気相反応シミュレーション

2.3. で示した気相反応機構を証明するために反応中間体としてのオゾンと HO_2 ラジカルを同時に検出して, その絶対量と生成量比を求めた. また, 気相反応のコンピューターシミュレーションを行った. シミュレーションでは上記の反応を含めて, 本反応に関連のある 27 の反応式 (このうち 5 つが光化学反応) の連立微分方程式を解いた. その結果, 中間体の絶対量, その比, 2 つ反応種の比例関係を完全に再現することが分かった. 中間体の測定とシミュレーションの定量的一致は提案した反応機構が正しいものであることを示した[12)13)].

3. 実　　験

上記のこれまでの結果を得て, 次の 3 種類の実験を行った. 3–1) の室温温度勾配のない反応容器でも粒子が生成することを見出すことができて, さらに広い範囲の「粒子生成条件」が得られた. 室温での実験が可能になった結果, 3–2) 粒子分布スペクトルメーターを用いて, 粒子サイズとその分布, さらに粒子成長の時間過程を追って解析することが出来るようになった. 3–3) 低温で粒子の生成を直接調べる唯一の方法として, Cavity-Ring-Down Spectroscopy (CRDS) によって, 種々の反応段階で粒子が生成する機構を調べた.

3.1. 室温湿潤空気の水滴発生

室温の温度勾配のない状態での水粒子の発生は次の 2 種類の反応容器を用いて行った. Fig. 1 に比較的大型の反応容器を示す. プラスチックで覆ったこの容器の大き



Fig. 1. 大型反応容器. サイズは 1.2 m×1.2 m×0.6 m (864 リットル) で室温, 温度勾配なしの条件で用いた.

さは 432 リットル (1.2×1.2×0.6 m^3) である. 金属の何らかの影響が出ないように, プラスチックは金属フレームの内側に張った. この内部に水を満たした皿を設置して一晩室温に放置すると相対湿度は 90–100%に達する. 濡れたタオルに風を送ればはるかに早く (たとえば 2–3 時間で) 同等の相対湿度を得ることが出来る.

本論文シリーズ II[11] で報告したピクニックボックスを改良した反応容器 (約 50 リットル) を同様な方法で用いることも出来る. 粒子サイズ測定はこのピクニックボックス型を用いた.

3.2. 粒子サイズ分布と粒子の成長: 水エアロゾルの粒子分布分析装置による観測

実験に用いた装置は MSP 社 の 1000 XP 型の広範囲粒子系分布測定装置である. この装置は粒子系の小さい部分 (10 nm–500 nm) は Differential Mobility 分析装置 (DMA) によって行い, 粒子径の大きな部分 (350 nm –10,000 nm) はレーザー光散乱 (LPS) によって行っている. 30 秒ほどの時間分解能を持っているので (DMA 測定) 粒子成長の過程を追うことが出来る.

3.3. 水エアロゾル粒子の生成: CRDS 法による粒子の測定

Cavity-Ring-Down Spectroscopy (CRDS) の実験装置の概略図を Fig. 2 に示す. 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻川崎研において製作されたものである[16]. この装置は感度が高いので粒子生成の初期過程を追跡することが出来る. この装置は光共振器内の吸収や散乱を測定するものである. このためのレーザーには Spectra Physics MOPO-SL を用いている. 反応誘起のためのレーザーとしては Spectra Physics CGR-250 または Lambda Physik OPTex PRO を用いた. 共振器構造とミラーなどについては文献 17 と同等である[17]. エンドミラーからの出力は適切なバンドパスフィルターを通した後に光電子増倍管 (Hamamatsu Photonics, R212 UH) で測定した. 光信号の減衰はデジタルオシロスコープ (PICO, ADC-212) で測定した.

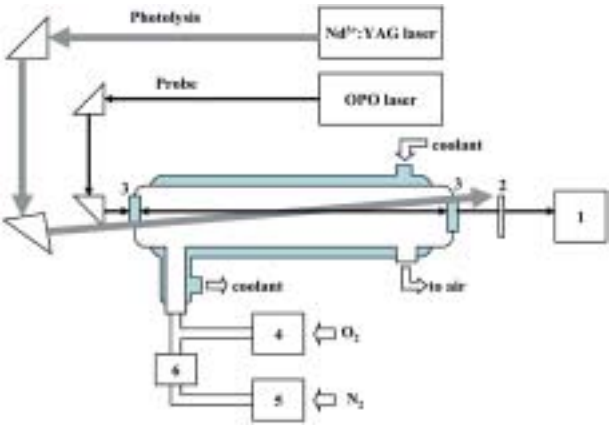


Fig. 2. キャビティー・リング・ダウン分光 (CRDS) 装置の概念図. 1: 光電子増倍管, 2: バンドパス・フィルター, 3: 高反射鏡, 4: 低圧水銀燈 (184.9 nm), 5: 窒素ガスをキャリアーガスとする水または過酸化水素バブラー, 6: 湿度計.

共振器内に吸収または散乱体がある場合その中にある光の強度は次の式で表される.

$$I(t) = I_0\exp(-t/\tau) = I_0\exp(-t/\tau_0 - \alpha_{ext}cdt/L) \quad (10)$$

ここで I_0 と $I(t)$は時刻 0 と t の光強度で, τ と τ_0 はそれぞれ光吸収物質が共振器内にある時とない時の信号減衰時間である. α_{ext} は吸光係数, d は吸収光路長 (0.5 m) である. L は共振器長, c は光速である.

α_{ext} は粒子の数と大きさの関数であるが, これは次の式で記述される.

$$\alpha_{ext} = N\sigma_{ext} = \frac{1}{4}\pi ND^2Q_{ext} \quad (11)$$

ここで σ_{ext} は消光断面積, Q_{ext}, は消光効率で粒子の Beer の法則の消光断面積と実際の粒子の面積の比, N は粒子の数密度, D は粒子の直径である.

CRDS の容器は円筒パイレックスガラス (内径, 21 mm) 測定領域の温度は 263 K に保ち, 気体の入り口と出口の温度差は 1 K 以下, 気圧は 1 気圧である.

オゾンは低圧水銀灯 (Hamamatsu Photonics, L 937-02) の照射によって生成させた. 生成するオゾンの濃度は水銀共鳴線 253.7 nm におけるオゾンの吸収断面積 (1.15×10^{-17} cm^2 $molecul^{-1}$) を用いて, $(0.3-1.7)\times10^{15}/cm^3$ と計算された. すべての化合物は市販品を精製せずに用いた. 過酸化水素は 30%水溶液, 窒素は＞99.99%, 酸素は＞99.995%である.

4. 実験結果と討論

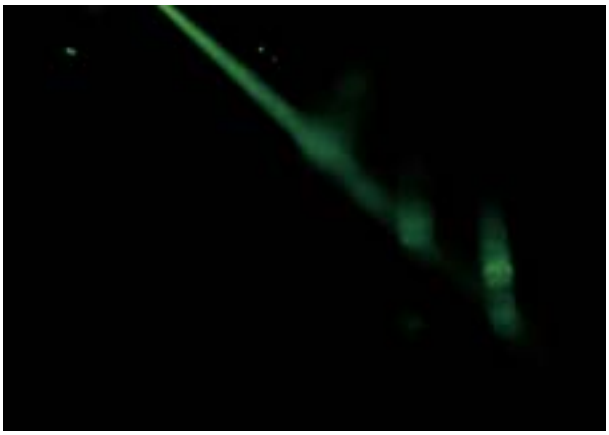
4. 1. 室温湿潤空気の水滴発生

Fig. 3 は水エアロゾル発生の様子を示す. Fig. 3a) は大型反応容器 (Fig. 1) で光照射以前のレーザー光散乱の様子を示す. 温度は 22.9 度, 相対湿度は約 99%である. 本図にはほとんど散乱は観測されないが, 実際には空気中に浮遊する微粒子による散乱が僅かに目視できる. Fig. 3b) に 70 W の低圧水銀灯を反応容器の空間内で 2 分間照射した場合の光散乱を示した. 散乱がはっきり観測される. この図は光線の斜め前方から観測しているもので, 光って見える部分の長さは約 1 メートルである.

室温で温度勾配のない場合, 水エアロゾル粒子は, 反応容器が低温の場合に比較して, 小さいと思われる. 大きな粒子からの散乱光やきらきら光る散乱光は見られず, 弱くてぼんやりしたものになっている. このことは, 4.2. で示す粒子分布観測からも証明される.



a)

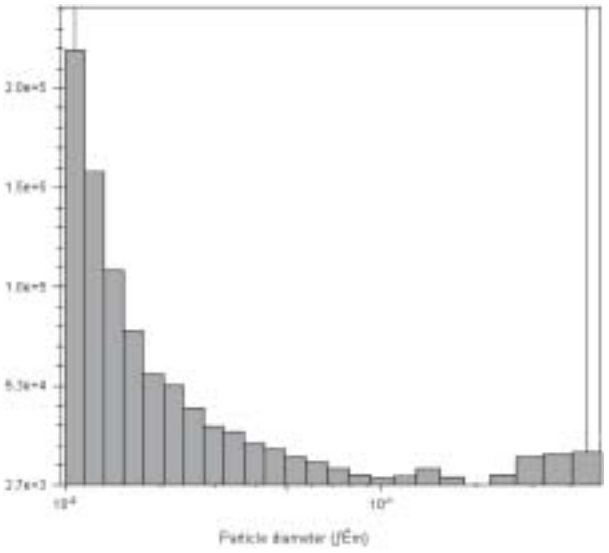


b)

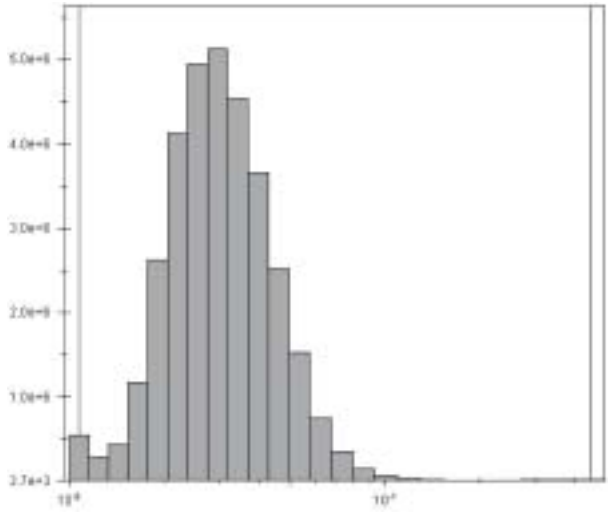
Fig. 3. 大型反応容器での室温, 温度勾配の無い状態での光照射効果. Fig. 2 a): 光照射前. 温度は 22.9 度, 相対湿度は約 99%. Fig. 2b): 70 W の低圧水銀灯で 2 分間照射した後の光散乱.

4.2. 室温での粒子分布分析装置による観測

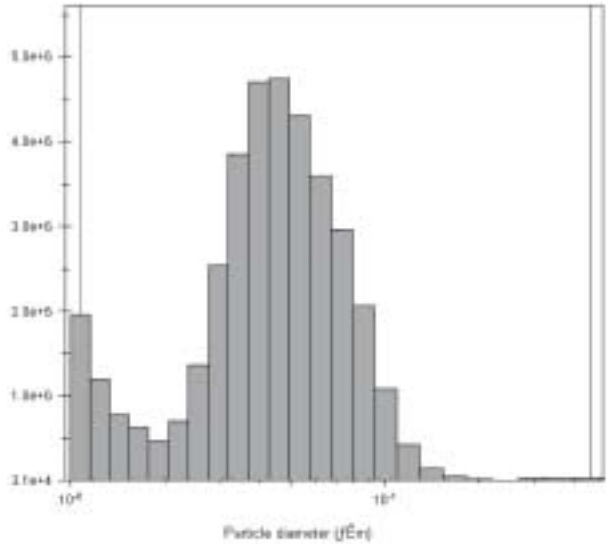
Fig. 4 に光照射の初期における粒子径成長過程を示す. 上から下に向かって時間が経過している. RH の初期値



a)



b)



c)

Fig. 4. 粒子分布分析装置による時間分解観測. RH, 初期値 99%, 温度, 初期値 21.1 度, SMS モードによる観測 (10–500 nm) データ取得時間 24 sec. 左下の図, 縦軸最大値, 2.2×10^5, 粒子分布最大値, 5 nm. 上の図, 29 秒経過, 縦軸最大値, 5.0×10^6 粒子分布最大値, 約 30 nm. 下の図, さらに 29 秒経過, 縦軸最大値, 5.0×10^6, 粒子分布最大値: 約 50 nm.

約 99%, 温度の初期値 21.1℃, SMS Mode による観測である. 光源として 7 W の低圧水銀灯を用いた. Fig. 4a) に最初の 24 秒の測定結果を示す. この図では粒子分布が装置検出限界である 5 nm へ向かってカットオフされている. 5 秒の待ち時間を含めた次の 29 秒経過した様子を示す Fig. 4b) では, 粒子分布の最大が 30 nm になり, さらに 29 秒経過した Fig. 4c) では粒子径の最大分布は 50 nm へ成長している.

この実験は水銀灯を点燈して, 約 10 秒後に測定を開始している. 水銀灯は点燈して最大強度になるまで約 30 秒を要する. 従って Fig. 4a) で測定範囲に入っている時

間には光は 7 W より弱く, しかも照射時間は測定時間の半分以下である. つまり, 光照射前と光が弱い時間帯を同時に含んでいる. 数十ナノメートルの部分で多少膨らんでいる部分は粒子成長の初期過程を示しているものと思われる. 3 つのすべてに亘って, 測定の時間分解能が不十分であり, 測定と粒子の成長が並存している. 粒子数に関しては, 上のパネルと中央のパネルは約 10 倍であり, 中央と下のパネルでは粒子数はほとんど変化がなく, 粒子の径が成長するのみである.

Fig. 5 には長時間照射した場合の結果を示している. Fig. 5a) は照射前, Fig. 5b) は 70 W 水銀灯を 2 分間照射した後のものである. この測定の場合 DMS 測定と SMS 測定を併用して, 粒子径測定範囲を広げている. 粒子数が約 1000 倍になっている. また, 粒子分布が狭くなっているところに特徴がある. 成長過程において一定粒子径に収斂する結果であるが, その機構は不明である. また, Fig. 4a) と Fig. 5b) のそれぞれの光照射前の粒子分布の様子が異なっている. これは本来 Fig. 4a) の形であるべきところ, Fig. 5 の実験でその前の実験雰囲気を十分リフレッシュできていなかったためである.

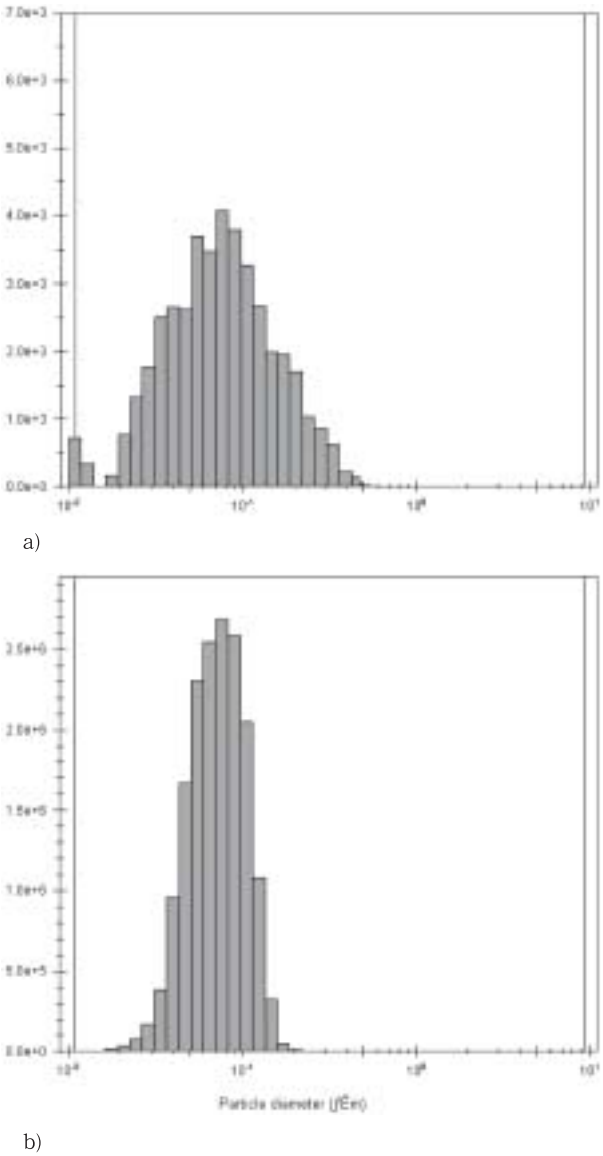


Fig. 5. 粒子分布分析装置による時間観測. 上に図, RH, 初期値 94%, 温度, 初期値 23.2 度, SMS (DMA＋LPS) モードによる観測 (10–100,000 nm). 縦軸最大値, 2×10^3, 下の図. 低圧水銀灯 70 W, 2 分間照射後. RH, 初期値 92%, 温度, 初期値 23.4 度, 縦軸最大値, 2.7×10^6, 粒子分布最大値: 約 80 nm.

4.3. CRDS 法による粒子の測定

2.3. に提案した反応機構は中間体の観測と反応シミュレーションによって, ほぼ正しいものと考えている[12)13)]. しかし, 上記の解析は気相反応機構を調べたものである. これが, エアロゾルないしは水滴・氷粒などになっていることは別に確認する必要がある. この意味において CRDS による低温で粒子の発生を直接検出することは重要である. 2.3. の一連の反応の途中から実際に粒子が発生していることを確認した.

4.3.1. H_2O_2 と H_2O 混合ガスによる水エアロゾルの生成

光化学的に H_2O_2 が生じこれが核になって粒子が出来ると仮定したのであれば, 直接的に H_2O_2 を用いて粒子生成能力を調べればよい. Fig. 6 に混合ガスを－10℃の CRDS セルに導入した場合の α_{ext} の値の変化を示す. 上の図に 532 nm,下の図に 355 nm での観測を掲げた. 太

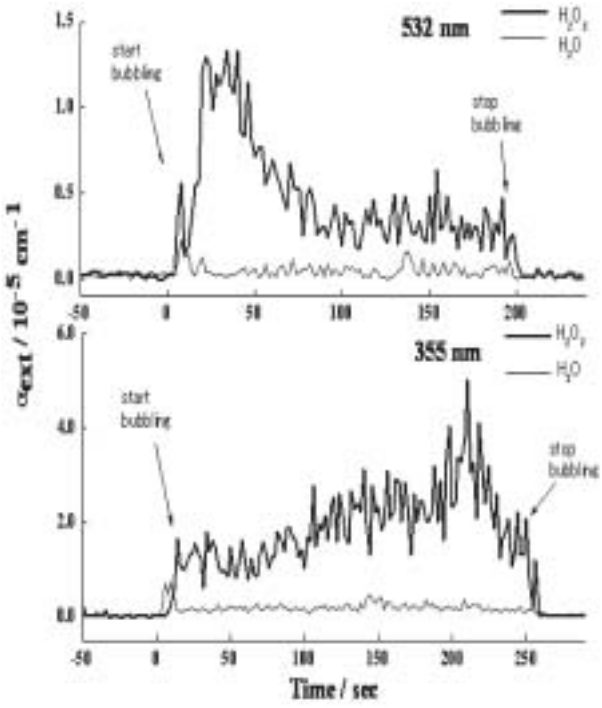


Fig. 6. H_2O_2 と H_2O 混合ガスによる水エアロゾルの生成. 混合ガスを－10℃の CRDS セルに導入した場合の α_{ext} 値の変化を示す. 太線は過酸化水素を水にバブルさせた場合, 細線は水のみの場合 上図: 532 nm における観測, 下図: 355 nm における観測.

線は過酸化水素を水にバブルさせた場合, 細線は水のみの場合である. 即ち, 窒素ガスを 20 sccm で流して上の図の場合は $t=0$ から 200 sec まで水のバブラーを通し, 下の図の場合は $t=0$ から 250 sec まで過酸化水素の水溶液 (30%) のバブラーを通した (温度は 300 K). 相対湿度は湿度計で計測した結果＞90%であった. 過酸化水素の分圧 25 Pa (298 K) から計算した濃度は $<6\times10^{15}$ molecule cm^{-3} である[18]. 混合気体 H_2O/N_2 または $H_2O_2/H_2O/N_2$ を CRDS セルに導いた. 図に見るように $H_2O_2/H_2O/N_2$ を導入した場合, α_{ext} 値が急上昇した. この値はほぼ一定であるが大きな揺らぎが観測される. この理由は, Mie 散乱理論によれば, 散乱効率は粒子径や濃度によって大きく異なり, 粒子成長の過程で α_{ext} が大きく変化するためと考えられる. $t=200$ sec または $t=250$ sec で水バブリングを中止し, 乾燥窒素ガスのみを通した. この場合は α_{ext} 値が元に戻った. 355 nm では過酸化水素自体の弱い吸収がある領域であるが, この実験の場合はその濃度が低いため影響が無い. まとめると, $H_2O_2/H_2O/N_2$ を CRDS セルに導入した場合のエアロゾル生成は H_2O/N_2 を導入した場合よりはるかに多いことが分かる. このことは, 一種類の気体の核生成より, 二種類混合気体において有効に核生成出来るということで説明できる.

これをさらに確認するため, 温度効果を調べた. 253, 263, 273 K においてセルに $H_2O_2/H_2O/N_2$ を導いたところ, 低温ほど α_{ext} の値は大きく上昇した. 次式に示す水分子取り込みが起こっていると考えられる.

$$nH_2O_2+mH_2O \rightarrow (H_2O_2)_n(H_2O)_m,\ n\ll m \qquad (12)$$

これらの観測事実は過酸化水素が水エアロゾルの核として有効であることを意味している.

4.3.2. オゾン/水混合気体からのエアロゾル生成

Fig. 7 にオゾンと水の混合気体を 263 K の CRDS セルへ導いた場合の α_{ext} の変化を 436 nm で観測したものを示した. 具体的には O_3/O_2 と H_2O/N_2 の混合気体をそれぞれ流速 50 と 500 sccm で流した. 太線は反応セル中において $[O_3]=6\times10^{14}$ molecule cm^{-3} で細線は $[O_3]=3\times10^{14}$ molecule cm^{-3} である. 具体的実験過程としては, はじめ混合気体 O_3/O_2 と乾燥窒素ガスを導入し, 次に時刻 $t=0$ から 180 sec まで窒素ガスを水バブリラーに導入して室温で加湿させた. このときの窒素ガス相対湿度 (RH) は 90%であった. 混合気体 O_3/O_2 と H_2O/N_2 は 300 K (RH＝82%) で混合し, その後, 低温の CRDS 反応容器へ導入した. 混合気体である $O_3/O_2/H_2O/N_2$ が α_{ext} 値を増大させることが観測された. 時刻 $t=180$ sec において水バブリングは止めたところ, α_{ext} 値は元に戻った.

追加的実験として水とオゾンが個々に α_{ext} に影響があるかどうかを確かめた. 上の実験と同じ流速条件で混合気体 H_2O/N_2 と O_3/O_2 を別々に試験した. 混合気体 H_2O/N_2 または O_3/O_2 の導入で α_{ext} は少し変化したが, 上記のような大きな変化は無かった. オゾンは 436 nm に弱い吸収がある. その吸収断面積は 8.8×10^{-23} cm^2 $molecule^{-1}$ である[19]. 本実験条件でオゾンの吸収の α_{ext} に与える影響は 5.4×10^{-8} cm^{-1} したがって本実験に与える影響は無視できるほど小さい.

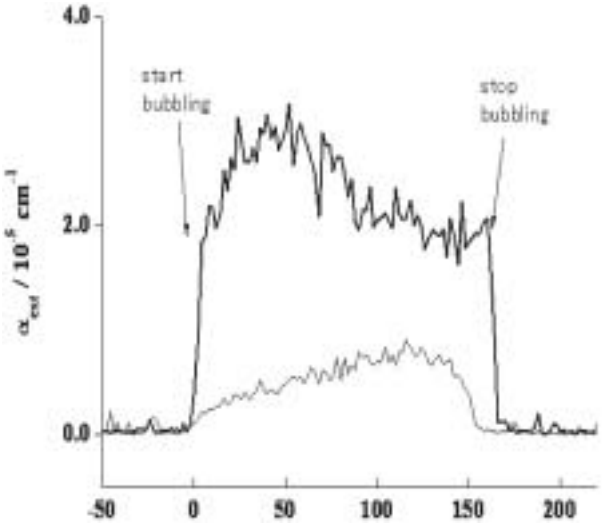


Fig. 7. オゾンと水の混合気体からのエアロゾル生成. オゾンと水の混合気体を 263 K の CRDS セルへ導いた場合の α_{ext} の変化を 436 nm で観測. 太い線は反応セル中において $[O_3]=6\times10^{14}$ molecule cm^{-3} で細い線は $[O_3]=3\times10^{14}$ molecule cm^{-3}.

オゾンは水溶液中で水と反応してラジカル反応機構で過酸化水素を生成させることはよく知られている[20)~22)]. Hatakeyama and Leu は気相の (暗) 反応でオゾンと水の反応を FTIR で研究し, 主要な生成物が過酸化水素であることを報告した[20].

$$O_3+H_2O \rightarrow H_2O_2+O_2,\quad \Delta H(\text{kcal mol}^{-1}) = -8.7 \qquad (13)$$

ここで討論してきたことは水粒子の核となりうるのは過酸化水素のみであり, したがって, α_{ext} に変化を与えているのは少量の過酸化水素である.

4.3.3. オゾンと水の混合気体からの水エアロゾル生成の紫外光照射効果

Fig. 8 は, オゾンと水の混合気体に紫外光を照射した場合の 263 K おける水エアロゾル増大効果 (α_{ext} 値の上昇) を波長 436 nm でで観測したものである. 上図は紫外線照射で全体的に α_{ext} が増えることを示している. 時刻 $t=0$ より前では反応セル中に O_2/N_2 を流した. O_2 と N_2 の流量はそれぞれ 50 と 200 sccm である. 時刻 $t=0$ から 150 sec までの間は O_3 を発生させた. 窒素ガスは水バブラーを通して流した (室温 RH＝90%). 流量から計算した混合ガス $O_3/O_2/H_2O/N_2$ の相対湿度は室

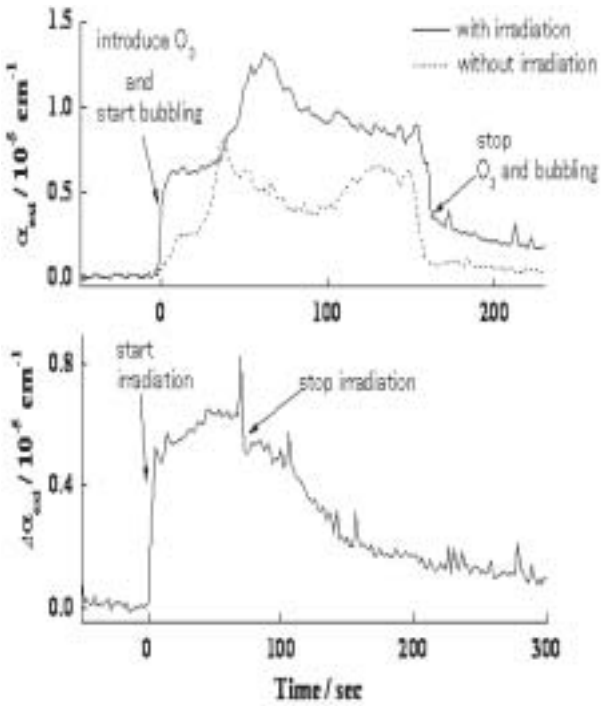


Fig. 8. オゾンと水の混合気体からの水エアロゾル生成の紫外光照射効果. 時刻 $t=0$ から 150 sec まで O_3 を発生させた. 太線は 266 nm 光を混合ガスに照射. 破線は紫外光照射をしない場合. 下図は紫外光を $t=0$ から 80 sec 混合ガスに照射した場合の α_{ext} の増加分.

温で約 72%である. 太線は 266 nm の紫外線 (YAG レーザーの 4 倍波 (40 mJ/pulse, 10 Hz) を混合ガス $O_3/O_2/H_2O/N_2$ に照射した場合である. 破線は紫外光照射をしない場合である. 紫外光を照射した場合の方が α_{ext} の増大が大きい. 時刻 $t=150$ sec において光照射を停止したところ $\alpha_{ext}\,t$ 値は減少した.

下図は, 同様に混合ガス $O_3/O_2/H_2O/N_2$ に紫外光照射した場合に α_{ext} が顕著に増大したことを示したものである.

O_3/O_2 と H_2O/N_2 の流量はそれぞれ 50 と 200 sccm である. 先ず窒素ガスを水バブラーに通してセルへ流す (室温 RH＝90%). 混合ガス O_3/O_2 と H_2O/N_2 は 300 K で室温混合し, 低温 CRDS 反応セルに流した. オゾン濃度は 1.7×10^{15} molecule cm^{-3} で CRDS 反応セルに導入される直前の室温混合気体の RH は 72%である. 時刻 $t=0$ から 80 sec までの間, 混合ガス $O_3/O_2/H_2O/N_2$ に紫外光照射した. 光照射の間 α_{ext} 値は上昇する. 図中 α_{ext} の増加分を図中 $\Delta\alpha_{ext}$ で示した. 光照射の効果は顕著である. 時刻 $t=80$ sec において光照射を中止すると $\Delta\alpha_{ext}$ は減衰した. この減衰が漸減となる理由は判然としないが, ベースラインの差し引きが不完全となる実験的な原因によるものであろう.

レーザー光 266 nm によってオゾンは光分解して, 反応式 (8)–(11) によって過酸化水素を生じる. 過酸化水素の濃度はオゾンの吸収断面積とレーザー強度から 10^{14}–10^{15} molecule cm^{-3} と推定できる. この値は前節で求めた過酸化水素の濃度＜6.0×10^{15} molecule cm^{-3} と比較して適切なものといえる. 紫外光によって生じた過酸化水素が核として水エアロゾル生成に寄与していることを本実験は示している.

本研究を実施する以前は実験によって気相反応 ((1)–(9)) と水滴生成反応 (も水取り込み反応 (12)) をまとめて観測して来た. この節ではこの複雑なプロセスをいくつかの段階に分けて観測することに成功した. まず 4.3.1. で, 過酸化水素の気体そのものが水取り込み反応 (12) に直接有効であることを示した. 次に 4.3.2. でオゾンと水 (蒸気) の直接の (暗) 反応も反応 (4) から出発しても水取り込み反応の起こることを示した. さらに, オゾンの光反応 (4) から出発してもこの反応が加速されることを示した. これらの全ては過酸化水素が核として有効であることを示している.

6, ま　と　め

はじめに「紫外光による湿潤空気から水滴の生成」の現象や実験について記述し, この反応機構の提案, 中間体の同定, 反応の理論的シミュレーションなどの研究のまとめを行った. 次に, この 1 年間の進歩について記述した. 室温・温度勾配のない大型反応容器での水エアロゾルの初めての観測, 水エアロゾルの粒子分布分析と粒子の大きさの時間発展の観測について述べた. さらにキャビティー・リング・ダウン分光法よって低温で実際に粒子 (水エアロゾル) が生成することを確認した. 全体の一連の反応いくつかの途中経路から反応を開始させて粒子生成を観測して, 従来からの提案である過酸化水素を核とする水の凝集反応であることのいくつかの証拠を得た.

謝辞　研究内容については首都大学東京梶井克純教授, 東北大学森田明弘教授, 豊田中央研究所高鳥芳樹博士, 箕浦宏明博士に種々の討論をして頂いた. 各種実験に関して豊田中央研究所久保修一氏, 唐澤正宣氏, 蔵薗功一氏, 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. 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) 中谷宇吉郎, 雪, 岩波文庫, 初版, 1938 年, 第 9 版, 2005 年, 岩波書店. U. Nakaya, *Compend. Meteor.*, **207** (Amer. Meteor. Soc., Boston), (1951).
3) 例えば, 村上正隆, http://jcsepa.mri-jma.go.jp

/outreach/20070324/Presentations/P3_Murakami.pdf
4) K. Wakimizu , K. Nishiyama, Y. Suzuki, K. Tomine, M. Yamazaki, A.Isimaru, M. Ozaki, T. Itano, G. Naito, N. Fukuta, *Hydrological Processes*, **16**, (2002), 2239.
5) J. Tyndall, *Phil. Mag*., **37**, (1869), 384.
6) A. Tam, G. Moe, W. Happer, *Phys. Rev. Lett*., **35**, (1975), 1630.
7) K. Iwamoto, N. Presser, J. Ross, *J. Chem. Phys*., **68**, (1978), 663.
8) K. Ernst, J. Hoffman, *J. Chem. Phys. Lett*., **68**, (1979), 40.
9) N. Nakashima, K. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **55**, (1982), 2783.
10) K. Yoshihara, *Chem. Lett*., **34** , (2005), 1370.
11) 吉原經太郎, 梶井克純, 豊田研究報告, **59**, (2006), 19.
12) 吉原經太郎, 高鳥芳樹, 宮崎洸冶, 梶井克純, 豊田研究報告, **60**, (2007), 19.
13) K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, Y. Kajii, *Proc. Jpn. Acad*., **83** (2007), 320.
14) H. Okabe, "*Photochemistry of Small Molecules*", John Wiley & Sons, New York (1978).
15) D. J. Jacob, *"Introduction to Atmospheric Chemistry"*, Princeton University Press, Princeton, NJ (1999).
16) Y. Sakamoto, M. Kawasaki, K. Yoshihara, *Chem, Phys. Lett*., submitted.
17) A. O'Keefe, D.A.G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum*. **59** (1988) 2544.
18) US Peroxide, http://www.h2o2.com/, "INTRODUCTION TO HYDROGEN PEROXIDE, physical and chemical properties of hydrogen peroxide, 13. Vapor pressures"
19) J. Brion, A. Chakir, J. Charbonnier, D. Daumont, C Parisse, J. Malicet, *J. Atmos. Chem*. **30** (1998) 291.
20) S. Hatakeyama, M. T. Leu, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 5784.
21) B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziolek, J. Nawrocki, *Appl. Cat*. **B46** (2003) 639.
22) W. J. Masschelein, Unit Processes in Drinking Water Treatment, Marcel Dekker, New York (1992).

優れた水素放出特性をもつ Mg 系ナノ構造合金の電顕組織観察

田　中　一　英*

TEM Studies of Nanostructure in Mg-Based Alloy Manifesting Enhanced Hydrogen Desorbing Kinetics

Kazuhide TANAKA

The hydrogen storage properties of a magnesium-rich Mg-Ni-La alloy prepared by melt-spinning are significantly improved by nanostructure formation during crystallization and activation. It can absorb and desorb ～5 wt% hydrogen at temperatures as low as 200℃ in moderate time periods. Transmission electron microscope (TEM) studies on this alloy indicate that the nanostructure, consisting of LaH_3 and Mg_2NiH_4 nano-particles dispersed homogeneously in MgH_2 matrices after hydrogenation, is rather stable at temperatures below 300℃ but undergoes coarsening and segregation of these particles and matrices around 400℃. These structural changes have been confirmed by electron energy-loss spectroscopic (EELS) imaging as well as high-resolution TEM techniques. A new EELS peak associated with a plasmon excitation in the MgH_2 phase (H-plasmon) is found for the first time in this study. By imaging the H-plasmon peak, the hydrogen distribution in the alloy has been clearly visualized. We have succeeded in observing the hydrogen desorption process at ～400℃ *in-situ* in the microscope using this EELS imaging technique.

1. 緒　　言

我々は前報[1)2)]で, 溶融急冷後, 結晶化させた Mg-Ni や Mg-Ni-La 系合金は, 鋳造合金に比べ著しく優れた水素吸蔵・放出特性を有することを示した. 中でも, ～10 at%Ni 及び～5 at%La を含む Mg-Ni-La 合金は, ～5 wt%の水素を 200℃で短時間に放出するという優れた反応性をもつことが分かった. この速い水素放出速度は, 3 元系合金中に形成された Mg_2Ni や LaH_3 による直接的な触媒効果のほかに, 溶融吸冷によりアモルファス化した合金が, 結晶化する際に形成するナノ構造組織によるものであると考えられる. ナノ構造の Mg 系合金では, 結晶粒界を通る水素の拡散輸送と, ナノ結晶粒自体の水素化―脱水素化反応がそれぞれ促進されるため, 全体の反応速度が促進されることになる[3)4)]. しかしながら, ナノ構造の形態や, 水素化―脱水素化に伴う形態の変化などについては, まだよく知られていないのが現状である. 本研究の目的は, 水素吸蔵後並びに放出後の 3 元系合金のナノ構造を透過電顕 (TEM) で直接観察することである. さらに, これに関連して, 水素吸蔵試料を電顕内で高温に加熱したときの水素放出過程と, それに伴う再結晶過程をその場観察することを試みる. また, 熱放出スペクトル (TDS) で調べた合金の水素放出特性と, 水素化―脱水素化反応を繰り返し行ったときの合金の構造変化との関係についても明らかにする.

2008 年 2 月 5 日　受理
＊豊田理化学研究所フェロー

2. 実 験 方 法

合金試料の作製は前報[1)]と同様の方法で行った. 略記すると, まず 3 元系 $Mg_{85}Ni_{10}La_5$ 合金を溶融急冷し, アモルファスリボンを作製した. これを真空中で焼鈍し結晶化させた後, Sieberts 型装置を用いて 1MPa の H_2 (または D_2) ガス中にて 300℃で約 10 hr 保持し活性化した. 活性化により最大量で～5 wt%H_2 を吸蔵した (第 1 回水素化). この水素化試料の一部を 300℃で脱水素化した. TEM 観察には, これら水素化, 脱水素化試料をアセトン中で 1 μm 以下の微粉末に磨り潰した後, その液滴をカーボンマイクログリッド上に滴下分散させ, 直ちに電顕内試料室に挿入した. このようにして作製した合金を, 以降 Nc-MgNiLa と記す.

TDS 測定は, 水素化試料を空気に曝すことなく測定装置内に導入し, ～10^{-8} mb の高真空中で 1℃/min の一

定昇温速度で行った[1]. 試料から熱放出される水素ガス分圧を, 質量分析器を用い室温から～300℃或いは～400℃の温度範囲で測定した. 測定後, 同一試料を 300℃で再水素化し, その TDS を再測定した. この手続きを繰り返し行って, TDS 特性と合金構造との相関関係を調べた.

X 線回折 (XRD) 測定によれば, 活性化した合金は, 水素化前は Mg, Mg_2Ni 及び LaH_3 相からなるが, 300℃での水素化後には MgH_2, Mg_2NiH_4 及び LaH_3 相となる. これらは 300℃の脱水素化により最初の相構造に戻る. LaH_3 相は 300℃では安定で, 360℃ 以上の真空中で熱分解する[1)2)].

3. 結果と考察

3.1. 水素吸蔵放出特性

Fig. 1 は Nc-MgNiLa 合金 (約 150 mg) の水素吸蔵特性で, 51–174℃の温度範囲で, かつ 0.3–0.5 MPa の水素圧下で測定したものである. この水素圧は, 各温度における Mg_2NiH_4 と MgH_2 のプラトー圧[1)]よりも十分高くとられている. 172℃以上の温度では, ～5 wt%の最大水素吸蔵量に約 1 h 以内で容易に到達するのに対し, それ以下の温度では吸蔵速度が急速に低下する. これらの特性は, 遷移金属[5)6)]や遷移金属酸化物[7)8)]を触媒として MgH_2 に添加後ボールミルして作製した材料の水素吸蔵特性と定性的にはよく似ている. これらの吸蔵曲線は温度 T 及び水素圧 p に依存した複雑な反応プロセスを反映しており, ごく初期の吸蔵段階[9)10)]を除けば, 全体を統一的な数式で表現することは難しい.

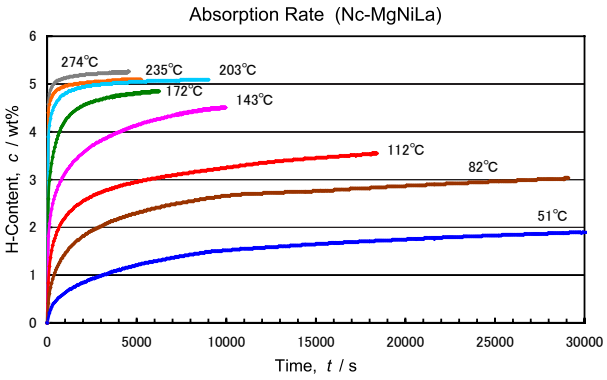


Fig. 1. Hydrogen absorption characteristics of Nc-MgNiLa alloy at temperatures between 51 and 274℃.

Fig. 2 は同試料について 201～270℃で測定した水素放出特性である. この測定では, まず, 試料を当該温度における Mg_2NiH_4 のプラトー圧以上の水素と平衡させ, ～5 wt% (最大量) の水素を吸蔵させた. 次に試料室を MgH_2 のプラトー圧よりも十分低い 0.001 MPa 以下に瞬時に真空引きした後, 試料からの水素の放出に伴う圧力上昇を時間に対して連続的に記録した. その際, 圧力上昇がプラトー圧よりも十分低く (約 1/5 以下) なるようにガス容器の体積を調節した. 各放出曲線には, 水素量の単調減少に重畳して階段状の変化が現れているが, これは単に計測感度に関わる問題で, 測定された全圧力変化量 (～0.020 MPa) に比べて, 圧力測定器の感度限界 (±0.001 MPa) が相対的に高くなったためである. 従って, 以下の解析はこの重畳している階段状変化を無視して行ったが, それによる精度の低下はないと考えられる.

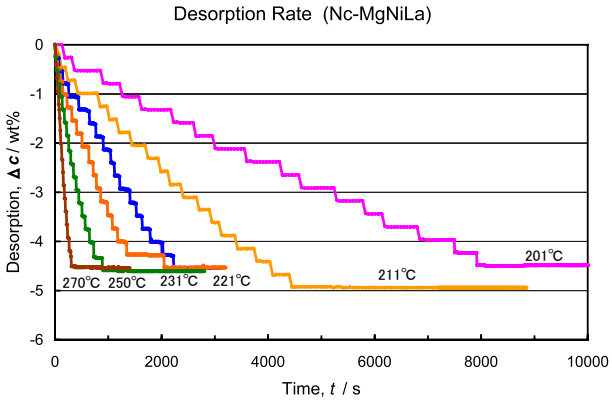


Fig. 2. Hydrogen desorption characteristics of Nc-MgNiLa alloy at temperatures between 201 and 270℃.

この図から, 吸蔵された水素は測定温度範囲では全量が放出されることが分かる. 放出は Fig. 3(a) のように, 次式に従っていると見てよい.

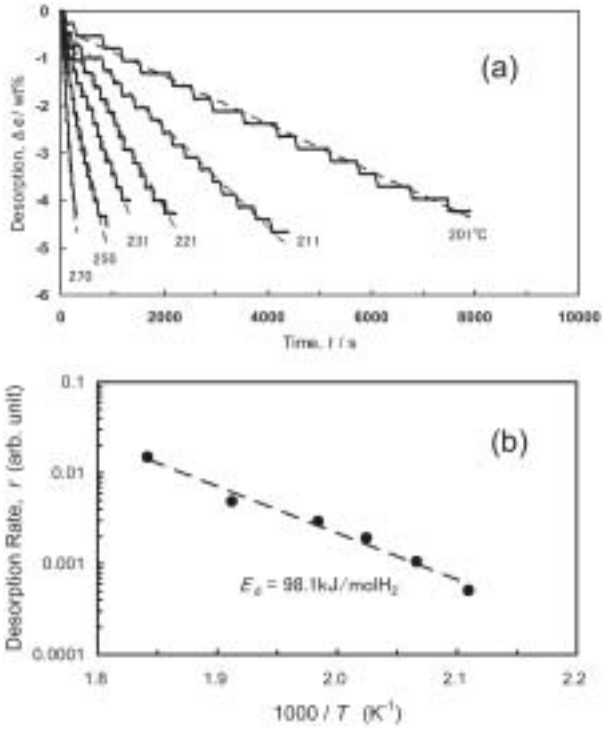


Fig. 3. Hydrogen desorption Δc vs. time (a), and the desorbing rate r plotted against reciprocal temperature (b).

$$c = c_0 - rt \qquad (1)$$

ここで, c_0 は初期水素濃度, t は放出時間, r は速度定数で温度のみに依存する.

r は Arrhenius の式 $r = r_0 \exp(-E_d/RT)$ で与えられる (ただし R はガス定数) と仮定すると, 水素放出の見かけの活性化エネルギー E_d は, Fig. 3(b) から 98.1 kJ/molH_2 となる. この値は MgH_2 の分解熱 (76.2 kJ/molH_2) や Mg_2NiH_4 の分解熱 (73.3 kJ/molH_2), 及び TDS から求めた放出の活性化エネルギー (53.4〜71.6 kJ/molH_2)[1)8)] と比較して明らかに大きいと云える. 式 (1) のように, 放出が単純に t の 1 次式で与えられることは, 本ナノ構造合金においては或るユニークな放出機構が働いていることを示しており, 今後更なる検討が必要である.

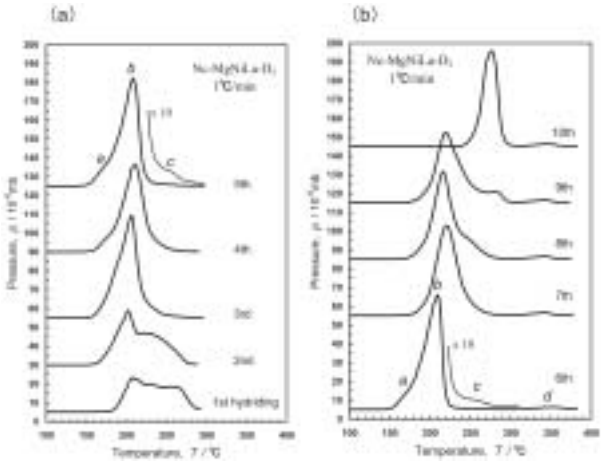


Fig. 4. Evolution of TDS profile with hydriding cycle for Nc-MgNiLa alloy. D_2 is charged, instead of H_2, throughout the cycles. The heating rate is 1℃/min. Each spectrum is appropriately shifted upward for the sake of clarity.

Fig. 4 は Nc-MgNiLa の TDS である. 単一試料 (約 20 mg) について, 水素化 (300℃) と熱放出測定を繰り返し行ったときのスペクトル変化を表している. 第 1〜第 5 回水素化 (a) では室温から〜300℃の範囲で, 第 6〜第 10 回水素化 (b) では室温から〜400℃の範囲で 1℃/min の昇温速度で測定した. 本実験では水素 (H_2) の代わりに重水素 (D_2) を用いた. これは質量分析器の感度と精度を高めるためで, 試料の吸蔵放出挙動には全く影響しない. 第 1 回水素化ではスペクトルは広い温度範囲に広がっているが, 第 2, 第 3 回水素化で〜200℃に強いピークが発達し, 第 5 回水素化では a (〜170℃), b (〜200℃), c (〜260℃) にそれぞれ構造をもった形状になる. これらのスペクトル構造は, もしも測定温度が 300℃以上にならなければ, 以後の水素化処理にも十分安定であることが, 以前の研究で分かっている[1)]. しかし, もし試料が 400℃ 近くまで加熱されるとスペクトル形状に顕著な変化が現れる. すなわち, 主ピーク b は高温側が広がり, 水素化のつどピークは高温側にシフトしていき, 第 10 回水素化では〜280℃に単一ピークを生じる. これらのスペクトル変化のほかに, 安定なピーク d が〜350℃に現れる.

この図の第 5, 第 6 回水素化で観察される安定なピーク構造 a, b, c, d は, それぞれ, Nc-MgNiLa 合金中に存在する Mg_2NiH_4, MgH_2, 粒界固溶水素, 及び LaH_3 の分解による水素放出であると解釈される[1)]. 第 1, 第 2 回水素化で観察される幅広いスペクトルは, アモルファス相からの結晶化の過渡期に, 高密度に存在する不安定なナノ粒界に固溶した H 原子の放出によると考えられる. 試料を〜400℃に加熱するとピーク b が高温側へシフトしたこと (第 7〜第 10 回水素化) は, 結晶粒の粗大化や再配列によって合金のナノ構造が著しく変質したことを示唆している. この構造変化は必然的に水素化物の分解反応や, H 原子の表面への輸送を遅らせるであろう. 事実, 第 7〜第 10 回の水素化処理では, 第 2〜第 6 回に比べて, より長時間を要した. 上に示唆した合金の構造変化は実際に TEM 観察によって確かめられた. 以下にそれについて述べる.

3.2. ナノ構造の TEM 観察

Fig. 5 は水素化 Nc-MgNiLa 試料の明視野 (BF) 像並びにその電子回折 (ED) パターンである. BF 像には直径

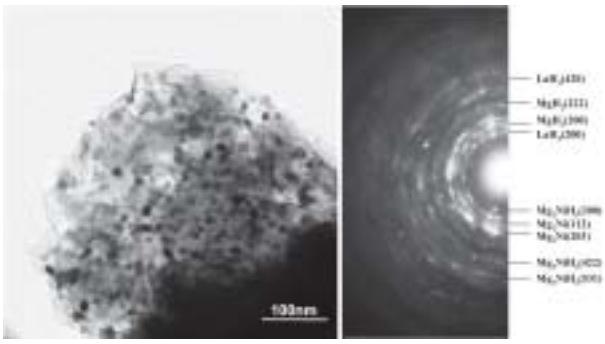


Fig. 5. Bright-field (BF) image and the corresponding electron-diffraction (ED) pattern for hydrogenated Nc-MgNiLa alloy.

約 10 nm の黒灰色の粒子が, 淡灰色マトリックス中に高密度に分散しているのが見られる. ED パターンから, これらの粒子やマトリックスは Mg_2NiH_4, LaH_3, MgH_2 のような水素化物と, 未反応の Mg_2Ni からなっていることが分かり, これは以前の XRD[1)2)]の結果とも一致している. 回折リングが連続的で且つ拡散していることから, これらの水素化物はナノ結晶の集合体であると推定される.

Fig. 6 は上と同じ試料について, 電子エネルギー損失分光法 (EELS)[11][12] により, プラズモン・ロス, 並びに

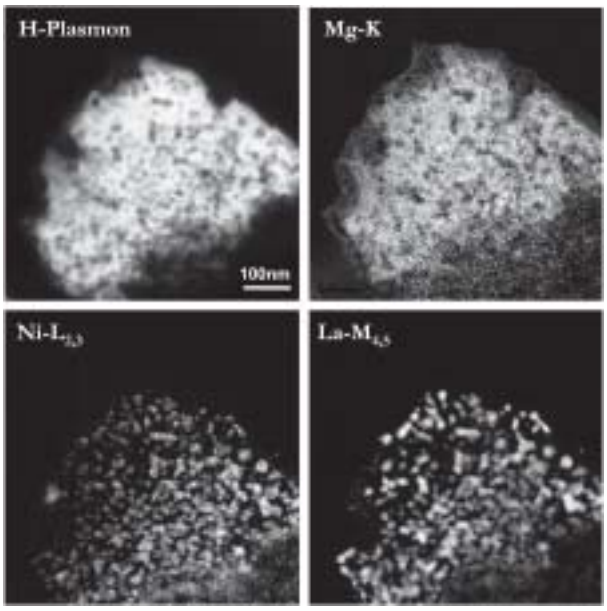


Fig. 6. EELS imaging for H-plasmon, Mg-K, Ni-$L_{2,3}$ and La-$M_{4,5}$ edges in hydrogenated Nc-MgNiLa alloy.

Mg-K (1305 eV), Ni-$L_{2,3}$ (872, 855 eV), 及び La-$M_{4,5}$ (849, 832 eV) 各吸収端についてのイメージングを行ったものである. プラズモン・ロス像 (H-plasmon と記す) は, 試料中の MgH_2 相の分布 (明るい領域) を表しており, これについては後で詳しく説明する (3.3 節). Mg-K 像も同じく MgH_2 相を表しており, このことは H-plasmon 像と Mg-K 像が, 互いによく対応した MgH_2 相の明るい領域を示していることから理解できる. 一方, Ni-$L_{2,3}$ と La-$M_{4,5}$ 像は, それぞれ, Mg_2NiH_4 及び LaH_3 相を表すはずである. 実際, これらの像で〜10 nm サイズの粒子として観察されるこれらの相は, H-plasmon 及び Mg-K 像では黒灰色のスポットとして観察されている. しかしながら, この EELS イメージングにおけるエネルギー分解能はそれほど高くないために, Ni-$L_{2,3}$ と La-$M_{4,5}$ 吸収端はエネルギーが接近しており, 互いに十分に分離できているとは云えない. そのため, ある程度の重なりが避けられず, 両者の EELS 像には部分的によく似たパターンが現れる結果になった. この重なり合いにもかかわらず, La-$M_{4,5}$ 像は LaH_3 相を, Ni-$L_{2,3}$ 像が Mg_2NiH_4 相を表すよりも, より正しく反映しているように思われる. これらの水素化物相を同定する際の不確かさを軽減するために, 高分解能電顕観察 (HRTEM) を行った. それについて以下に述べる.

Fig. 7–9 は別の水素化試料について行った HRTEM の結果で, MgH_2, LaH_3, Mg_2NiH_4 各水素化物の形態とそれらの相互関係を拡大して示したものである. 各水素化物の同定は, 図に示したように, 格子縞から求まる面間隔 d により行った. サイズが〜10 nm の球形或いは楕円状の LaH_3 や Mg_2NiH_4 水素化物が試料全体に亘って観察された. それらは互いに孤立し (Fig. 7, 8), 或いは相互に凝集して (Fig. 9) 存在している. これらの粒子はすべ

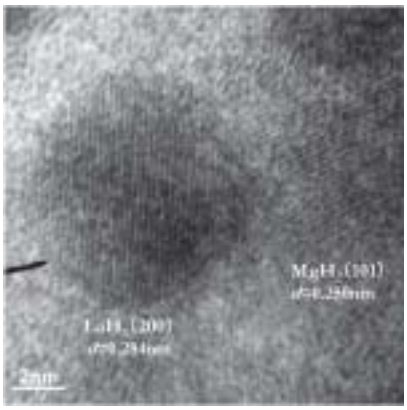


Fig. 7. HRTEM image for hydrogenated Nc-MgNiLa alloy, showing LaH_3 particle imbedded in MgH_2 matrix.

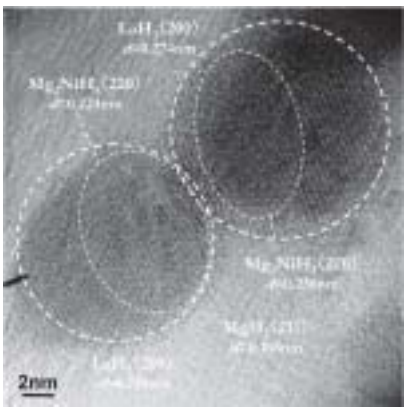


Fig. 8. HRTEM image for hydrogenated Nc-MgNiLa alloy, showing aggregation of LaH_3 and Mg_2NiH_4 couples in close contact with each other in the MgH_2 matrix.

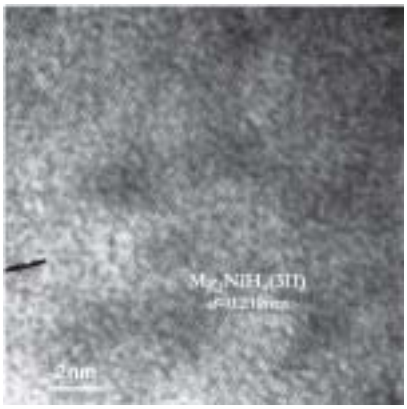


Fig. 9. HRTEM image for hydrogenated Nc-MgNiLa alloy, showing a single grain of Mg_2NiH_4.

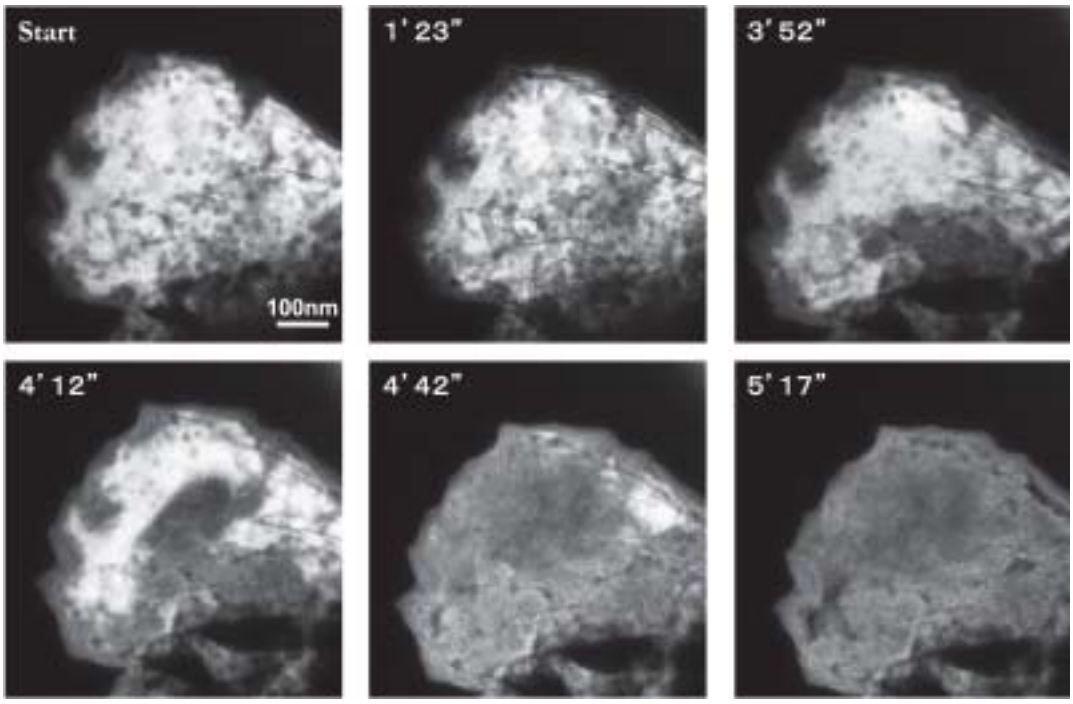


Fig. 10. Evolution of EELS H-plasmon image of hydrogenated Nc-MgNiLa alloy with holding time during *in-situ* heating to ～400℃ in the microscope.

て, サイズがより細かい 3～5 nm の MgH_2 水素化物からなるマトリックス中に埋まっている. ただし, MgH_2 粒子の格子縞は必ずしも写真に全て現れているわけではない. なかでも, Fig. 9 に示したように, LaH_3 と Mg_2NiH_4 粒子の近接対が, 試料中至る所で形成されているのが注目に値する. この対形成は Nc-MgNiLa 合金の水素化 (または初期活性化) プロセスに起因していると思われる.

～400℃加熱による水素放出過程を, Figs. 5, 6 に示したのと同一の試料を用いて電顕内その場観察により調べた. 加熱は試料を直接支持している 25 μm のタングステン線に通電して行った. 放出過程の追跡は H-plasmon 像を連続的にビデオ記録する方法で行った. 加熱時間による変化をスナップショットで Fig. 10 に示した. この図から以下のことが分かる. 試料の周辺部から始まった水素放出は内部に向かって進行し, 最終的に試料全体を被い尽す. すなわち, 最初試料全体に広がっていた明るい領域は水素放出の進展とともに次第に縮小し, 最後は暗い領域に取って代わられる. この変化は, MgH_2 マトリックスが水素を放出して, Mg マトリックスに替わったことを表している.

Fig. 11 は加熱後の試料の BF 像とその ED パターンである. 加熱前 (Fig. 5) と比べると, 試料の構造は極端に変ってしまったことが分かる. 最初試料中に一様に分布していた Mg_2NiH_4 と LaH_3 の微細な黒灰色の粒子は, 加熱後は再分布や再構成して Mg マトリックス中に偏

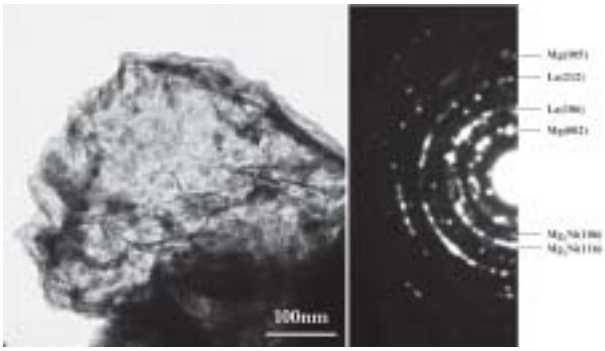


Fig. 11. The BF image and the corresponding ED pattern of hydrogenated Nc-MgNiLa after heating to ～400℃ in the microscope.

析している粗大な Mg_2Ni や La の凝集物ないしは析出物からなる構造になった. ED パターンは Mg, Mg_2 Ni, La の薄い連続的なリングに沿って強い回折スポットが現れており, もとのナノ結晶粒の大部分が加熱によって粒成長したことを示している. これらの特徴は Fig. 12 の EELS 像にもよく表れている.

Fig. 13 は加熱後試料の HRTEM 像で, ～20 nm に成長した Mg 結晶粒とその周辺のより小さな Mg_2Ni や La 粒を表している. 同様に, Fig. 14 は～50 nm に成長した棒状の La 結晶粒の HRTEM 像である. これらの粗大な結晶粒は Fig. 11 の BF 像にも見ることができる.

以上述べた TEM の結果から, Nc-MgNiLa 合金では水素化によってナノ結晶水素化物が形成され, ～400℃

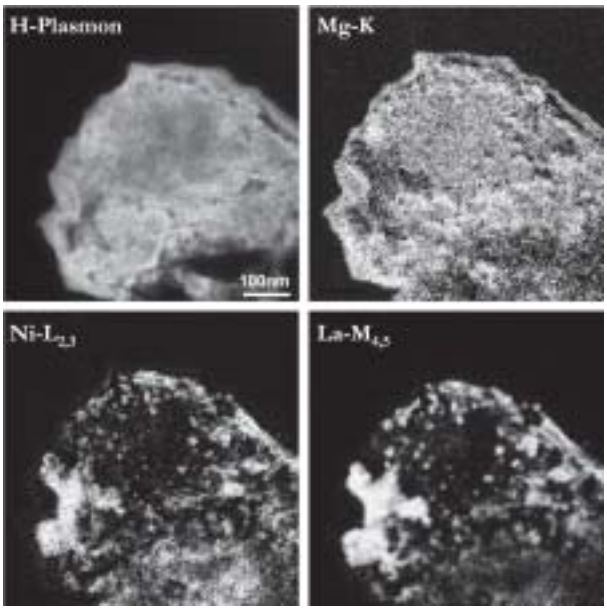


Fig. 12. EELS images for H-plasmon, Mg-K, Ni-$L_{2,3}$ and La-$M_{4,5}$ edges in hydrogenated Nc-MgNiLa alloy after heating to ～400℃ in the microscope.



Fig. 13. HRTEM image for hydrogenated Nc-MgNiLa alloy after heating to ～400℃ in the microscope, showing a coarsely grown Mg grain.

の加熱によって分解されることが明らかになった. しかしながら, この結果は最近の別の TEM 研究[13)14)]と矛盾するものである. 後者の研究では, MgH_2 は室温でも電子ビーム照射によって観察中に容易に分解し, Mg に変ると主張している. この研究では, 我々の 3 元系溶融急冷合金と異なり, Nb_2O_5 を触媒としてドープした MgH_2 粉末をボールミリングした材料を試料として用いている. この材料は水素との反応性が著しく高いことで知られている. これら 2 種類の試料間で水素化物の安定性に違いがあって, そのためにこのような矛盾する結果が得られたとも考えられる. この問題の解決は今後の研究に委ねられる.

3.3. 水素化試料における EELS プラズモンピークの本性

本研究で観察された EELS プラズモンスペクトル (または H-plasmon) は, MgH_2 ナノ結晶粒中に入射電子ビームにより励起されたバルク・プラズモンであると考えられる. これは現象論的には, Fig. 6 の水素化試料で H-plasmonn 像と Mg-K 吸収端像が, 本質的に同等であることから確認できる. すなわち, Mg-K 像の明るい領域は合金組織から見て MgH_2 であるはずで, それがまさに H-plasmon の明るい領域に対応しているからである. H-plasmon 像のこの明るい領域は, 水素放出後は完全に消滅することが確認されが, Mg-K イメージでは Fig. 12 のように, 放出後生じた Mg 相がなお明るい領域として観察されている.

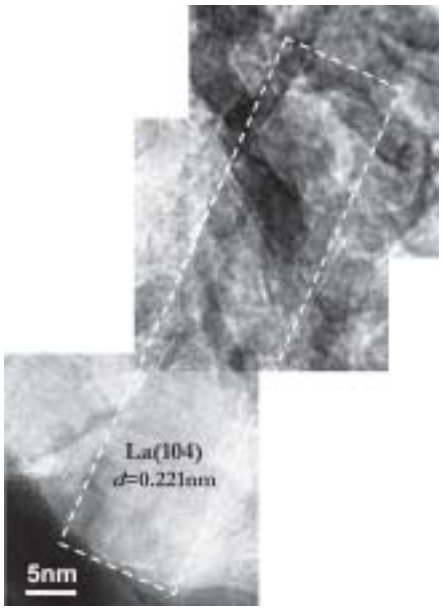


Fig. 14. HRTEM image for hydrogenated Nc-MgNiLa alloy after heating to ～400℃ in the microscope, showing a coarsely grown La grain.

EELS プラズモンスペクトルと H-plasmon 像の関係をより明確に実証するために, 市販高純度の MgH_2 試料を用いて, EELS スペクトルとそのプラズモン像を測定し, 結果を Fig. 15 に示した. この図では, 入手試料 (MgH_2) とそれを電顕内で 450℃で *in-situ* 加熱により脱水素化した試料 (Mg) について, 同一視野で測定したスペクトルとその像が比較されている. MgH_2 試料では, H-plasmon ピーク (矢印) が損失エネルギー E～11 eV に明瞭に観察されるのに対し, Mg ではこのピークは殆ど消失している. 前者ではこの H-plasmon ピークが試料全体に亘って MgH_2 の明るい領域を与えているのに対し, 後者では Mg の暗い領域のみになっている. このピークの外に別のピークが E～22 eV にあるが, これは測定された全ての試料で常に見られており, 試料表面の薄い MgO 相によるプラズモン励起に帰せられるであろう.

自由電子モデルでは, プラズモンエネルギーは次式で与えられる[11)].

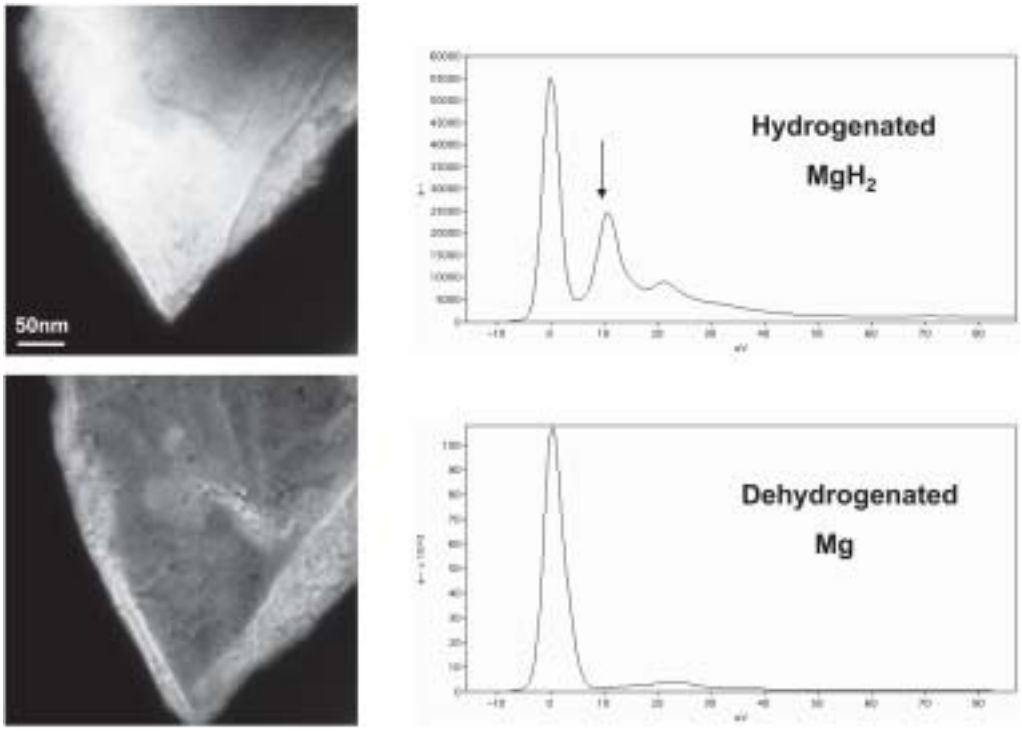


Fig. 15. EELS spectra in the low energy region and the corresponding images for MgH_2 (upper) and Mg (lower) prepared from a commercially pure MgH_2 sample. The H-plasmon peak in MgH_2 is indicated by an arrow.

$$E_P = (h/2\pi)\omega_p \equiv (h/2\pi)[ne^2/(\varepsilon_0 m)]^{1/2} \quad (2)$$

ここで, ω_p はプラズモン角振動数, n は電子数密度, h はプランク定数, e は電子の電荷, m は電子質量, ε_0 は真空の誘電率である. n＝129.8 nm^{-3} (MgH_2), 428.4 nm^{-3} (MgO) を用いると, E_p はそれぞれ 13.3 eV, 24.2 eV となる. これらの計算値は, 近似的に, Fig. 15 の EELS スペクトルで観察されたエネルギーに一致している.

4. 総括と結論

(1) TEM 並びに HRTEM 観察により, 以下の点が確認された. MgH_2 のナノ結晶粒 (3–5 nm) マトリックス中に一様に形成された Mg_2NiH_4 や LaH_3 ナノ粒子 (～10 nm) からなる構造が, Nc-MgNiLa 合金の水素放出速度を促進するために本質的に重要である. Mg_2NiH_4 や MgH_2 相を数時間で完全に脱水素化するには, 高々～200℃の温度で十分である. このナノ構造は熱的に安定で, もし吸蔵放出温度が～300℃を超えなければ, この優れた速度特性が繰り返し再現される.

(2) 温度を～400℃に上げると, 水素の放出特性や吸蔵特性は著しく劣化する. ～400℃に加熱したときの TEM 内その場観察では, もとのナノ構造は水素化物の分解プロセスと並行して, 著しい再配列や再構成を起こす. ナノ水素化物の最初の一様分布に代わり, Mg_2Ni や La の粗大析出物や Mg マトリックスの粒成長が生じる. これらの各合金相の粗大化や偏析が, 水素との反応速度を低下させたと結論される.

(3) MgH_2 相から生じる EELS プラズモンピーク (H-plasmon) のイメージングを行うことによって, この合金中の水素分布を明瞭に可視化することに成功した. この技術を用いて, 我々は始めて, 水素の熱放出プロセスを電顕内でその場観察することが出来た. 溶融急冷後ナノ結晶化させた Mg 基合金は, この種の研究に極めて有効な材料であると考える.

謝辞　本研究の一部は, 日本学術振興会科学研究費補助金 (No. 17560588) のもとに実施したものである. 研究実施に当たり, ご指導ご鞭撻をいただきました豊田章一郎理事長をはじめ, 高橋理一常務理事, 井口洋夫理事, 生嶋明理事, 石橋善弘理事に対しまして深甚の謝意を表します. 本研究の電顕観察は名古屋大学工学研究科黒田研究室との共同研究によるものであり, 特に大学院三輪朋宏氏のご協力に感謝します.

文　献

1) K. Tanaka, J. Alloys Compd. **450** (2008) 432–439; and references sited therein.
2) K. Tanaka, T. Miwa, K. Morishita, K. Sasaki, K. Kuroda, Mater. Sci. Forum, **561–565** (2007) 1629–1632.

3) A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Strom-Olsen, J. Alloys Compd. **288** (1999) 217–225.
4) A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Strom-Olsen, J. Alloys Compd. **289** (1999) 197–206.
5) G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, J. Alloys Compd. **291** (1999) 295-299.
6) G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, J. Alloys Compd. **292** (1999) 247–252.
7) W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, J. Alloys. Compd. **315** (2001) 237–243.
8) N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino, H. Fujii, J. Alloys Compd. **420** (2006) 46–49.
9) Y. Kojima, Y. Kawai, T. Haga. J. Alloys Compd. **424** (2006) 294–298.
10) N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, J. Alloys Compd. **446–447** (2007) 67–71.
11) R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, 2nd ed., Plenum, New York (1996).
12) C. C. Ahn, O. L. Krivanek, *EELS ATLAS*, Gatan, (1983).
13) N. Hanada, E. Hirotoshi, T. Ichikawa, E. Akiba, H. Fujii, J. Alloys Compd. **450** (2008) 395–399.
14) M. Porcu, A, K, Petford-Long, J. M. Sykes, J. Alloys Compd. **453** (2008) 341–346.

ガラス中の３種イオン交換過程の理論的記述と屈折率分布ガラス開発支援のための計算シミュレーション

若　林　肇*

Theoretical Prediction of Ternary Ion-Exchange Process in Glasses and the Simulation of Ion-Concentration Profiles for the Support to Development of Gradient-Index Optical Elements

Hajimu WAKABAYASHI

Ternary ion-exchange process in glasses is described by diffusion equations on the basis of multi-component diffusion theory, which are derived from the flux density of each mobile ion defined by the self-diffusion coefficient and the gradient of electrochemical potential for the ionic system. In order to obtain ion-exchanged concentration distributions from the equations, the numerical solution has been programmed in accordance with a finite-difference method because the differential equations are nonlinear. Phosphate glasses which are able to contain much silver ions besides alkali ones, were prepared for ion-exchange experiments and the measurement of self-diffusion coefficients for mobile cations of Na^+, K^+, and Ag^+. The coefficients of each were determined at 450℃ by the radioisotope tracer technique using ^{22}Na, ^{42}K, and ^{110m}Ag as tracers and represented as a cubic function with two variables of concentrations of two elements in the ternary system, which consists of three end-members, Na-, K-, and Ag-glass each. The theoretical distributions can be rigorously described by using the self-diffusion coefficients in the equations which depend on the composition. On the other hand, ion-exchange experiments were carried out and the concentration profiles were determined by means of an EPMA. When the conditions of an ion-exchange treatment were same as calculating conditions of the initial and boundary conditions, temperature, and time, the simulation profiles coincided with the experimental ones. The concentration distributions were transformed into refractive index one. It is possible to sufficiently simulate the ion-exchange process by the diffusion equations on the basic theory.

1. は　じ　め　に

ガラスにおけるイオン交換技術は古くから用いられ，熱処理によって表面から銀や銅イオンを拡散させてガラスを着色し，それらはステンドグラスとして使用された．そして近年には，ガラス中に含有するイオン半径の小さいアルカリイオンを外部から大きいもので交換して，表面に圧縮歪を与えてガラスを強化する工業的利用が図られた．さらに，イオン交換によって生じるガラス中の組成変化に対応した屈折率分布 (Gradient index: GRIN) を意図的にデザインして，平板レンズや光導波路などの微小光学部品の作製技術に用いられるようになると，この分野における研究開発が盛んになった[1]．この技術に対する要求は，屈折率分布のデザインが多岐にわたることが予想されること[2]，かつ，その分布が厳密に制御されなければならないことなどがある．したがって，この作製技術は，イオン交換という拡散現象に支配されたプロセスを経るかぎり拡散研究とは不可分であり，改めて拡散研究分野での基礎研究の成果を開発研究に役立てるとの観点から研究を計画した．

2008年2月19日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

2. 基礎研究と開発研究のギャップ

イオン交換は自然の拡散現象をソフトパスとして利用

するものである. したがって, デバイス開発において望む屈折率分布をガラス中に形成させるためには, 交換イオンの選択, ガラスと溶融塩の拡散対組成, イオン交換の温度と時間などプロセスに関わる条件を, 目的に沿う濃度分布になるように合わせることが非常に重要である. くわえて, 必ずしも 1 回の交換過程で達成できるとは限らず, 実際には 2 回以上のイオン交換処理を施すこと, あるいは, 電界下[3]で行うなど種々の複合プロセスの組み合わせが検討されている.

屈折率の分布を設計どおりに仕上げるためにいくつものプロセス上の条件を決定しなければならない. 例えばイオン交換時間の一つの条件を取り上げても, 必要とする濃度分布は最適時間を過ぎると, また最適値から離れていく[4]. したがって, 各プロセスの条件を実験的に決定していくことが至難の業であることは想像に難くない. また, 場合によっては調査段階 (Feasibility study) で, イオン交換法の適用が可能か否かの判断, あるいは, 異なるプロセスの組み合わせの検討も必要である. それらの問題を適確・かつ迅速に解決するには, イオン交換濃度分布を理論計算によって正確に求めることができるシミュレーションによるのが最適であると考える.

本研究を始めるに当って, Applied Optics, J. Non-Crystalline Solids, その他ガラス関係の論文誌や国際ガラス会議録から, イオン交換による光デバイス関係の論文を調査した. 先ず, その中で濃度分布や屈折率分布を計算で求めることを記述した報告はいくつかあり[5][6], イオンの流れを表現した拡散式を根拠にしている. しかし, 現段階においても, 理論的にイオン交換濃度分布を記述できるレベルにはない. 理論は, 単に, 実験結果を解析し, 議論するに用いられている現状にあると判断できる[2]. その中で問題となるのは, いずれも交換イオンの自己拡散係数の濃度依存性を正確に考慮していないので, 結果として信頼できる計算予測ができないことである. 混合アルカリガラスのアルカリイオンの拡散係数は, 顕著な濃度依存性をもつことが知られており, 場合によっては数桁に及び変化する[7]. これが混合アルカリ効果発現の主たる原因になっているように, 一般的に認められている性質である. したがって, 正確なイオン交換濃度分布を理論的に種々の条件下で計算できるようにするためには, 拡散係数の濃度依存性を考慮した拡散式の展開が必須である.

ついで, 上記濃度分布について検討されている系は, ほとんどすべて 2 種イオン間の交換に関するものであり, 2 元系である. 2 元系あるいは偽 2 元系の拡散における式の取り扱いは, 一つの相互拡散係数で形式上定義できるので, 容易であるが, 一つの成分濃度を決めれば他方も決まるので組成選択に自由度がない. そのことが式の取り扱いを容易にするが, その容易さが返って拡散係

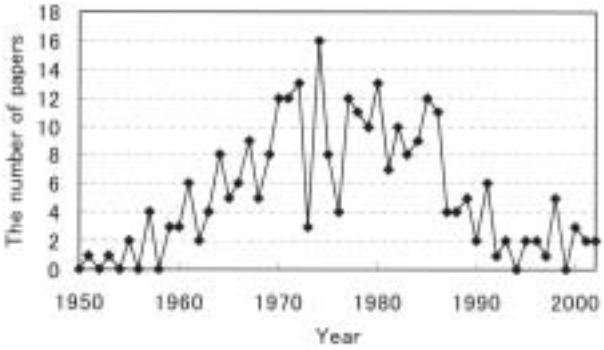


Fig. 1. ガラス分野における拡散研究の推移.
Zhabrev らによる “Ion diffusion in oxide glasses and melts: I. Bibliography” (2003) の引用文献をもとに作成[9].

数のパラメーター化などの処理によって, 理論的に記述するという本質から離れさせている傾向がある[2][5]. そのため, 信頼できるシミュレーションができる手法が開発されていない現状にあると思う. そして, 実際の材料開発においては, 3 種以上のイオン種における交換を取り扱うことが組成選択の自由度もあり, 望まれるところである.

一方, 拡散研究に目を転じると, いろいろの物質系で 1970 年頃までに理論および実験研究が報告され, 多成分系拡散を取り扱うまで発展してきている[8]. そして近年, ガラス分野に関して, Zhabrev と Sviridov によってガラスにおける拡散研究論文についての調査がなされた[9]. その報告に基づき, 年毎の論文数を Fig. 1 にプロットした. それらの論文は, 固体および溶融状態のガラスにおける自己拡散, 化学 (相互) 拡散, および反応を伴う拡散に関する内容を含んでいる. Fig. 1 から, 他分野における拡散研究の発展や拡がりに対応して, ガラス分野においても 1970 年代から 1980 年代前半にかけて拡散研究が活発であったことが伺える. ただし, 必ずしも正確ではないが, これらの中には光部品開発に関わる論文はほとんど含まれていないと思われる. このことから, 近年は基礎研究に関わる拡散研究の報告数は少なく, 関係する開発の活発化とは必ずしも連動していないように判断できる.

イオン交換技術を用いた光デバイス関連の論文調査をとおして, 以下のことが明らかとなった. イオン交換過程における濃度分布の理論予測は, 開発の調査段階および設計・作製プロセスの双方において必要と思われるが, 少なくとも論文で見る限り, その役割を果たしているとは判断できない. 開発において理論予測が十分に活用されていない現状を反映して, イオン交換の取り扱いが 2 元系に限られており, 設計における選択の幅を狭くしていると思われる. 一方, 基礎研究における拡散理論の発展は, 多成分系相互拡散に関して十分な議論をし得る段階に達している. しかも, 3 元以上の多成分系の拡散

は，理論的取り扱いによってのみ可能となる．ガラスにおける3元系イオン交換の理論的取り扱いは，溶融状態における多成分系相互拡散の結果[10]から容易に導くことができる[4]．したがって，上記デバイス開発の問題は，基礎研究における拡散理論の成果を活用することによって解決できるものと思われる．

本報告では，多成分系相互拡散の研究成果を基に3元系イオン交換をイオンの自己拡散係数で表現された拡散式を誘導し，それらの理論式を用いてイオン交換時間とともに変化する交換イオンの濃度分布を計算した結果を述べる．計算に必要な各組成におけるイオンの自己拡散係数（すなわち，濃度に依存した自己拡散係数）を，放射性同位元素を用いたトレーサ法によって求めた．また，計算により得たイオン交換層の濃度変化を，屈折率変化に変換できるように準備した．一方，理論計算の確かさを検証するために，イオン交換実験を実施した．イオン交換後の試料の断面を，拡散方向に沿ってEPMAを用いて定量分析した．計算に用いたと同じ条件（すなわち，初期条件と境界条件，ガラスと溶融塩（拡散対）組成，温度，時間）に従って実験した結果と計算結果を比較することによって，理論予測の有効性について議論する．以上の検討を行うため，いろいろの条件におけるイオン交換分布の計算に対応できる計算プログラムを作成した．

本研究は実験部分を伴うので，実験に供するガラス組成を選択する必要がある．デバイス開発の目的には，交換によって大きな屈折率差をもたらすイオン間の交換が対象となる．そのためには電子分極率の大きなイオンと小さなイオンの間での交換が実際的である．開発初期のGRINレンズにはタリウムイオンが用いられていたが，その毒性のゆえに最近では銀イオンとの交換についての検討が主となっている．本実験試料についても銀とアルカリを含むホウリン酸塩ガラスを母ガラスとして，ナトリウム，カリウム，銀の3種の各イオン間での交換過程を取り扱う．なお，母ガラスの組成，ガラス構造，熱的性質，化学的性質，光学的性質についての考察およびいくつかのデータは前報に記されている[11]．

3. 拡散理論式の誘導

3.1. 3種の交換イオンに関わるイオン交換式の誘導

等温度，等圧下にある電解質中のイオンiの流れJ_iは，一般的に次式で表される[10]．

$$J_i = z_i c_i D_i \frac{F}{RT}\varepsilon - D_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + c_i v \qquad (1)$$

ここで，z_iはイオンiの荷電数，c_iは濃度，D_iは自己拡散係数，Fはファラデー定数，Rは気体定数，Tは温度，εは電場勾配，μ_iはイオンiの化学ポテンシャル，xは距離，vはマスフローの速度である．

(1) 式を基にして，ガラスにおけるイオン交換過程を表現する式を誘導する．通常，ガラスのイオン交換は，ガラスの流動性が乏しい，比較的温度の低い状態で行われるので，拡散するイオンは1価イオンに限られ，vを0とする扱いが可能である．本報告では，2元系におけるイオン交換の理論的取扱い[12]を3元系に拡張する．系は理想溶液とし，外部から印加された電場勾配はなく，1価の交換可能イオン（Mobile cation）の種類を3として3元系イオン交換過程，いわゆる多成分系相互拡散方程式として扱う[13]．上記条件によって(1)式は，簡単化されて次式のように書き改められる．

$$J_i = c_i D_i \frac{F}{RT}\varepsilon - D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \qquad (i = 1, 2, 3) \qquad (2)$$

ここで，εは交換イオン種の移動度の差から生じる内部の局所電場の勾配を意味する．

また，イオン交換は電気的中性の条件が保たれて進行するので，各イオンの流れによって運ばれる電気量の総和，$\sum_i z_i J_i$は0であり，また，アニオンである酸素はガラス網目に固定されていると考えられるので，ガラス内部における1価カチオンの濃度は一定に保たれる．

$$J_1 + J_2 + J_3 = 0 \qquad (3)$$

$$c_1 + c_2 + c_3 = c_0 \qquad (\text{一定}) \qquad (4)$$

(2)〜(3)式から$F\varepsilon/RT$を消去すると，J_iは次式で表される．

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i D_i \Big(\sum_{p=1}^{3} D_p \frac{\partial c_p}{\partial x} \Big) \Big/ \sum_{p=1}^{3} c_p D_p \qquad (5)$$

そして，(5)式の3つの式は(4)式の関係を用いて2つの式になる．したがって，3元系におけるイオンの流れは，次の2式によって表現できる．

$$J_1 = \{(D_1 - D_3) c_1 D_1 \Psi - D_1\} \frac{\partial c_1}{\partial x} + (D_2 - D_3) c_1 D_1 \Psi \frac{\partial c_2}{\partial x} \qquad (6a)$$

$$J_2 = \{(D_2 - D_3) c_2 D_2 \Psi - D_2\} \frac{\partial c_2}{\partial x} + (D_1 - D_3) c_2 D_2 \Psi \frac{\partial c_1}{\partial x} \qquad (6b)$$

ここで，

$$\Psi^{-1} = \sum_{p=1}^{3} c_p D_p \qquad (7)$$

である．また，一次元方向における連続の式，

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \qquad (8)$$

が成り立つので，一次元方向のイオンの拡散式は，(8)式に(6)式を代入して得られ，次の2式で表される．ここで，tは拡散時間である．

$$\frac{\partial c_1}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left\{[D_1+(D_3-D_1)c_1D_1\Psi]\frac{\partial c_1}{\partial x}+(D_3-D_2)c_1D_1\frac{\partial c_2}{\partial x}\right\} \quad (9a),$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left\{[D_2+(D_3-D_2)c_2D_2\Psi]\frac{\partial c_2}{\partial x}+(D_3-D_1)c_2D_2\frac{\partial c_1}{\partial x}\right\} \quad (9b).$$

各濃度における各イオンの拡散係数, 拡散時間が与えられれば, 初期条件, 境界条件の下に解が得られ, 距離に対する濃度が求められる. ただ, (9) 式左辺の係数は濃度依存性を有しており, 式は非線形微分方程式である. したがって, 解を得るには, 数値解法によるのが一般的であり, 本報告においても濃度分布は, この方法によって計算した. 特殊な場合として, 濃度差が小さく, 拡散係数もほぼ一定と見なしうる場合, 近似的に線形としての扱いができ, 解析的に求める解法が示されている. それらのうち, Henry による解法[14]を３成分系相互拡散の解析に適用した大石の報告[8]による手順に従って, 本系においても一部解析的に解を求める.

3.2. 線形微分方程式の扱いによる解析解

(9) 式中の係数が一定値と見なすことができるならば, (9) 式は次式に書き換えられる.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t}=A\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}+B\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \quad (10a)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t}=E\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}+F\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (10b)$$

ここで,

$$A=D_1+(D_3-D_1)c_1D_1\Psi \quad (11a)$$

$$B=(D_3-D_2)c_1D_1 \quad (11b)$$

$$E=D_2+(D_3-D_2)c_2D_2\Psi \quad (11c)$$

$$F=(D_3-D_1)c_2D_2 \quad (11d)$$

(10) 式以降の式の誘導については, 大石の報告[8]に示されているので省略するが, 初期条件が (12) 式で与えられる半無限媒体について, 次式の解が得られる.

$$t=0,\ x<0,\ c_1=c_{1a},\ c_2=c_{2a},\ c_3=c_{3a},\quad x>0,\ c_1=c_{1b},\ c_2=c_{2b},\ c_3=c_{3b} \quad (12)$$

$$\Delta c_1=c_{1a}-c_{1b},\quad \Delta c_2=c_{2a}-c_{2b} \quad (13)$$

$$c_1=c_{1b}+\left[2\left(\frac{s_1}{r_1}-\frac{s_2}{r_2}\right)\right]^{-1}\left[\left(\Delta c_2+\frac{s_1}{r_1}\Delta c_1\right)erfc\left(\frac{x\mu_1}{2\sqrt{t}}\right)-\left(\Delta c_2+\frac{s_2}{r_2}\Delta c_1\right)erfc\left(\frac{x\mu_2}{2\sqrt{t}}\right)\right] \quad (14a)$$

$$c_2=c_{2b}+\left[2\left(\frac{r_1}{s_1}-\frac{r_2}{s_2}\right)\right]^{-1}\left[\left(\Delta c_1+\frac{r_1}{s_1}\Delta c_2\right)erfc\left(\frac{x\mu_1}{2\sqrt{t}}\right)-\left(\Delta c_1+\frac{r_2}{s_2}\Delta c_2\right)erfc\left(\frac{x\mu_2}{2\sqrt{t}}\right)\right] \quad (14b)$$

ここで,

$$\mu_1=\left\{\frac{A+E+[(A-E)^2+4BF]^{\frac{1}{2}}}{2(AE-BF)}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (15a)$$

$$\mu_2=\left\{\frac{A+E-[(A-E)^2+4BF]^{\frac{1}{2}}}{2(AE-BF)}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (15b)$$

$$\frac{r_1}{s_1}=\frac{E-A-[(A-E)^2+4BF]^{\frac{1}{2}}}{2F} \quad (16a)$$

$$\frac{r_2}{s_2}=\frac{E-A+[(A-E)^2+4BF]^{\frac{1}{2}}}{2F} \quad (16b)$$

以上, (7), (10)〜(16) 式から距離 x における交換イオンの濃度, c_1, c_2, c_3 が計算できる.

3.3. 差分法による数値解

拡散対の界面, 例えばガラスと溶融塩の座標を x_0 として, 軸上に微小幅, Δx で x_0, x_1, …… x_n を設定する. 時刻 t における界面からの距離 x_n における i イオンの濃度分布, $c^t_{i,0}$, $c^t_{i,1}$, ……$c^t_{i,n}$, ……$c^t_{i,N}$ が, 微小時間, Δt 後に変化する濃度分布を考える.

x_{n-1} と x_n の中間点おける濃度, $c^t_{i,n-1/2}$ とその微分係数 $\partial c_i/\partial x$ は, 次式により計算できる.

$$c^t_{i,n-1/2}=\frac{c^t_{i,n-1}+c^t_{i,n}}{2} \quad (17)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial x}=\frac{c^t_{i,n}-c^t_{i,n-1}}{\Delta x} \quad (18)$$

また, 自己拡散係数が組成依存性をもつならば, x_{n-1} と x_n の中間点の組成における D_i を用いて, その点での流束 J_i を (6) 式から計算できる.

半無限媒体における場合 (一次元), 質量保存の (8) 式を差分化すれば,

$$\frac{c^{t+\Delta t}_{i,n}-c^t_{i,n}}{\Delta t}=-\frac{J^t_{i,n+1/2}-J^t_{i,n-1/2}}{\Delta x} \quad (19)$$

すなわち,

$$c^{t+\Delta t}_{i,n}=c^t_{i,n}-\frac{\Delta t}{\Delta x}(J^t_{i,n+1/2}-J^t_{i,n-1/2}) \quad (20)$$

により, $t+\Delta t$ における濃度分布が, t における濃度分布から計算できる.

円柱の中心軸に直角方向の流れの場合 (二次元), 次式を上記と同様に適用すればよい.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}=-\frac{1}{r}\left[\frac{\partial}{\partial r}(rJ_i)\right] \quad (21)$$

ここで, r は円柱の中心からの距離である.

以上の数値計算を $t = 0$ における初期の濃度分布から繰り返せば, 望む時間, t における濃度分布を求めることができる.

4. 実 験 方 法

4.1. ガラス試料

イオン交換過程の理論的および実験的検討のために, 前報[11]で述べた銀を多量に含み, 化学的にも比較的安定なホウリン酸塩ガラスを研究対象にした. ガラスは 1 価イオンの自己拡散係数測定, 屈折率測定, イオン交換実験に供された.

ガラス組成は次式で示される.

$$20R_2O \cdot 20ZnO \cdot 14B_2O_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot In_2O_3 \cdot La_2O_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 40P_2O_3 \ (R: Na, K, Ag) \qquad (22)$$

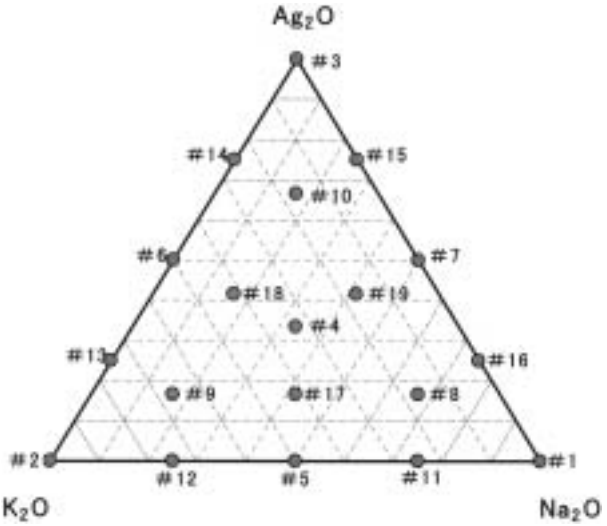


Fig. 2. Na, K, Ag の成分を単一に含むガラスを頂点とする組成からなる 3 成分系図で表わした試料組成. 図中の番号は表 1 の試料番号.

ガラスは, 3 種の 1 価成分の割合を変えた 19 種の試料を用いた. 単一の 1 価成分を含む組成を頂点とする 3 成分系座標を採ると, それらは, Fig. 2 の三角図の中に示される組成点によって表わせる. 頂点および三角図内のガラス組成の表示は, 2 価成分以下は共通であるので省略し, 1 価成分によった. リン酸成分の原料には, リン酸塩および正リン酸を使用しており, また, ガラス溶融中の揮発などによる組成変動が危惧されるので, 作製した試料の化学分析を行った. その結果, 調合組成に対して差異はわずかであり, それらの差も系統的であった. 化学分析値をモル換算して Table 1 に示す. 以降に述べる組成は調合値を用い, 計算式や図などに使用する 1 価イオンの組成は 1 価成分比率を用いた.

4.2. 屈 折 率 測 定

ガラスの屈折率は, カルニュー光学工業製デジタル精密屈折計を用いて, 直角プリズム試料によって測定された. 装置の測定精度は, 屈折率±0.00005 である. 測定波長は, d, C, F, e, g の各線を用い, 各波長における屈折率から波長分散 (アッベ数) を求めた.

4.3. トレーサ実験

それぞれの 1 価イオンの自己拡散係数を求めるために, 放射性同位元素 (RI) を用いたトレーサ実験を行った. 用いた RI 核種は, ^{22}Na, ^{42}K, ^{110m}Ag であり, それらの仕様, 測定エネルギー等を Table 2 に示す. ガラスの混合カチオン系について, 拡散係数は大きな濃度依存性を有

Table 2. 使用した RI の仕様と測定条件等

Nuclide	^{22}Na	^{42}K	^{110m}Ag
Chemical form	NaCl	$NaNO_3$	$AgNO_3$
Half-life	2.6y	12.4h	252d
γ-ray measured (window width)	450–660keV	1375–1825keV	625–1100keV
Manufacturer	Isotope Products Laboratories	Chiyoda Technol	Isotope Products Laboratories

Table 1. ガラス試料の分析組成（モル%換算）
調合組成: $20R_2O \cdot 20ZnO \cdot 14B_2O_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot In_2O_3 \cdot La_2O_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot P_2O_5$ (R: Na, K, Ag)

Glass	Na_2O	K_2O	Ag_2O	R Total	ZnO	B_2O_3	Al_2O_3	In_2O_3	La_2O_3	Bi_2O_3	P_2O_5
#1	20.03			20.03	20.24	13.57	2.82	0.95	0.98	0.99	40.41
#2		19.05		19.05	20.33	14.04	2.88	0.98	0.98	1.01	40.72
#3			20.15	20.15	20.05	13.84	2.85	0.99	0.98	0.98	40.15
#4	6.47	6.09	6.81	19.37	20.15	13.98	2.88	0.99	0.98	1.01	40.66
#5	10.47	9.25		19.72	20.11	13.83	2.85	0.97	0.97	0.99	40.56
#6		9.55	10.30	19.85	20.19	13.75	2.83	0.98	0.98	1.00	40.43
#7	8.72		10.34	19.06	20.62	13.62	2.88	1.01	1.00	1.01	40.80
#8	13.20	3.10	3.42	19.72	20.18	13.77	2.83	0.96	0.98	1.00	40.55
#9	3.04	13.27	3.44	19.75	20.37	13.72	2.83	0.97	0.98	0.99	40.38
#10	2.96	3.00	13.72	19.68	20.35	13.53	2.83	0.98	1.01	1.00	40.62
#11	14.90	4.74		19.64	20.17	13.84	2.86	0.99	0.98	1.00	40.52
#12	4.74	14.99		19.73	20.31	13.92	2.80	0.99	0.98	0.99	40.28
#13		14.95	5.14	20.09	20.03	13.77	2.80	0.97	0.98	0.98	40.39
#14		4.43	15.40	19.83	20.30	13.61	2.82	0.98	0.98	1.01	40.47
#15	4.74		15.28	20.02	20.24	13.98	2.80	0.97	0.99	0.71	40.29
#16	14.76		5.13	19.88	19.84	14.01	2.83	0.96	0.98	0.99	40.50
#17	8.25	8.33	3.41	20.00	20.07	13.96	2.87	0.99	0.98	1.00	40.12
#18	3.23	8.16	8.54	19.94	20.10	13.96	2.85	0.96	0.98	0.99	40.22
#19	8.22	3.33	8.56	20.11	19.89	13.94	2.86	0.99	0.98	0.99	40.24

することが予想されるので, 19 種すべてのガラスについて実施した.

実験方法は, 約 15 mm 角, 厚さ 5 mm 程度の直方体ガラス試料の 1 面に, なるべく均等になるようにトレーサ核種を塗布して無限薄層を形成させ, 450℃ に保たれた電気炉内に投入し, 所定時間, 拡散処理を施す. そのとき, ^{22}Na と ^{110m}Ag については約 500 Bq, また, 短半減期の ^{42}K については拡散処理中の減衰を考慮して, 処理終了時点で約 1〜3 kBq になるような放射能量を試料に塗布した. 拡散処理後, 表面拡散の影響を除くため, 拡散距離を考慮して側面を十分に削り取った. その後, 塗布面に平行に少しずつ削りながら, 最初の表面からの距離と試料に残存する放射能強度を繰り返し測定し, その強度が全量の 1% 以下になるまで続けた. 放射線強度は, アロカ製 (アキュフレックスガンマ 7001, 400 ch マルチチャンネルアナライザ), 井戸型の NaI(Tl) シンチレーションカウンタを用いて吸収補正の必要のない, 高いエネルギーをもった γ 線を波高分析して計測した. 長さはねじ式のマイクロメータを用いて測定したので, 精度は 1〜2 μm 程度である. また, 表面に対して平行に研削しなければならないが, その誤差が拡散係数値の計算に及ぼす影響を少なくするために, Na と Ag についてのトレーサ進入距離は, 100 μm 以上になるように拡散時間を調節した. そして, K については ^{42}K の半減期が短く拡散時間が限られ, 実験に都合の良い距離が得られないので, 実験精度を向上させるために時間を変えて実験を行った. そして, 計数値は時間とともに減衰するので時間補正を行った.

4.4. イオン交換実験および EPMA による濃度分布の測定

イオン交換は, 理論計算と実験の結果を議論できるように自己拡散実験と同じ 450℃で, 溶融アルカリ硝酸塩中に平板状ガラス試料を浸漬する方法で行った. 一方, 異種ガラスを溶着してガラス間でもイオン交換を行った.

イオン交換後の交換イオンの濃度分布を測定するために日本電子製 JXA-8200 EPMA を用いた. 測定試料の調整において, 濃度を正確に定量するために上記 19 種類のガラス試料を標準試料としてイオン交換試料と同時に樹脂に埋め込んだ. そして, イオン交換面に対し垂直に切断し, 切断面を鏡面研磨して, 導電性付与のためのカーボン膜を蒸着によって施した.

電子線を照射するとガラス表面直下の浅い部分に電子の滞留層ができて電位勾配できる. ガラス中にアルカリなど動きやすい 1 価イオンが含まれている場合, それによってガラス表面, この場合, 分析部分に当る特性 X 線発生領域から 1 価イオンが移動するので, X 線強度が照射時間と共に減少する. 減少速度は, イオンの移動度, 濃度, それに電子線密度に関係している. したがって, 正確な定量を行うためには分析条件の最適化と定量補正は不可欠である[15].

電子線加速電圧, 試料吸収電流, 電子線径を変えて, それぞれの 1 価元素の計数値が照射後の時間に伴い減少するのを測定した. その速度はガラス組成によって異なるが, 3 種のうち Na 元素の減少速度がもっとも顕著であった. 分析条件を検討した結果, 電子線加速電圧 20 kV, 試料吸収電流 50 nA, 電子線直径 20 μm, X 線強度は照射後 5 秒間計数, 試料を 20 μm 毎にステップ送りとするのが最適と判断し, また標準試料についても同様の条件で分析した. この分析条件で計測し, そして定量補正を行った結果, 分析値の相対誤差を 0.2% 以下に抑えることができた.

5. 実 験 結 果

この節ではシミュレーションに必要な屈折率およびイオンの自己拡散係数の結果について述べる. その他の物性等について, 詳しくは前報を参照のこと[11].

5.1. 屈　折　率

測定した屈折率のうち, d 線における値と波長分散 (アッベ数) を Table 3 に掲げる. シミュレーションにおいて, 屈折率の値はイオン交換による濃度変化を屈折率変化に変換するのに必要となるので, 三角図内の組成の関数として表現する必要がある. 下記のように組成 2 変数による 3 次式を用い, 最小二乗法によって係数を算出した.

$$\begin{aligned} n_d = {} & 1.54302 + 0.02267 \cdot N_{na} + 0.10999 \cdot N_{Ag} + 0.00024 \cdot \\ & N_{Na} \cdot N_{Ag} - 0.00852 \cdot N_{Na}^2 - 0.00311 \cdot N_{Ag}^2 - 0.00142 \cdot \\ & N_{Na} \cdot N_{Ag}^2 - 0.00547 \cdot N_{Na}^2 \cdot N_{Ag} + 0.00172 \cdot N_{Na}^3 \\ & + 0.00133 \cdot N_{Ag}^3, \end{aligned}$$

$$(c_{Na} + c_K + c_{Ag})/c_0 = N_{Na} + N_K + N_{Ag} = 1 \qquad (23)$$

式中, 1 価イオンの組成は分率で表す.

Table 3. 屈折率および自己拡散係数の測定値

Glass	Refractive index at d (587.6nm)	Abbe number, ν_d	Self-diffusion coefficients at 450°C. Unit: cm^2/sec		
			D_{Na}	D_K	D_{Ag}
#1	1.55868	60.55	1.41E-09	9.10E-12	1.06E-09
#2	1.54299	61.70	7.73E-11	2.95E-11	8.69E-11
#3	1.65124	51.00	7.04E-09	3.54E-11	1.36E-08
#4	1.58577	57.32	9.84E-10	3.86E-11	1.14E-09
#5	1.55247	61.18	2.54E-10	1.48E-11	2.56E-10
#6	1.59734	55.75	9.48E-10	5.87E-11	1.44E-09
#7	1.60608	55.20	3.48E-09	3.41E-11	4.37E-09
#8	1.57260	58.92	1.11E-09	1.91E-11	1.05E-09
#9	1.56495	59.66	2.23E-10	2.76E-11	2.79E-10
#10	1.61813	53.86	3.59E-09	8.42E-11	5.20E-09
#11	1.55569	60.66	6.26E-10	1.73E-11	5.24E-10
#12	1.54814	61.80	1.31E-10	1.58E-11	1.20E-10
#13	1.57042	58.44	2.65E-10	4.14E-11	3.45E-10
#14	1.62425	53.31	3.09E-09	8.60E-11	4.90E-09
#15	1.62888	53.07	5.39E-09	5.50E-11	8.07E-09
#16	1.58252	57.79	2.26E-09	2.88E-11	2.22E-09
#17	1.56917	58.86	5.00E-10	2.25E-11	5.24E-10
#18	1.58169	58.57	8.86E-10	4.78E-11	1.19E-09
#19	1.59600	58.23	1.77E-09	3.88E-11	2.21E-09

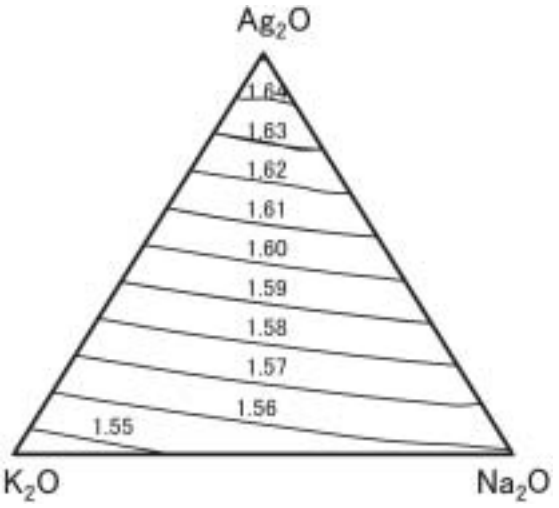


Fig. 3. ３成分系図で表した屈折率の組成依存性.

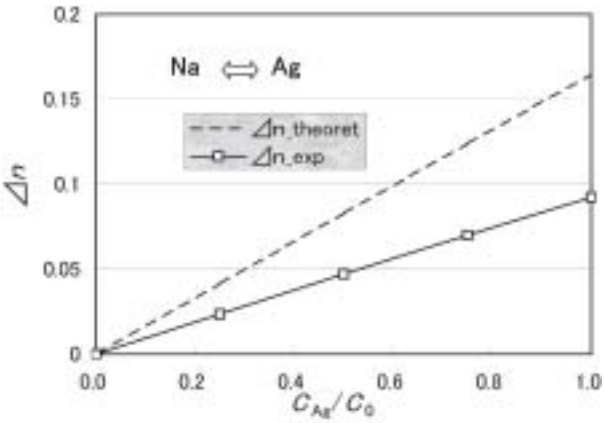


Fig. 4. Na を Ag で置換していったときの屈折率変化.
実測値（⊿n _exp) と計算値（⊿n _theoret) の比較.

測定値と (23) 式を用いて計算した値との差は, 0.0004 以下であった. 計算による屈折率を３成分系組成図として Fig. 3 に示す. 屈折率変化は, ほとんど銀濃度に依存していることが分かる.

一方, イオン交換ガラスの屈折率変化を, Lorentz-Lorenz の式から誘導した次式によって計算されることがある[16].

$$\Delta n = \frac{(n^2+2)^2}{6n}\frac{4\pi}{3V}\sum_i \Delta Q_i\,\alpha_i \qquad (24)$$

ここで, Δn はイオン交換による屈折率変化, V は分子容, ΔQ_i は交換されたイオンの数, α_i は電子分極率である.

本系のガラスに (24) 式を適用して計算し, Fig. 4 において実験値と比較した. 両者にはかなり大きな違いがある. この理由として, (24) 式は電子分極率の変化のみを考慮した式であり, 他のイオンに及ぼす起分極能については考慮されていないことによると思われる. いずれにしても, 本系についての屈折率変化を (24) 式の計算で置き換えることはできない.

5.2. 自己拡散係数

無限薄層線源から拡散処理後の半無限媒体への拡散分布は正規分布となるので, 表面からの距離 x まで削ったときの試料残存放射能による計数値は次式で表される.

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{\dfrac{M}{\sqrt{\pi Dt}}\displaystyle\int_x^\infty e^{-x'^2/4Dt}dx'}{\dfrac{M}{\sqrt{\pi Dt}}\displaystyle\int_0^\infty e^{-x'^2/4Dt}dx'} = 1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-y^2}dy$$
$$\equiv 1-erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (25)$$

ここで, M はトレーサの全量, D は拡散係数, t は拡散時間である. したがって, t 時間後に拡散した全量は, 表面から∞まで積分した量に等しく, (25) 式の分母となる. そして, 試料に残存する放射能強度の比率（I_x/I_0）から $erfc(y)$ 中の y の値が決まる. Fig. 5 に試料の順次研削によって得られた距離と計数値の例を示す.

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = A\cdot x \qquad (26)$$

実験上の問題がなければ, x と y は直線関係にあり, その勾配 A から D が求められる. 実験結果の一例を Fig. 5 に示す.

^{22}Na と ^{110m}Ag については実験的に好都合な拡散距離になるようにしたので, 良好な直線が得られたが, ^{42}K については実験精度の向上を図って拡散時間を変えて行い, (26) 式中の x を時間で規格化してその勾配から D を求めた.

450℃ におけるそれぞれの１価イオンの自己拡散係数を Table 3 に記す.

また, 求められた自己拡散係数の値は, イオン交換の理論計算において組成の関数として与えられなければならない. したがって, それぞれの自己拡散係数は, 屈折率

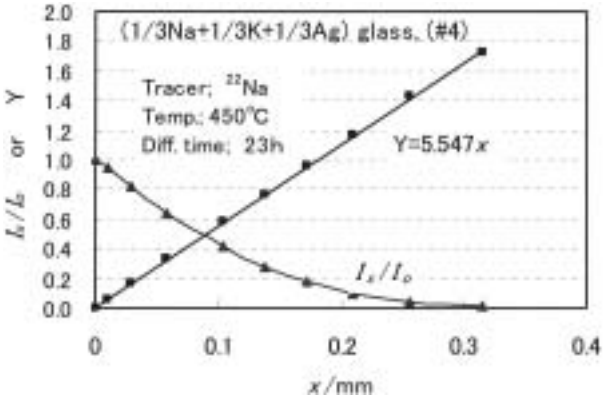


Fig. 5. 順次研削試料における ^{22}Na の拡散分布. (Glass: #4)
I_x/I_0. は研削試料中の RI 残存比率, Y は(26) 式の関係をもつ.

に関する項で述べたと同様, 19 試料の値をもとに最小二乗法で係数を求め, 下記に示される組成の 2 変数による 3 次式によって表した.

$$\log D_{Na} = -8.85-1.33N_K+0.627N_{Ag}+0.109N_K\cdot N_{Ag} -0.616N_K^2+0.608N_{Ag}^2+0.593N_K\cdot N_{Ag}^2+0.496N_K^2\cdot N_{Ag} +0.691N_K^3-0.540N_{Ag}^3$$
$$|R| = 0.9995 \qquad (27a)$$

$$\log D_K = -10.52-1.80N_{Na}-0.237N_{Ag}+4.505N_{Na}\cdot N_{Ag} +3.54N_{Na}^2+3.48N_{Ag}^2-4.19N_{Na}\cdot N_{Ag}^2-4.22N_{Na}^2\cdot N_{Ag} -2.22N_{Na}^3-3.15N_{Ag}^3$$
$$|R| = 0.9795 \qquad (27b)$$

$$\log D_{Ag} = -7.87-0.650N_{Na}-1.32N_K-2.78N_{Na}\cdot N_K -0.848N_{Na}^2-1.68N_K^2+1.42N_{Na}\cdot N_K^2+1.93N_{Na}^2\cdot N_K +0.394N_{Na}^3+0.805N_K^3$$
$$|R| = 0.9997 \qquad (27c)$$

ここで, 1 価イオンの組成は分率で表し, $|R|$ は相関係数である.

450℃ で測定したそれぞれのイオンの自己拡散係数値を, Fig. 6 に 3 成分系組成図によって表した. 結果から, Na と Ag の自己拡散係数は, 組成に対する依存性および値ともに非常に類似している. 一方, K について他とは 1〜2 桁程度小さく, 組成依存性も異なる. 本系について特異な点は, 銀イオン濃度とともにアルカリイオンの拡散係数値が増加していることである. これは一見, 通常の混合アルカリ効果で現れる変化[17]と異なっているように思われ, 銀・アルカリ混合カチオンガラスにおける移動現象について, 実用的側面からも別途検討すべき課題と考えられる.

6. 計算結果と考察

自己拡散係数の測定結果から判断できるように, それぞれの拡散値は大きな組成依存性を示す. したがって, 本系における濃度分布の計算は, 一次元方向の拡散について, (6) 式を差分化した (20) 式の数値計算によるのが妥当となる. 以下において, 数値計算によって求めた濃度分布を基に議論を進める.

6.1. 差分値を変えたときの影響

数値計算において差分値, Δt と Δx を与える必要がある. 計算結果はイオン交換実験と比較検討されることになるので, イオン交換層の厚さが 0.1〜1 mm 程度となることを想定して実効的な差分値を与え, しかもそれらの変動が計算結果 (濃度分布) に影響の小さい領域における値を採用する必要がある.

まず, Δx を 5 μm として Δt を 10〜100 秒の間で変えたが, 計算結果にはほとんど影響しなかった. つぎに, Δt を 100 秒として Δx を 5〜30 μm まで変化させたところ, わずかに差異が認められた. 検討した組み合わせの中で最も差の大きかった場合について, 結果の比較を Fig. 7 に示す. 分割数 n の増加で計算時間は長くなるが, 1000 分割においても数秒程度であり, 大きな制約とはならない. したがって, 以降の計算において差分値 Δt は 10 秒, Δx は 5 μm で行った.

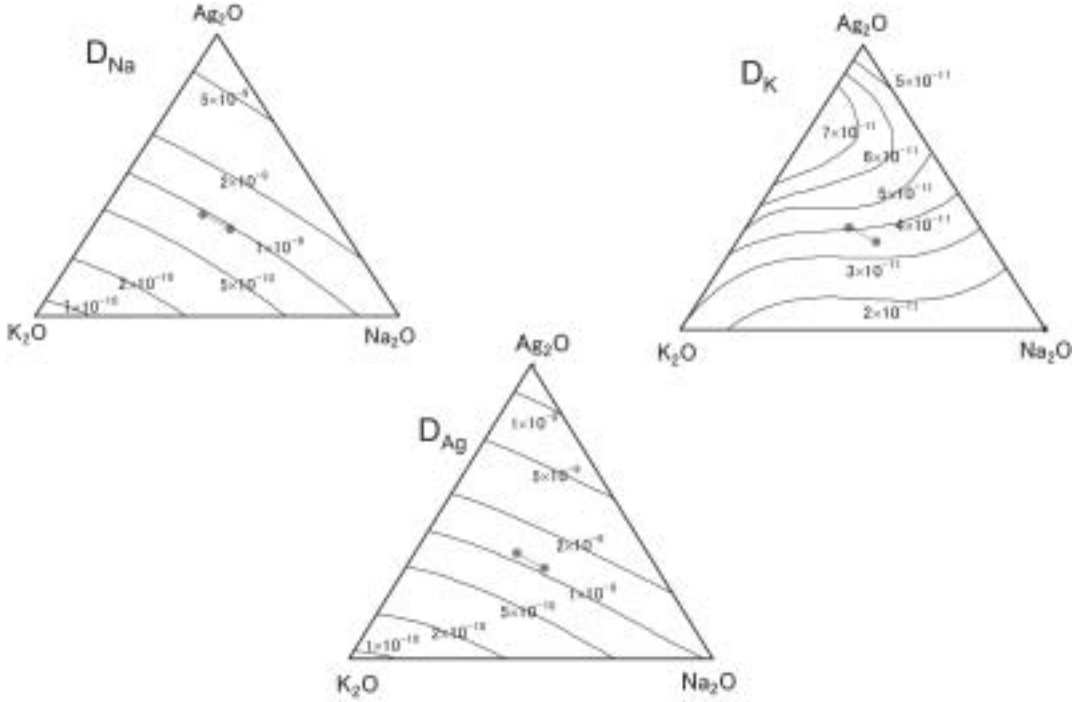


Fig. 6. 3 成分系組成図で表わした Na, K, Ag の 450℃ における自己拡散係数.
図中の丸印は解析解を得るために使用した拡散対組成を示す.

6.2. 解析解と数値解の比較

自己拡散係数の組成依存性が小さく，かつ拡散対の組成差が小さい条件の下では，(14) 式によって解析的に濃度分布を計算することができる．Fig. 6 から K-Ag 頂点を結んだ中点組成 (Glass: #6) と Na 頂点を結ぶ線上に沿って，自己拡散係数値の組成依存性は小さいことが分かる．したがって，三角形の中点組成を平均にもち，その組成から線に沿って Na を ±0.05 離れた図中の丸印で示した組成を拡散対とし，それぞれの拡散係数は中点組成 (Glass: #4) の値を使用して(14) 式の計算を行った．比較のために，同じ条件で濃度依存性の自己拡散係数を用いて数値計算も行った．両者の結果を Fig. 8 に示す．両者の濃度変化は図上で重なり，手順に大きな誤りがないこと，および，実際に則して拡散式を線形扱いすることは有効であることを意味している．

さらに，自己拡散係数の濃度依存性の小さい上記の線上に沿って拡散対の濃度差を大きくして計算したところ，数値解と類似の変化を示したが，その差は徐々に大きくなっていった．一方，Fig. 6 に示すように Na-K 頂点を結んだ中点 (Glass: #5) と Ag 頂点を結んだ線上における自己拡散係数の組成依存性は大きい．方程式の線形条件を無視して計算したところ，両者は全く異なる濃度分布を示した．

Na と Ag の組み合わせによるイオン交換は，デバイス開発において通常検討されるので重要である[2]．以上のことから，線形拡散式 (拡散係数一定) の扱いが Fig. 6 中の拡散係数の等高線に沿う方向で拡散経路 (Diffusion path) が位置する場合は，粗い近似としての分布が得られるかもしれない．

6.3. 拡散係数を一定とした場合の数値解

各イオンの自己拡散係数の測定結果から組成依存性の大きいことが明らかとなった．三角図の重心組成 (Glass: #4) の拡散係数を用いて一定値として (20) 式により数値計算した結果を Fig. 9 の a と b に示し，同時に組成依存性をもった拡散係数で計算した場合と比較する．図の a と b の違いは，前項で述べた拡散対 (ガラスと溶融塩組成) と同様で，a は拡散係数の濃度依存性が小さい方向，b は大きい方向である．a について，採用した一定値が大き過ぎるような傾向もつ分布の違いを示すが，依存性の大きい b 方向では全体の分布が異なってくる．

以上のように，デバイス開発時のシミュレーションにおいて，拡散係数の濃度依存性を考慮しない場合，依存

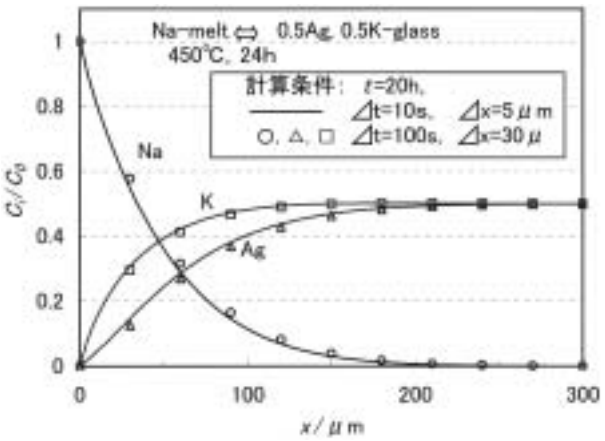


Fig. 7. 差分値 Δt と Δx を変えたときの濃度分布計算に与える影響．

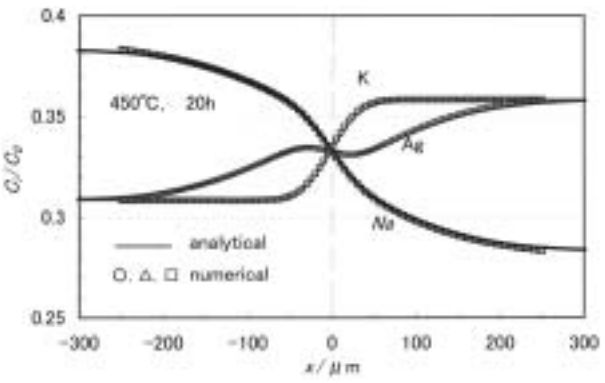


Fig. 8. 解析解と数値解の比較．
拡散対ガラス組成（1 価成分比），(0.384Na, 0.308K, 0.308Ag): (0.284Na, 0.358K, 0.358Ag).

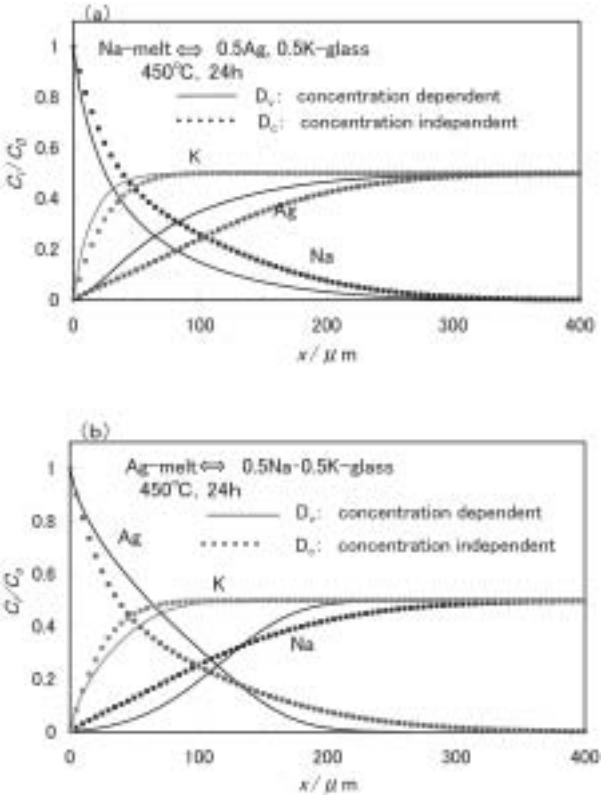


Fig. 9. 拡散係数を一定（D_v）とした場合と濃度依存性（D_c）とした場合の計算結果の比較．
一定の場合の拡散係数は，Glass: #4 における値を用いた．(a) 拡散係数の濃度依存性の小さい方向．(b) 濃度依存性の大きい方向．

性の小さい方向においてさえ拡散係数値の採り方に問題が残る. 一般的に拡散係数を一定として取り扱うことは濃度分布予測に対して意味がないと判断できる.

6.4. 実験から得られた濃度分布

計算は拡散理論から誘導した式に基づいているが, この系を熱力学的に理想系として扱っていることや予想していない原因によって実際のイオン交換濃度分布とは差異を生じている可能性がある[18]. したがって, 理論の実際との差異を検証するために, 計算に用いたイオン交換温度, 時間, それにガラスと溶融塩組成 (1 価成分) を同じにした条件でイオン交換実験を行い, イオン交換ガラスの濃度分布を求めた.

Fig. 10 に示すのは, K と Ag を等モル含むガラス (Glass: #6) を $NaNO_3$ 融液に, 450℃, 24 時間, 浸漬してイオン交換させた試料の濃度分布の分析値と, そして, 同じ条件で計算した値とをプロットしたものである. 両者は非常によい一致を示している.

ガラスとガラスの間のイオン交換 (相互拡散) についても, 初期条件と境界条件を変えるだけで同じ拡散式で計算できる. 実験に供した試料のうち, 450℃ よりもかなり低いガラス転移温度をもつものもあるので, ガラスどうしの溶着が可能である. 413℃ のガラス転移温度をもつ Glass: #14 (0.25 K・0.75 Ag) と Glass: #1 (1.0 Na) を貼り合わせて熱処理を行った. 条件は 450℃, 48 時間である. 熱処理後, 断面を EPMA で分析した. 結果を計算結果とともに Fig. 11 に示す. 界面付近の Ag プロファイルには, 3 成分系相互拡散に特徴的な変化が現れている. この場合も計算結果は実験結果とよく合致している.

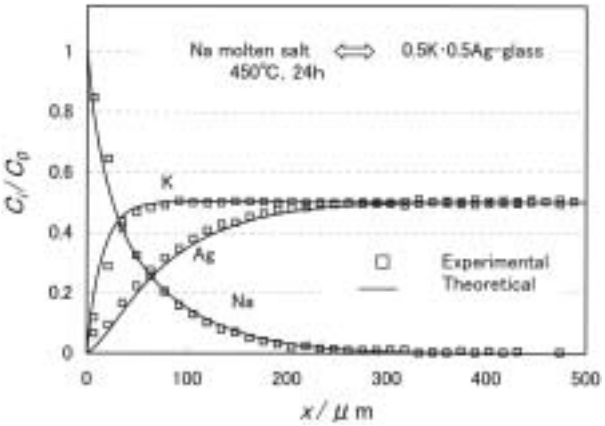


Fig. 10. イオン交換実験と理論計算から得られた濃度分布曲線の比較.

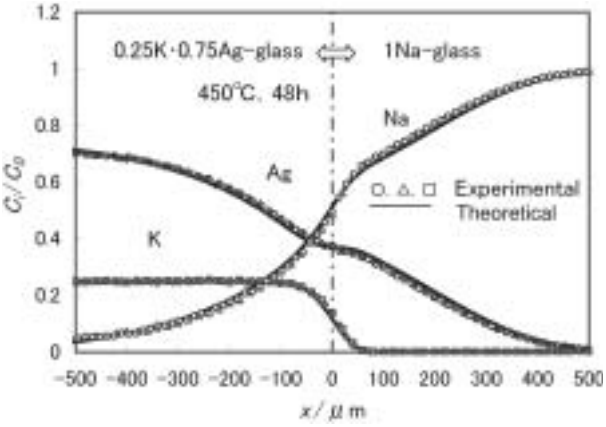


Fig. 11. ガラス間におけるイオン交換 (相互拡散) の実験値と計算値の濃度分布.

理想系として扱ったにも関わらず計算結果は実験値をかなり正確にシミュレートしている. 両者の値をより細かく調べると, わずかな違いが認められるが, 実験誤差の範囲内にもあると考えられるので, これを議論する余地がない. したがって, 現段階では, 自己拡散係数の濃度依存性を考慮した理論計算によるイオン交換濃度分布は実際を十分反映していると結論できる.

7. 計算に基づく結果の展開

7.1. 濃度分布から屈折率分布への変換

デバイス開発の目的は屈折率分布である. 計算された濃度分布は (23) 式を用いて屈折率分布に変換することができる. その例を Fig. 12 に示す. 図中の点線で示される変化は, 濃度から屈折率に換算された結果を示す. 屈折率変化は銀濃度依存性が大きいので, 両者の変化はほぼ同様になることが分かる.

7.2. 3 元系における拡散経路 (Diffusion path)

多成分系拡散において, 拡散層内の組成がたどる道筋は, 拡散対間の組成を直線で結んだ組成変化とはならない. 例えば, 3 成分系において三角図にその組成変化をプロットすると, 通常は S 字または逆 S 字状になる[8]. イオン交換の場合は, 拡散対の一方が溶融塩と考えると, 交換中はガラス表面で溶融塩と平衡になる濃度で一定に保たれるので S 字は現れないが, 曲線となる. 例えば, それぞれ K と Ag の含有比率の違うガラスを Na 溶融塩に

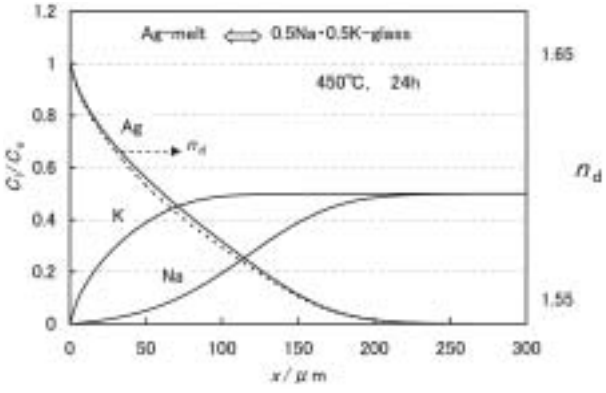


Fig. 12. 濃度分布と屈折率分布の関係.
両軸の指標は, $c_i/c_0 = 1$ を $n_d = 1.65124$ に, また, $c_i/c_0 = 0$ を $n_d = 1.55247$ に一致させた.

浸漬してイオン交換したことを想定した例の拡散経路を, Fig. 13 の三角図に示す.

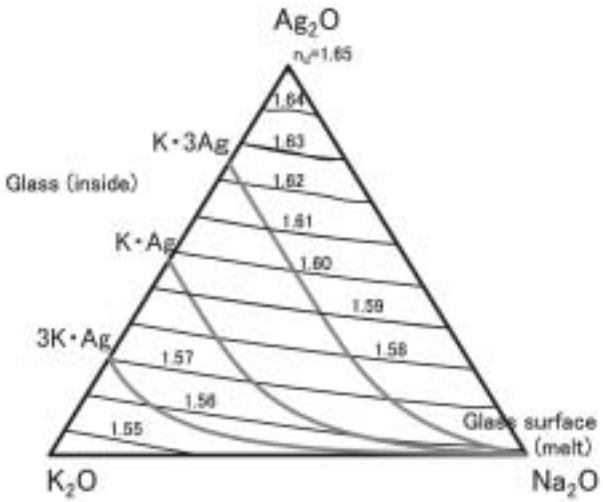


Fig. 13. K と Ag の濃度が異なるガラスと Na 溶融塩との間でイオン交換させたときの拡散経路.
図中の等高線は屈折率を表わす.

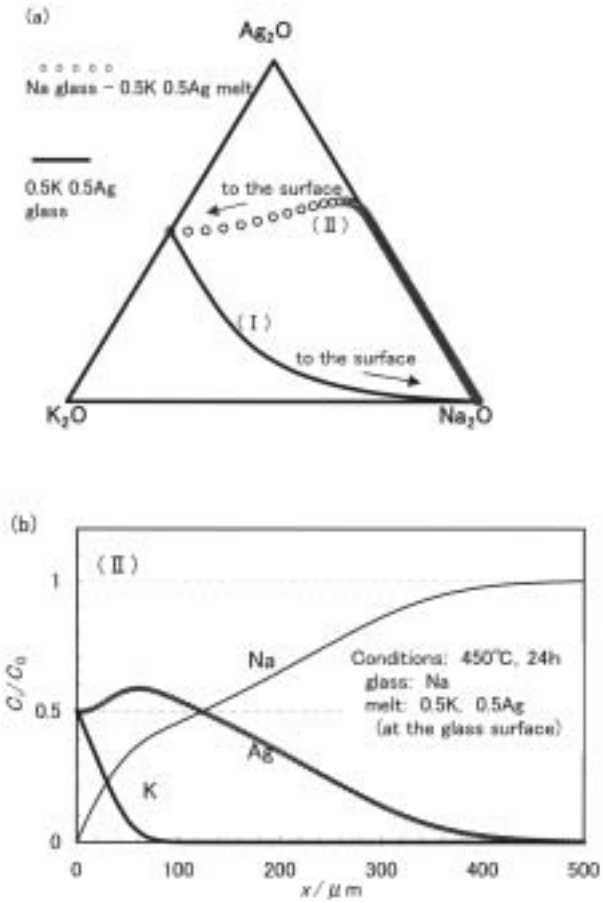


Fig. 14. ガラスと溶融塩の組成を入れ替えた場合 ((I) と(II)) の比較.
(I) 0.5K, 0.5Ag-glass と Na 溶融塩 (II) Na-glass と 0.5K, 0.5Ag 溶融塩(ガラス表面濃度)
(a) 拡散経路, (b) (II) の場合の濃度分布, ((I) の場合は Fig. 10.)

一方, 同じ拡散対であってもガラスと溶融塩の組成を逆にすると, Fig. 14a に示されるように全く違う拡散経路となり, 濃度分布においても Fig. 14b に示されるように銀の分布に極大値が現れる. これも 3 元系相互拡散の特徴の一つである.

7.3. 2 段階のイオン交換

デバイス開発において目的とする屈折率分布を得るために, 条件を変えて 2 回あるいはそれ以上のイオン交換などの処理を施す場合がある. 特に導波路形成においてはガラス内部に導波路を埋め込む必要があるので 2 段階目のイオン交換が行われる[3]. Fig. 15 に示す例では, 最初銀を含まないガラスを銀溶融塩に浸漬し, ついでそのガラスを Na 溶融塩でイオン交換することを想定して

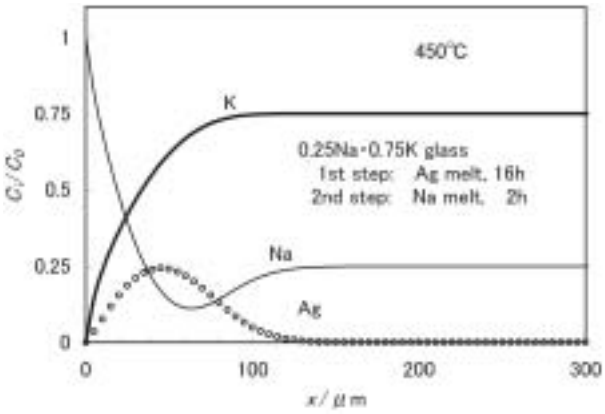


Fig. 15. 2 段階のイオン交換による濃度分布 (計算例).

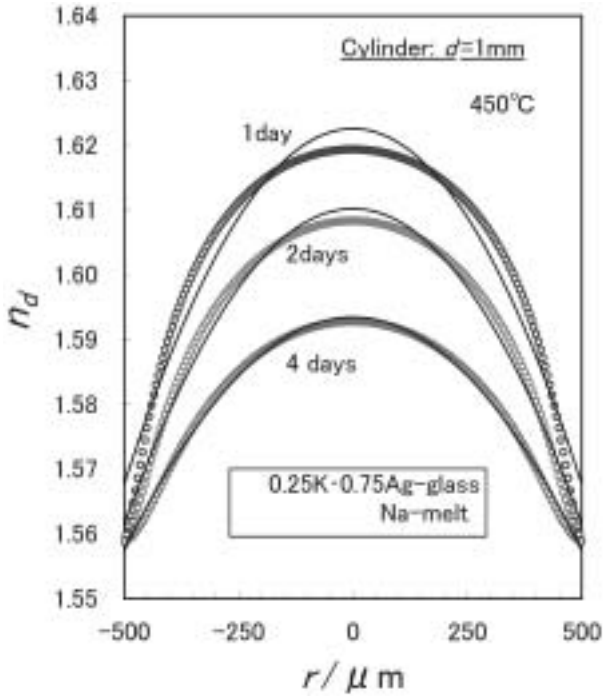


Fig. 16. 円柱状ガラスを Na 溶融塩でイオン交換したときの屈折率分布の時間変化. ○印は計算結果, 実線は計算結果を 2 次式で近似した曲線.

計算したものである. このように計算は, はじめから濃度変化を有する試料におけるイオン交換についても可能である.

7.4. 円柱状試料におけるイオン交換

ロッドレンズの作製に該当する円柱状試料のイオン交換についての計算例を, 濃度分布を屈折率分布に変換して Fig. 16 に示す. ただ, この場合の計算において, 連続の式は (21) 式を適用する必要がある. 直径 1 mm のガラス棒に関して, 時間変化とともに屈折率分布が変化し, 4 日程度で放物線状の分布になることが分かる. 補助線で表した曲線は, それぞれの屈折率曲線に対して 2 次式でフィッティングしたものである. それ以上, 交換を続けると放物線から外れていく. この例のように, デバイス目的ではイオン交換時間も正確に決める必要がある.

8. ま　と　め

3 種のイオンが関与するガラスのイオン交換過程を記述するため, 多成分系相互拡散理論に基づいて理論式を誘導した. その式を用いてイオン交換の濃度分布を初期条件, 境界条件のもとに計算した. 一般的に, 計算式は非線形な偏微分方程式を連立したものとして表されるので, 解は差分法による数値解法を用いた. そのとき使用される交換イオンの自己拡散係数は各濃度における値を用いることによって, 正確な濃度分布を計算できることが明らかとなった.

本結論を得る前提に, 差分条件, 解析解との比較, 拡散係数一定とした場合の影響, イオン交換実験から求めた濃度分布との比較などの検討を行った. 特に, 実験値と計算値の一致の程度は, 理論計算の妥当性, あるいは信頼性を左右する評価となるので, 別の実験によっても検証した. すなわち, 拡散対となる 2 種類のガラスを溶着させて行ったイオン交換についても, 計算と実験の両者から検討した. そして, 双方の結果とも, ほとんど議論の余地がないほど一致していることを確認できた.

理論計算に必要な自己拡散係数は, 放射性同位元素を用いたトレーサ実験によって求められた. また, デバイス開発支援の立場から, 濃度分布から屈折率分布に変換して表現されることが望ましいと考えられるので, 屈折率の測定を行った. そして, 両者は 2 つの成分の組成を変数とする 2 変数の 3 次式で表わし, 計算に供された. また, EPMA による濃度分布の定量分析には, 試料調整, 分析条件, および定量補正には特別の注意を払った. その結果, 精度の高い分析値が得られた.

屈折率分布ガラスの設計にこの手法がどの程度適用可能かを示すために, 単純な一次元 (半無限板状) および二次元方向 (円柱状) の拡散および, 2 段階のイオン交換についての計算結果を例示した.

3 元系のイオン交換濃度分布を理論計算で求めるこの手法は, 目的とする濃度分布 (屈折率分布) をガラス内に形成するためのプロセス条件を見出すのに有効であり, シミュレータを開発するための基本的な方法として活用できると思われる. 各種デバイスについてのシミュレータ開発は, 本報告の計算式を基にして計算条件を変更すればよいので, 数学的およびプログラミングの問題として処理できる. 計算シミュレーション支援による屈折率分布ガラス開発のモデルとして, Fig. 17 に示される設計から作製までの流れが想定される. 図中の括弧で囲まれたシミュレーションによる予測の段階が欠如した場合, イオン交換条件は実験的手法に拠らざるを得ず, その困難を考えれば, 本成果は開発の迅速化と “Tailor-made” 仕様のデバイス開発に寄与できると思われる.

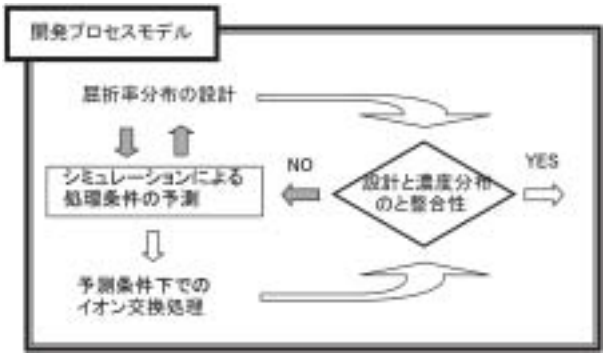


Fig. 17. 屈折率分布ガラスの開発の流れ.

謝辞　本研究は, 多くの方々の共同・協力, ご支援のもとに実施されました. 研究の一部は, 豊田中央研究所との共同研究契約により, 本間隆彦氏を共同研究者として実施しました. トレーサ拡散実験につきましては, 名古屋大学　アイソトープ総合センターで行い, 西澤邦秀名誉教授ならびに伊藤茂樹准教授にご指導頂きました. また, 計算プログラムの作成に関して, 産業技術総合研究所　関西センター　山下勝主任研究員に多大のお世話になりました. 測定等につきまして, 豊田中央研究所の方々にご協力いただきました. 化学分析は川合祐三氏, EPMA 分析は梶野正樹氏, 八木祐介氏, 屈折率測定は河崎朱里氏にお願致しました. 豊田理化学研究所テクニカルスタッフの方々にはいろいろと研究の迅速化にご協力を頂きました. 以上, 本研究をまとめるにあたりまして, 心より感謝の意を表します. 最後に, 本研究の一部は, 科学研究費補助金 (基盤研究 (C), 課題番号: 17560647) を受けて実施しました. ここに記して, 謝意を表します.

引 用 文 献

1) R. V. Ramaswamy, R. Srivastava, J. Lightwave Technol., **6** (1988) 984–1002.
2) S. Honkanen, B. R. West, *et al.*, Phys. Chem.

Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, **47** (2006) 110–120.
3) G. Chartier, P. Collier, *et al*., Appl. Opt., **19** (1980) 1092–1095.
4) H. Wakabayashi, H. Yamanaka, *et al*., Proc. 15 th Inter. Congress on Glass, Leningrad, **Vol. 2a** (1989) 76–81.
5) G. Stewart, C. A. Millar, *et al*., IEEE J. Quantum Electron., **QE-13** (1977) 192–200.
6) R. G. Walker, C. D. Wilkinson, *et al*., Appl. Opt., **22** (1983) 1923–1928.
7) R. Hayami, R. Terai, Phys. Chem. Glasses, **13** (1972) 102–106.
8) Y. Oishi, J. Chem. Phys., **43** (1965) 1611–1620.
9) V. A. Zhabrev, S. I. Sviridov, Glass Phys. Chem., **29** (2003) 140–159.
10) H. Wakabayashi, Y. Oishi, J. Chem. Phys., **68** (1978) 2046–2052.
11) 若林　肇, 豊田研究報告, **60** (2007) 39–48.
12) R. H. Doremus, J. Phys. Chem., **68** (1964) 2212–2218.
13) 若林　肇, 大阪工業技術試験所報告, 第 370 号, (1986) 51–59.
H. Wakabayashi, H. Yamanaka, *et al*., Defect Diffusion Forum, **95-98** (1993) 1193–1198.
14) P. S. Henry, Proc. Roy. Soc. (London), **A171** (1939) 213.
15) 若林　肇, 米田誠士, 窯業協会誌, **92** (1984) 405.
16) T. Findakly, Optical Engineering, **24** (1985) 244–250.
17) R. Terai, J. Non-Cryst. Solids, **6** (1971) 121–135.
18) Wakabayashi, J. Non-Cryst. Solids, **203** (1996) 274–279.

Ag-Li, Mn-In, Li-Pb 系におけるガンマ相合金の作製とその構造解析

水谷宇一郎*　青木正和**　則竹達夫**

Synthesis and Structure Analyses of Gamma-Brasses in Ag-Li, Mn-In and Li-Pb Alloy Systems

Uichiro MIZUTANI*, Masakazu AOKI** and Tatsuo NORITAKE**

The gamma-brass is known to crystallize into the structure containing as many as 52 atoms in its cubic unit cell with the space group of either $I\bar{4}3m$ or $P\bar{4}3m$. There exist more than twenty binary alloy systems, in which the gamma-brass phase is formed. It has received intense attention for many years as to why nature is able to stabilize such structurally complex intermetallic compounds. We have already studied the stability mechanism of several representative gamma-brasses like Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4 and Al_8V_5. To gain further insight into the stability mechanism of these complex phases, we consider it important to study different types of gamma-brasses as systematically as possible. Among them, the synthesis of a single-phase gamma-brass and the subsequent structure analysis in Ag-Li, Mn-In and Li-Pb alloy systems have not been thoroughly studied in the past. The present paper reports on the attempt in synthesizing the gamma-brass and its structure analysis in these three alloy systems.

1. はしがき

Hume-Rothery は CuZn, Cu_3Al, Cu_5Sn のいずれもが bcc 構造を組み, 組成比が異なるにもかかわらず, その 1 原子あたりの平均の価電子数 (electrons per atom を以後 e/a と略す) がいずれも 3/2 で安定化していることを 1926 年に指摘した[1]. これら bcc 金属間化合物は単位胞に 2 個の原子を含みベータ相と呼ばれている. 組成比が 1:1 の場合, 低温で CsCl 型あるいは B2 構造と呼ばれる規則合金となる場合が多い. 本研究で扱うガンマ相合金は状態図において多くの場合, ベータ相に隣接して現われる. そのガンマ相はベータ相の単位胞を縦, 横, 高さ方向に 3 個づつ積んだ後, 中心とコーナーの原子を抜き, 生じた空孔を緩和するように残りの 52 個の原子を少しだけ変位して作られる複雑構造金属間化合物である. Bradley and Thewlis により提唱されたこの構造モデルを図 1(a) に示す[2]. この構造は 26 個の原子からなるクラスターを使うことで, よりわかりやすく理解出来る. 例えば, Cu_5Zn_8 ガンマ相合金は空間群 $I\bar{4}3m$ に属し, 26 個のクラスターが bcc 的に配列した構造を取る[3]. その様子を図 1(b) に示す. この 26-原子クラスターは中心の周りに形成する 4 面体 (inner tetrahedron を略して IT: ◓) の頂点を占める原子が 4 個, その外側の 4 面体 (outer tetrahedron を略して OT: ●) の頂点を占める原子が 4 個, さらに 8 面体 (octahedron を略して OH: ◌) の頂点を占める原子が 6 個, 一番外側に正 8 面体の各頂点を辺の中心で切り取って得られる立方 8 面体 (cubo-octahedron を略して CO; ○) と呼ばれる 14 面体の 12 個の頂点を占める原子からなる.

空間群が $P\bar{4}3m$ のガンマ相合金も存在する. その代表は Cu_9Al_4 である. Bradley (1929)[4] は Cu-Al 系 γ' 相が Cu_5Zn_8 と同様に単位胞に 52 個の原子を含むが, 中心とコーナーに入る 26 個の原子クラスターは等価でなく, CsCl 型に配列して Cu_9Al_4 と表されることを明らかにした. Cu_5Zn_8, Ag_5Cd_8…のみならず, Cu_9Al_4, Cu_9Ga_4…が e/a＝21/13 という特別な電子濃度で生成し, ガンマ相合金もベータ相と同様に Hume-Rothery 電子濃度則に従っていると最初に指摘したのは Westgren and Phragmen (1929)[5] であった. さらに, 複雑な構造のガンマ相合金が存在する. 52 個の原子からなる上述の立方格子を縦, 横, 高さ方向に 2 個づつ積んで超格子を組み, 空間群が $F\bar{4}3m$ でその単位胞に 416 個の原子を含む $Cu_{41}Sn_{11}$ ガンマ相[6], あるいは IT サイトに空孔が入り, 空間群が R3m に落ちた Al_8Cr_5 ガンマ相[7]も知られてい

2008 年 1 月 31 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 豊田中央研究所

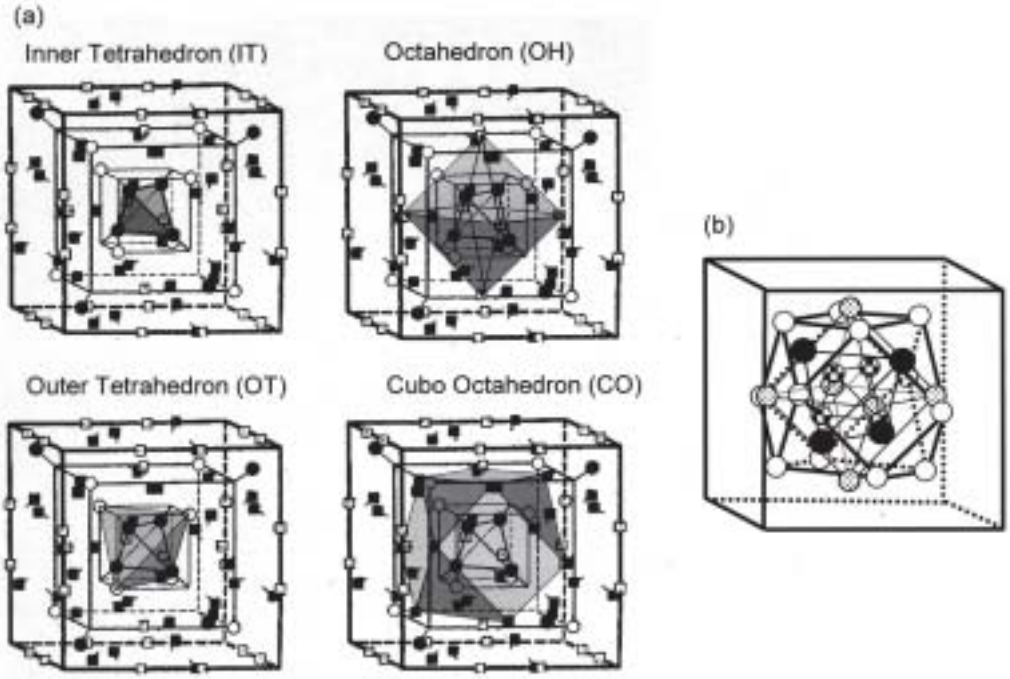


図 1. (a) Bradley and Thewlis 構造モデル[2]と IT, OT, OH, CO の頂点を結んで出来るクラスター構造の関係. (b) 26 個の原子から成るクラスター. IT, OT, OH, CO の頂点に乗る原子はそれぞれ◒, ●, ◌, ○で示した.

る. しかし, 大部分のガンマ相合金は $I\bar{4}3m$ あるいは $P\bar{4}3m$ のどちらかの空間群に属する. 本研究で扱うガンマ相合金はこのグループである.

自然はある条件が満たされるとどのような機構で単位胞に 50 個を超えるような沢山の原子を含む複雑構造を生成するのだろうか. Hume-Rothery 電子濃度則に関する理論を最初に提唱したのが Mott and Jones (1936)[8] であった. ガンマ相合金の場合, X 線回折スペクトルで最強線を与える {411} と {330} 回折線に対応する結晶面群が作る 36 面体の Brillouin zone に自由電子模型で得られるフェルミ球が内接する電子濃度が 21/13 に近いという理論であった. この素朴な疑問は準結晶の発見以降, 研究者の一層の関心を引くようになった[9]. Mott and Jones の自由電子模型が遷移金属を含む系に適用出来そうにないことは自明であったが, それを越える理論が確立しないまま 21 世紀を迎えてしまった. 我々は特定の電子濃度で安定化する複雑構造合金の電子構造を第一原理計算で明らかにし, Hume-Rothery 則の理論的な解明に挑戦してきた. 準結晶は単位胞が無限に大きく逆格子空間のバンド計算手法は使えない. そこで, 複雑系の中では単位胞内の原子数が 52 個と比較的少ないため, 計算が効率よく行えるだけでなく, 1930 年代から注目され, 現在では 2 元系に限っても 20 以上の系でガンマ相合金の生成が知られているという利点を活かして, 一連のガンマ相合金を選択することでこの問題を系統的に研究することを試みてきた[10)~18)].

最初に取り上げたのは e/a＝21/13 で安定化することが 1930 年代から知られてきた Cu_5Zn_8 と Cu_9Al_4 ガンマ相合金であった[15]. FLAPW 計算で得た状態密度 (DOS) には二つの系に共通にフェルミ準位に深い擬ギャップが生成していた. さらに, その生成を支えている波動関数は逆格子ベクトルの 2 乗和 $\Sigma|\mathbf{G}|^2$ が 18 に等しい {411}, {330} 結晶面群と強い共鳴を起こして定在波を生み, ギャップを生成していることが明らかになった. こうして, この二つのガンマ相合金が経験則通り e/a＝21/13 で安定化することの必然性, すなわち Hume-Rothery 電子濃度則を第一原理バンド計算で証明することに成功した.

ガンマ相合金には Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4 のようにフェルミ準位が sp-band 内にあり電子構造がほぼ自由電子近似で扱える系とフェルミ準位近傍の DOS が d-band で覆われている系がある. 例えば, Cu_5Zn_8 と Cu_9Al_4 ガンマ相では, Cu, Zn, Al をそれぞれ 1, 2, 3 価と扱えば, それぞれ e/a が 21/13 となることは簡単にわかる. しかし, フェルミ準位近傍に d-band が広がる系では, 遷移金属元素の e/a 値が自明でなく Hume-Rothery 電子濃度則は曖昧となる. 例えば, Ekman (1931)[19] は TM_2Zn_{11} (TM＝Pd, Ni, Co, Fe) が単位胞に 52 個の原子を含み, Cu_5Zn_8 と類似な構造を持つガンマ相合金であることを最初に見出した. 彼は遷移金属元素 TM の価数をゼロにすると, e/a＝21/13 に近い値が実現すると述べている. また, Raynor (1949)[20]は遷移金属の濃度が最小の Al 化

合物 Al_7Cr, Al_6Mn, Al_9Co_2, Al_3Ni に注目し, 遷移金属元素に負の価数を仮定すると, これらの化合物が常に e/a＝2.05〜2.1 で安定化していると指摘し, これらも Hume-Rothery 則を満たすと主張した. しかし, 彼らの冶金学的アプローチでは理論的根拠に乏しく, 万人を納得させることは出来なかった.

化合物中の遷移金属の価数については今日まで定説がない状況が続いてきた. TM_2Zn_{11} (TM＝Pd, Ni, Co, Fe) 及び Al_8V_5 ガンマ相合金はいずれもフェルミ準位近傍に TM 元素の d-band を持つ. 我々はこれらのガンマ相合金の電子構造を FLAPW 法で計算し, 遷移金属を含むガンマ相合金の安定化機構を考察してきた. 特に, FLAPW-Fourier 法と呼ばれる手法を開発して, 遷移金属元素の e/a をユニークに決定することに成功した[16)17)]. TM_2Zn_{11} 型ガンマ相合金の中で, Ni_2Zn_{11} と Pd_2Zn_{11} に限っては, フェルミ準位直下に擬ギャップが形成しており, それを支える電子は $\sum|\mathbf{G}|^2 = 18$ の結晶面群と共鳴を起こしてギャップを形成し安定化していることを示した. しかし, Co_2Zn_{11} と Fe_2Zn_{11} さらに Al_8V_5 では TM 元素の d-band がフェルミ準位を中心に広がっている結果, e/a＝21/13 の黄金則が破綻していることを指摘した. FLAPW-Fourier 法で Pd, Ni, Co, Fe, V の価数はそれぞれ 0.07, 0.15, 0.26, 0.70, 0.23 と正の値を取ることを示し, Raynor 説を否定した.

2006 年度の豊田研究報告では, Al_8V_5 ガンマ相合金の作成とその構造決定に関する成果を報告した[10)]. 2007 年度には, その結晶構造を用いて, FLAPW 計算を実行し, Al_8V_5 ガンマ相の相安定化機構を明らかにした成果を述べた[11)]. 本年度は, 文献にガンマ相が生成すると報告されてはいるが, 構造が精度高く求められていないため, 第一原理計算に踏み切れないガンマ相合金に注目した. Ag-Li, Mn-In 及び Li-Pb 合金系の状態図[21)]と結晶構造の文献[22)]にはガンマ相の存在が記載されている. 文献のデータを参考にして, この 3 つの系でガンマ相合金の作製を試みた. ほぼ単相で質のよい試料が得られた Ag-Li 系ガンマ相合金については, SPring-8 放射光を用いて粉末試料の回折スペクトルを測定し, Rietveld 法によりその原子構造を精密決定した[18)]. そして, 実験で求めた構造を基にして FLAPW 電子構造計算に使うべき構造を提案することが出来た. 以下に系毎に得られた結果を報告する.

2. Ag-Li 系

2.1. $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相合金の作製

状態図[21)]によれば, 空間群 $P\bar{4}3m$ と記された γ_3 相の単相領域は 63-73at.% に広がっている. 我々は高純度化学から購入した純度 99.99% の Ag と純度 99＋% の Li を用いて, 64, 70, 73at.% Li 組成試料を作製した. 秤量した純金属を Mo るつぼに入れ, 純 Ar ガスをフローするグローブボックス内に設置した高周波炉で 30 秒間溶融した後, 室温に炉冷した. Li の蒸発は無視出来たので, 秤量組成をそのまま最終組成として採用した. 得られたインゴットはグローブボックス内の電気炉で 185℃ において 10 日間熱処理した. 64at.% Li 試料は比較的脆いため, めのう乳鉢で微粉末に粉砕出来た. しかし, 70 及び 73at.% Li 試料は柔らかく精密構造解析実験に使えるような配向性のない微細な粉を得ることは出来なかった.

得られた 3 つの試料は 15 mm 角の試料ホルダーに一様に敷き詰めた後, 酸化を防ぐため, 表面を 25 μm 厚のポリミイド膜で覆い, 単色化した Cu-Kα 線を用いて X 線回折スペクトルを測定した (理学, RINT-TTR). 回折スペクトルはガンマ相の他に少量のベータ相とわずかな酸化物相で指数付けされた. こうして得られたガンマ相の格子定数の Li 濃度依存性を図 2 に示す. 格子定数は Li 濃度の増加に伴い増加する. これは Ag, Li 原子の原子半径がそれぞれ 1.445, 1.562Å であることと矛盾しない.

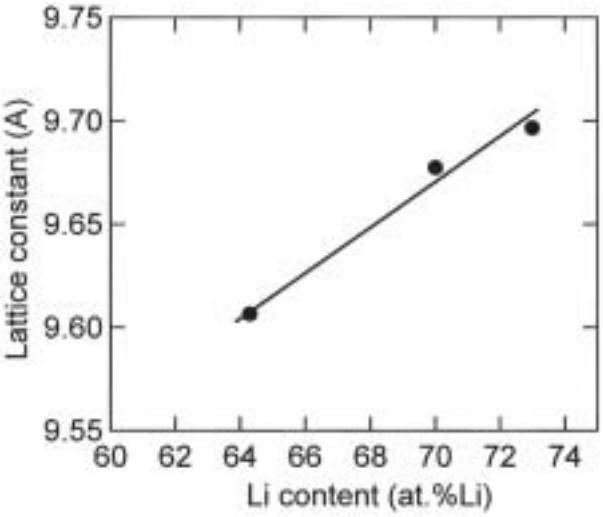


図 2. Ag-Li 系ガンマ相合金の格子定数の Li 濃度依存性[18)].

64at.% Li 試料については, 粉末試料の結晶子に選択配向性がないことを確認するため, {330}＋{411} 回折線を中心とする ω スキャン測定を行った. 滑らかな曲線より選択配向がない試料が得られたことを確かめた. そこで, この試料をグローブボックス内で内径 0.2 mm のキャピラリー管に詰め, 酸化防止のためその入口をアラルダイトで密封した. そして SPring-8 の BL 02 B 2 ラインで粉末結晶構造解析を行った.

2.2. $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相合金の精密構造解析

1972 年, Arnberg and Westman は $Ag_{30.2}Li_{69.8}$ γ_3 相について Cu-Kα 線を用いた X 線粉末回折スペクトルを測定し, その結果を 26-原子クラスターを使って解析し

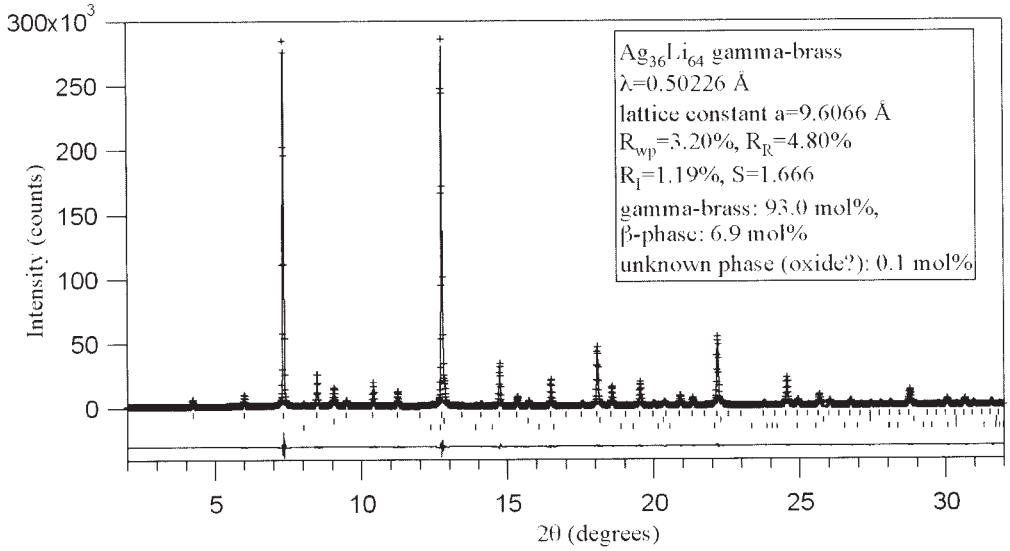


図 3. 波長 5.0226 nm の SPring-8 放射光を用いて測定した $Ag_{36}Li_{64}$ 粉末試料の回折スペクトルとその Rietveld 解析[18]. +: 測定点, 実線: 計算値を示す. 信頼因子, 格子定数などは挿入表に示す.

ている. しかし, 酸化の問題が回避出来ず, 信頼因子 R_I は 10% と大きかった. 本研究では, 放射光の波長を 5.0226 nm にチューニングして 64 at.% Li 試料の粉末回折スペクトルを測定した. 2θ 範囲が 2 度から 52 度のデータを用い, ガンマ相, ベータ相と未知の第 3 相の共存を仮定して, Rietveld 構造解析を行った[18]. 空間群は文献に記載された $P\bar{4}3m$ ではなく, $I\bar{4}3m$ と同定出来た. 回折スペクトル及び Rietveld 結果を図 3 に示す.

図 2 に示した Cu-Kα 線を使った格子定数測定実験では試料表面にポリミイド膜を張り, 酸化を防いだ. その際に 2θ=8.03 度における回折線が時間とともに成長したので, 測定中にその酸化が進行して生じた酸化物の回折線と判断した. 放射光実験で観察された未知相はこの回折線に相当するため, Li-(Ag) 酸化物と同定した. 放射光実験に用いた試料はキャピラリー管に密封されていたため, 酸化の進行は全くなかった. いずれにしろ, その量は十分に少なく全体の組成を変化させることはないと判断した. すでに述べたように, この試料は 185℃ で熱処理しているので, $Ag_{35.7}Li_{64.3}$ ガンマ相と $Ag_{41.1}Li_{58.9}$ ベータ相の 2 相に分離していると考えられる. そこで, この組成を持った 2 相が共存していると仮定して構造解析を進めた. 構造を最適化する最終段階で, IT 及び CO 上の Li の占有率を 1 に固定し, ガンマ相の組成が $Ag_{35.7}Li_{64.3}$ となるように OH 上の Ag の占有率を最適化した. こうして得られたガンマ相, ベータ相, 酸化物相のモル率はそれぞれ 93.0, 6.9 及び 0.1% となった. 最適化で得たガンマ相の組成 $Ag_{36.7}Li_{63.3}$ は秤量組成である $Ag_{36}Li_{64}$ と大きく違わなかったので, 以降このガンマ相を単に $Ag_{36}Li_{64}$ として引用することにした.

ガンマ相とベータ相に対して Rietveld 法で決定した結晶構造の結果を表 1 に示す. その信頼因子 R_{wp}, R_R, R_I 及び S は十分に満足なレベルまで下がったことがわかる. 1 節で述べたように, 空間群が $I\bar{4}3m$ の 26-原子クラスターはそれぞれ 4, 4, 6 及び 12 個の原子が IT, OT, OH, CO の頂点を占め, bcc 格子を形成する. IT 及び CO サイトは原子半径の大きい Li 原子が占め, OT, OH サイトは少量の Li が混じるものの原子半径の小さい Ag 原子が大部分を占める. したがって, OT, OH サイトには化学的不規則性がわずかに存在することになる. ベータ相における Ag1 サイトの Ag の占有率は 0.822 であった. これは組成が $Ag_{41.1}Li_{58.9}$ であり, 定比組成 Ag_5Li_8 から Li-rich 側にずれたことに対応する.

2.3. Ag-Li ガンマ相合金の構造

1 節で述べたように, ガンマ相構造は bcc 格子を基にして理解出来た. そこで 26-原子クラスターを形成する 4 つの多面体上の原子が元の bcc 位置よりどのように変位したかを調べることにした. 図 4 は $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相合金の 26-原子クラスターを形成する 4 つの多面体上の原子位置を元の bcc 格子を基準にして示す[18]. Li 原子が乗っている IT 及び CO 多面体は共に大きな収縮をする. 一方, Ag が支配する OT 及び OH 多面体は比較的小さな膨張をすることがわかる.

bcc 構造からガンマ相構造を形成する際の各多面体の体積変化を $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相合金のみならず Cu_5Zn_8[24)25)] 及び Al_8V_5 ガンマ相合金[10)26)]についても計算した. $(V_g - V_0)/V_0$ で定義した各多面体の変形率を表 2 に示す. ここに, V_g はガンマ相の多面体の体積, V_0 は bcc 格子の対応する多面体の体積である. 3 つのガンマ相合金に共通に IT の収縮率は −65% に達する. これは単位胞の中心に生じた空隙を埋める緩和効果である. この大きな収縮を

Table 1. Crystal structure of $Ag_{36}Li_{64}$ gamma-brass and $Ag_{41}Li_{59}$ beta-brass[18]

	Site	g	x	y	z	B_{eq}
$Ag_{35.7}Li_{64.3}$ $I\bar{4}3m$ (No. 217) a = 9.6066 (8) Å						
Ag1	OT 8(*c*)	0.931	0.8277 (1)	0.8277	0.8277	1.41
Li1	OT 8(*c*)	0.069	0.8277	0.8277	0.8277	1.41
Ag2	OH 12(*e*)	0.926 (1)	0.3541 (1)	0.0	0.0	1.46
Li2	OH 12(*e*)	0.074	0.3541	0.0	0.0	1.46
Li3	IT 8(*c*)	1.0	0.117 (1)	0.117	0.117	3.33
Li4	CO 24(*g*)	1.0	0.315 (1)	0.315	0.033 (2)	3.08
Interatomic distance (Å)						
(*a*) Ag2–Li4 = 2.74 (2)		(*j*) Li3–Li4 = 2.810 (2)		(*i*) Ag1–Ag2 = 2.921 (1)		
(*b*) Ag1–Li4 = 2.77 (2)		(*d*) Ag1–Li4 = 2.83 (2)		(*f*) Ag2–Li4 = 3.05 (2)		
(*c*) Ag2–Li3 = 2.778 (1)		(*k*) Li4–Li4 = 2.843 (5)		(*g*) Ag2–Li4 = 3.07 (1)		
(*h*) Ag2–Ag2 = 2.802 (2)		(*e*) Ag1–Li3 = 2.878 (7)		(*l*) Li3–Li3 = 3.17 (3)		
	Site	g	x	y	z	B_{eq}
$Ag_{41.3}Li_{58.9}$ $Pm\bar{3}m$ (No. 221) a = 3.1818 (3) Å						
Ag1	1(*a*)	0.822	0.0	0.0	0.0	1.83 (5)
Li1	1(*a*)	0.178	0.0	0.0	0.0	1.83
Li2	1(*b*)	1.0	0.5	0.5	0.5	1.83
Interatomic distance (Å)						
Ag1–Li2 = 2.756 (1)						

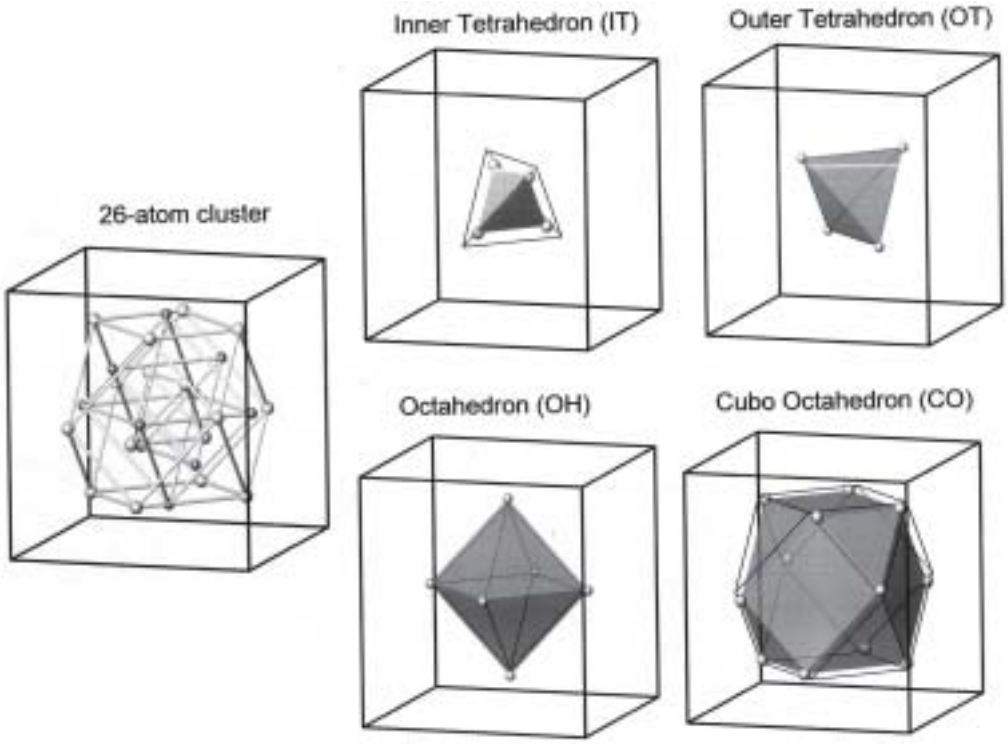


図 4. IT, OT, OH 及び CO 多面体からなる 26-原子クラスター[18]. bcc 構造の対応する多面体は細線で示す. bcc 格子における各多面体に対して IT, CO 多面体は収縮, OT, OH 多面体は膨張する.

補うように, OT, OH の両多面体は膨張する. 3 つのガンマ相にほぼ共通に OH の膨張率は 20% 程度であるが, OT のそれは約 10% と小さい. 一番外側の CO 多面体の収縮率は $Ag_{36}Li_{64}$ と Cu_5Zn_8 では −20% 程度だが, Al_8V_5 では −28% と大きい. 表 2 から相対的に大きい原子半径を持つ Li, Zn, Al が CO 及び IT に, 小さい原子半径を持つ Ag, Cu, V が OT 及び OH に入ることがわかる.

そこで CO 及び OT サイトには原子サイズの小さい原子が常に優先的に入るかどうかを調べた. 空間群 $I\bar{4}3m$

Table 2. Volume of the four polyhedra in the 26-atom cluster in the three gamma-brasses[18]

Alloys	$Ag_{36}Li_{64}$				Cu_5Zn_8				Al_8V_5			
Size ratio r_{IT}/r_{OT}	1.081				1.091				1.032			
Clusters	IT	OT	OH	CO	IT	OT	OH	CO	IT	OT	OH	CO
V_g (Å^3)	3.768	12.10	52.50	68.94	2.452	9.374	41.21	52.00	2.515	10.32	45.86	55.73
V_0 (Å^3)	10.95	10.95	43.78	87.56	8.528	8.528	34.11	68.23	9.623	9.720	38.88	77.76
$\Delta V/V_0$	−65.6	10.5	19.9	−21.3	−71.3	9.9	20.8	−23.8	−74.1	6.1	18.0	−28.3
Dominant atoms	Li	Ag	Ag	Li	Zn	Cu	Cu	Zn	Al/V	V	V	Al
Metallic radius (Å)	1.562	1.445	1.445	1.562	1.394	1.278	1.278	1.394	1.389†	1.346	1.346	1.432

† In the case of Al_8V_5, the IT sites are occupied by Al and V atoms with equal probabilities. Hence, an atomic radius of 1.389 Å was assigned by taking an average of the metallic radii of Al (1.432 Å) and V (1.346 Å).

Table 3. Size retio of atoms on IT over those on OT in different gamma-brasses with the space group $I\bar{4}3m$[18]

	Majority atom on IT	Majority atom on OT	r_{IT}/r_{OT}
$Ag_{36}Li_{64}$[a]	Li	Ag	1.081
Ag_5Zn_8[b]	Zn	Ag	0.965
Al_8V_5[c]	Al/V	V	1.032
Cu_5Cd_8[d, e, f]	Cu	Cu	1.000
Cu_5Zn_8[e, f]	Zn	Cu	1.091
$Co_{20}Zn_{80}$[g]	Zn	Co	1.113
Fe_3Zn_{10}[f, h]	Zn	Fe	1.094
Ir_2Zn_{11}[i]	Zn	Ir	1.027
$Ni_{20}Zn_{80}$[h]	Zn	Ni	1.119
Pd_6Zn_{20}[j]	Zn	Pd	1.013

References: (*a*) present work; (*b*) Marsh (1954); (*c*) Brandon, Pearson *et al.* (1977); (*d*) Bradley & Gregory (1931); (*e*) Heidenstam *et al.* (1968); (*f*) Brandon *et al.* (1974); (*g*) Asahi *et al.* (2005*b*); (*h*) Johansson *et al.* (1968); (*i*) Arnberg & Westman (1972*a*,*b*); (*j*) Edström & Westman (1969).

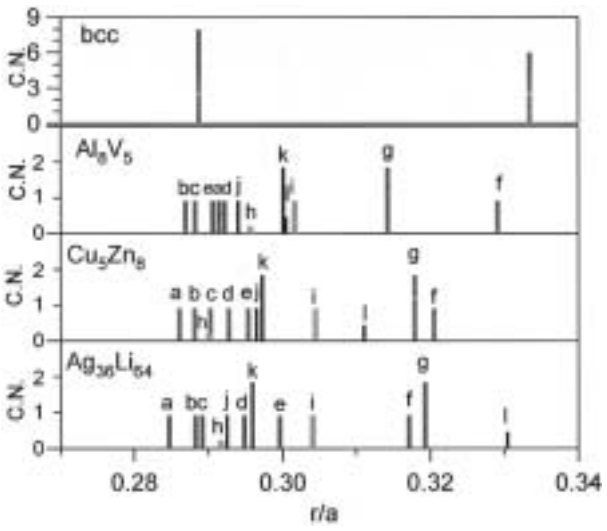


図 5. $Ag_{36}Li_{64}$, Cu_5Zn_8[24] 及び Al_8V_5[26] ガンマ相合金の動径分布関数 (RDF)[18]. 対応する B2 構造の AgLi 金属間化合物の RDF も比較のため示す. 横軸はそれぞれの格子定数で規格化した動径距離であり, 縦軸は配位数を示す. B2 格子の場合, $r/a = \sqrt{3}/6 = 0.288$ 及び $r/a = a/3 = 0.333$ に Ag-Li 対, Ag-Ag (Li-Li) 対に対応する配位数 8 と 6 のピークを持つ. アルファベット (a)-(l) で示すボンド対はそれぞれ以下の通りである. (a): CO-OH, (b): CO-OT, (c): OH-IT, (d): CO-OT, (e): OT-IT, (f): CO-OH, (g): CO-OH, (h): OH-OH, (i): OH-OT, (j): CO-IT, (k): CO-CO, (l): IT-IT.

を持つガンマ相の構造データを 9 つの系について文献[27)~30)] から得た. それぞれの多面体の頂点に入る原子種, 及び CO に入る原子のサイズと OT に入る原子のサイズの比を表 3 にまとめた. $Ag_{36}Li_{64}$, Cu_5Zn_8 及び Al_8V_5 ガンマ相合金[31)]におけるサイズ比は 1 より大きいが, Ag_5Zn_8 では間違いなく 1 より小さい[27)]. このことからガンマ相構造を決める因子としてサイズ効果は本質的な役割を演じていないと結論した.

ガンマ相構造の特徴についてさらに洞察を深めるために, 我々は本研究で扱っている $Ag_{36}Li_{64}$ に加えて Cu_5Zn_8[24)] 及び Al_8V_5[26)] ガンマ相合金について Rietveld 構造解析で得た原子分布から動径分布関数 (Radial Distribution Function を略して RDF) を計算した. その結果をそれぞれの格子定数 a で規格化した動径距離 r/a の関数として図 5 に示した. 対応する B2 構造に対する RDF も参考のため示した. B2 構造では注目する原子から第一隣接, 第二隣接に相当する原子位置に 8 及び 6 の配位数を持つ 2 本のピークからなる. 図 5 より, ガンマ相構造に緩和することで $r/a = 0.34$ 以下の範囲でこの 2 本は 12 本のピークに分裂することがわかる.

$Ag_{36}Li_{64}$ と Cu_5Zn_8 ガンマ相の RDF スペクトルが類似しているのに対して, Al_8V_5 ガンマ相のそれは特徴的に異なることに気づく. まず, 図 5 において (l) と記した IT 上の原子対の位置に注目する. 格子定数 a で規格化した距離は $Ag_{36}Li_{64}$ において最大で Cu_5Zn_8, Al_8V_5 の順に低下する. Al と V の原子半径の平均値は Zn の原子半径よりわずかに小さい. Al_8V_5 に関する構造解析結果[25)]によれば, IT サイトは Al と V 原子により等しい割合で占有されており, 距離 (l) を最も収縮させている. 表 2 に示したように, その結果, IT 体積の収縮率は最大となる. 一方, $Ag_{36}Li_{64}$ における距離 (l) は 3 つの系の中で最も大きい. これは IT クラスターが原子半径の最も大きい Li 原子で作られているからであり, これを反映して, その体積収縮率は最小となる. 以上の議論より, ボンド長 (l) の振る舞いは原子のサイズ効果で理解出来る.

図 5 に示す 3 つのガンマ相合金の RDF スペクトルをさらに観察すると, OH と CO の原子対の分布に特徴的な差があることがわかる. CO 上の原子と OH 上の原子を結ぶボンドには (a), (f), (g) の 3 種類がある. 図 6 の (i), (ii) に示すように, ボンド (a) と (f) は注目する 26-原子クラスターの OH 原子とその隣にある 26-原子クラスター内の CO 原子を結ぶ対であるのに対して, ボンド (g) は同一クラスター内の CO と OH 原子を結ぶ対である. ボンド (a) は 3 つのボンドの中で常に一番短い. それに対して, ボンド (f) と (g) は Cu_5Zn_8 と $Ag_{36}Li_{64}$ ではほぼ

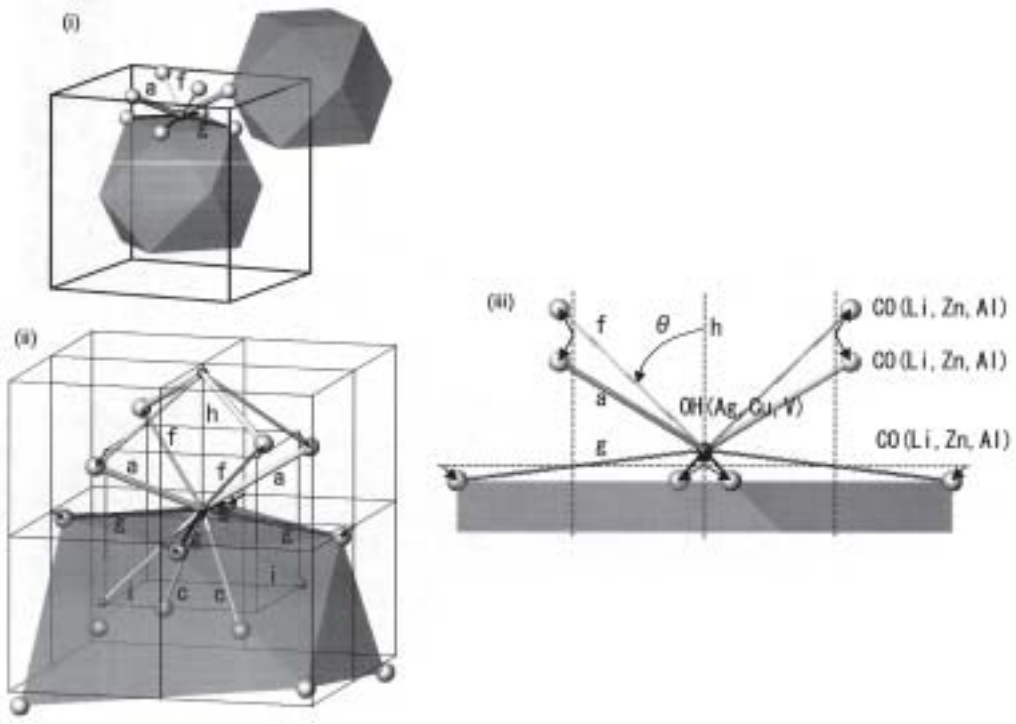


図 6. (i) ガンマ相における隣り合う 2 個の 26-原子クラスターと (a), (f) 及び (g) 原子対. (ii) 26-原子クラスター上の OH 原子とその上にあるクラスター上の CO 及び IT 原子. (iii) 原子対 (a), (f) 及び (g) に対するボンド角 θ. 矢印は bcc 格子からの変位ベクトルを示す[18].

Table 4. Bond angle of pairs connecting atoms on OH and CO relative to the z axis in the three gamma-brasses[18]

	b.c.c.	$Ag_{36}Li_{64}$			Cu_5Zn_8			Al_8V_5		
	θ	Atom on CO	θ	$\Delta\theta$	Atom on CO	θ	$\Delta\theta$	Atom on CO	θ	$\Delta\theta$
a	54.7	Li	66.7	12.0	Zn	67.6	12.9	Al	68.2	13.4
f	54.7	Li	55.6	0.8	Zn	55.6	0.9	Al	55.3	0.6
g	90.0	Li	97.0	7.0	Zn	97.6	7.6	Al	98.0	8.0

The atoms on the OH are Ag, Cu and V in the respective gamma-brasses. $\Delta\theta$ indicates the departure of the bond angle from that in the b.c.c. lattice.

等しいが, Al_8V_5 では (f) は (g) よりかなり長い. その差は＋4.66% にも達し, $Ag_{36}Li_{64}$ が－0.6%, Cu_5Zn_8 が＋0.9%であるのに対して圧倒的な違いとなっている.

ボンド (f) と (g) の長さが Cu_5Zn_8 と $Ag_{36}Li_{64}$ ではほぼ等しいのに Al_8V_5 では大きく異なる理由を考える. まず, 26-原子クラスターの上下にある OH 原子を結ぶ軸を z 軸とする. 図 6 (iii) に示すように, その z 軸と原子対 (a), (f) 及び (g) が作るボンド角を上記の 3 つのガンマ相合金について調べた. 表 4 にリストしたように, B2 構造からのずれは (f) が最小で (a) が最大である. しかし, ボンド角に関する限り, この 3 つのガンマ相合金で特徴的な差は認められない.

図 7 は $Ag_{36}Li_{64}$ (CO 上の原子を○で示す) 及び Al_8V_5 (CO 上の原子を●で示す) におけるボンド (a), (f), (g) を比較して示す. 3 つのボンドの違いを比較しやすいように, ボンド (f) と (g) は紙面に入るように描いている. しかし, それでも Al_8V_5 ガンマ相合金における (f) と (g) の 4.66% の差は小さ過ぎてわからない. この段階で, Ag_5Zn_8 ガンマ相合金[27]について計算した RDF スペクトルについて指摘したい. このガンマ相合金に対する (a), (f), (g) 原子対の振る舞いは Cu_5Zn_8 と $Ag_{36}Li_{64}$ のそれと同じ特徴を持っている. しかし, より小さい原子 Zn が CO に入り, より大きい Ag 原子が OH サイトに入るという点で Cu_5Zn_8 と $Ag_{36}Li_{64}$ の場合と異なる. この事実より Al_8V_5 ガンマ相合金における (f) と (g) の特徴的な差はサイズ効果ではない.

ボンド (f) に関して, Al_8V_5 ガンマ相合金と Cu_5Zn_8, $Ag_{36}Li_{64}$, Ag_5Zn_8ガンマ相合金に見られた特徴的な差を電子構造の特徴から考察する. FLAPW 第一原理バンド計算は Cu_5Zn_8[15] 及び Al_8V_5[17] について行われている. Cu_5Zn_8 の場合には, フェルミ準位近傍の遍歴電子が {411} と {330} 格子面群と共鳴して定在波を形成して擬

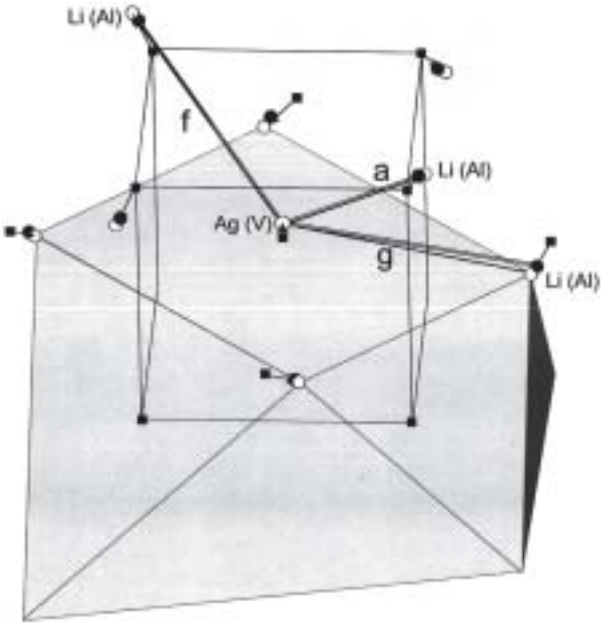


図 7. ボンド対 (a), (g), (f) の位置関係[18]. Ag_5Li_8 及び Al_8V_5 における CO 上の Li 及び Al 原子はそれぞれ ○ 及び ● で記した. 一方, OH 上の Ag 及び V 原子は原点に選んだので区別なく示した. 座標はそれぞれの格子定数で規格化してある. (f) と (g) の原子対ベクトルは共に紙面内に来るように描いた. 小さい ■ と矢印は元の bcc 格子の原子位置とガンマ相化した際の変位ベクトルを示す.

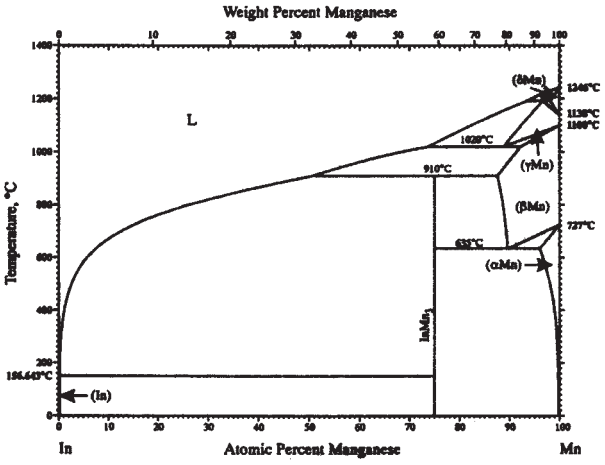


図 8. Mn-In 系の状態図[21].

ギャップを生み, この複雑構造の安定化に寄与している. $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相の場合も, そのフェルミ準位近傍の電子構造はほぼ自由な電子模型で記述されることが我々の最近の計算で明らかとなった. それに対して Al_8V_5 では, 特に, OH 上の V-3d 状態と CO 上の Al-3 p 状態が軌道混成して V-3d バンドは結合, 反結合バンドに分裂し, フェルミ準位の 0.5eV 上に深い擬ギャップを生む. 以上の結果から, 我々はフェルミ準位近傍でほぼ自由電子的な電子構造を持つ Cu_5Zn_8, $Ag_{36}Li_{64}$, Ag_5Zn_8 ガンマ相合金ではその原子分布はより等方的となり, IT 上の原子を除けば, bcc 構造からの変位がほぼ 10% 以内に収まっている結果に反映していると解釈する. 逆に, Al_8V_5 ガンマ相合金では強い p-d 軌道混成の結果, 共有結合性が強く異方的な電荷分布を持つ結果として特に (f) は bcc 構造からのずれが 14% に達するという特徴的な差が生まれたと考えている. この異方的な傾向を強く持つ電子構造こそ Al-V 系のガンマ相が Al_8V_5 においてのみ定比化合物として存在出来る理由なのかもしれない. 一方, Cu_5Zn_8, $Ag_{36}Li_{64}$, Ag_5Zn_8 ガンマ相合金がいずれも固溶範囲を持つのはより等方的で自由電子的な電子構造を持つためと考えられる.

3. Mn-In 系

3.1. Mn_3In ガンマ相合金の作成

図 8 に示すように, Mn-In 系の状態図には Mn_3In が存在する. Brandon et al.[32] によれば, この化合物は空間群 $P\bar{4}3m$ を持ち, 単位胞に二つの異なる 26-原子クラスターが CsCl 格子を形成する構造と同定されている. 26-原子クラスターが CsCl 格子を作る A-B 2 元系の場合, IT, OT, OH, CO 各多面体に化学的不規則性を許さない化学量論組成は A_2B_{11}, A_4B_9, A_5B_8, A_7B_6, $A_{10}B_3$ の中の任意の二つの組み合わせとなる. Mn_3In はこの組み合わせからは生まれないので, 化学的不規則性を必ず含む構造となる. 実際, Brandon et al.[32]の構造解析では OH サイトと CO サイトに Mn と In が共存している. 絶対零度でこのような不規則性が残る相は熱力学に反するので, 熱力学的安定相として受け入れられないはずである.

Mn_3In ガンマ相が安定に存在するかどうかを確かめるためその作成を試みた. 図 8 によれば, Mn_3In は 910℃で液体と Mn-rich 相に分解する. In の融点が低いので, 溶けた In が固体の Mn を食いながら Mn_3In が生成すると期待して, Mn:In=3:1 の組成になるように秤量した 99%Mn と 99.99%In を石英管に Ar 封入して, 抵抗加熱炉を用いて溶解した. しかし, 820℃ 以上に加熱すると, Mn が石英管と反応することがわかった. そこで石英管をあきらめ, BN るつぼとアルミナるつぼをそれぞれ使って高周波溶解を試みた. 十分に溶解後, 図 9(a) に示すようなインゴットが得られた. BN るつぼの場合, るつぼとの反応があり, わずかに窒化物の存在が確かめられた. 一方, アルミナるつぼではそのような反応物はなく, よりきれいなインゴットが得られた. 図 10 に走査型電子顕微鏡 (JSM-7000 F: Scanning Electron Microscope を略して SEM) による反射電子像組織写真を示す. Mn_3In の他に In と Mn-rich 相が共存している. その包晶温度 910℃ 直下の 900℃ で 336 時間の熱処理により, In-rich 相は消滅したものの Mn-rich 相が残り, 単相化にはほど遠いことがわかった.

そこでアルミナるつぼで作成したインゴットを粉砕して, 液体急冷法で長さ 5-10 mm 程度で厚さが数 10 μm

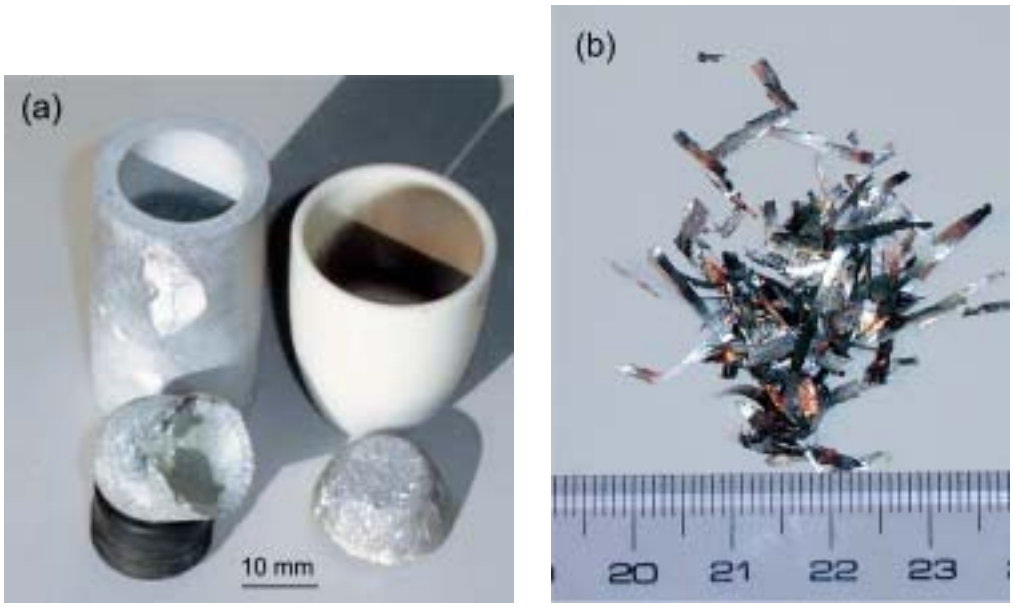


図 9. (a) アルミナるつぼ (右側) と BN るつぼ (左側) を用いて高周波溶解により作製した 25at.% In-Mn 合金. (b) 液体急冷法で作製した 25 at.% In-Mn 合金.

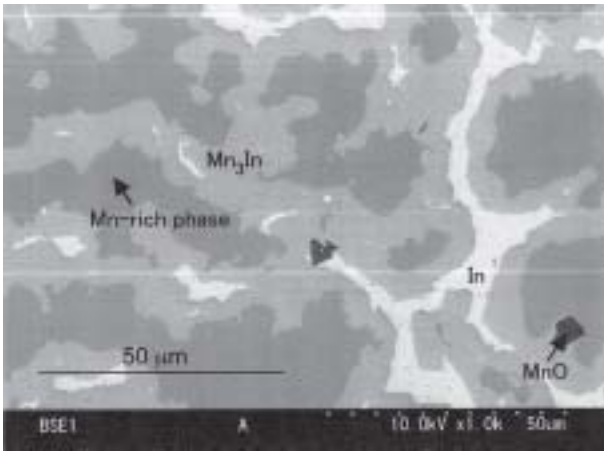


図 10. アルミナるつぼを使い高周波溶解で得た 25 at.% In-Mn インゴットから切り出した試料の走査型電子顕微鏡 (JSM-7000 F) による反射電子像組織写真.

の短いリボン試料を作成した (写真図 9(b)). 890℃ で 72 時間熱処理したリボン試料について, Cu-Kα 線で測定した X 線回折スペクトルを図 11 に示す. Mn_3In ガンマ相に加えて α-Mn 相が依然としてかなり残っていることがわかる. この系では一旦 Mn-rich 相が出てしまうと, この相を消滅させることが極めて困難なことが判明し, 意図した粉末結晶構造解析実験に到達出来なかった. ちなみに Brandon et al.[32] は Mn_3In 組成に秤量した Mn と In を石英管に封入し, 最高温度 820℃ で溶解した後, 水中に焼き入れている. この急冷過程で, 液体は外側から固まり, 中心部には空洞が生じた. 外側表面は黒いが, 空洞の表面は金属光沢であった. その領域は In と Mn_3In から成っており, その中から小さな Mn_3In 単結晶試料を選び出しその単結晶を使って構造解析を行ったと

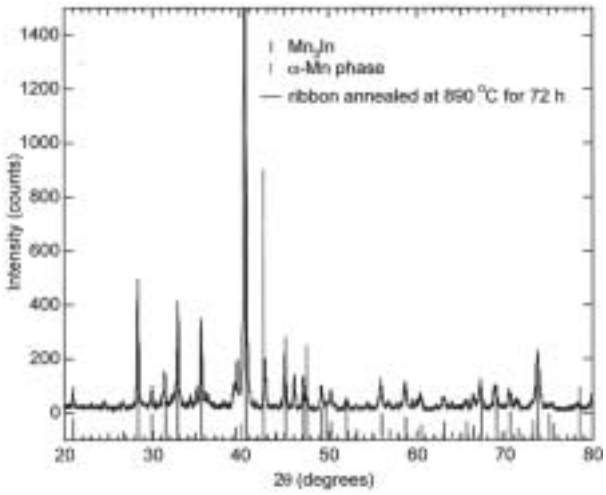


図 11. 図 10 に示した 25 at.% In-Mn 溶解試料の破片を液体急冷した後, 890℃ で 48 時間熱処理したリボン試料について, Cu-Kα 線で測定した X 線回折スペクトル. Mn_3In ガンマ相の他に α-Mn 相が共存した.

報告している.

Mn_3In が安定相として存在するかどうかの結論は持ち越した. この系で Mn_3In ガンマ相単相を作るには, Mn_3In よりも In-rich に組成を選ぶことで, Mn-rich 相の析出を避け, In 相に埋もれたガンマ相を抽出する方法をさらに今後検討する必要があると考えている.

4. Li-Pb 系

4.1. $Li_{10}Pb_3$ ガンマ相合金の探索

図 12(a) には Li-Pb 系の状態図を示す[21)33)]. $Li_{10}Pb_3$ は 22.5〜23.5 at.% Pb の範囲で存在し, 空間群 $P\bar{4}3\,m$ で Cu_9Al_4 と同様に単位胞に 52 個の原子を持つ相と記載さ

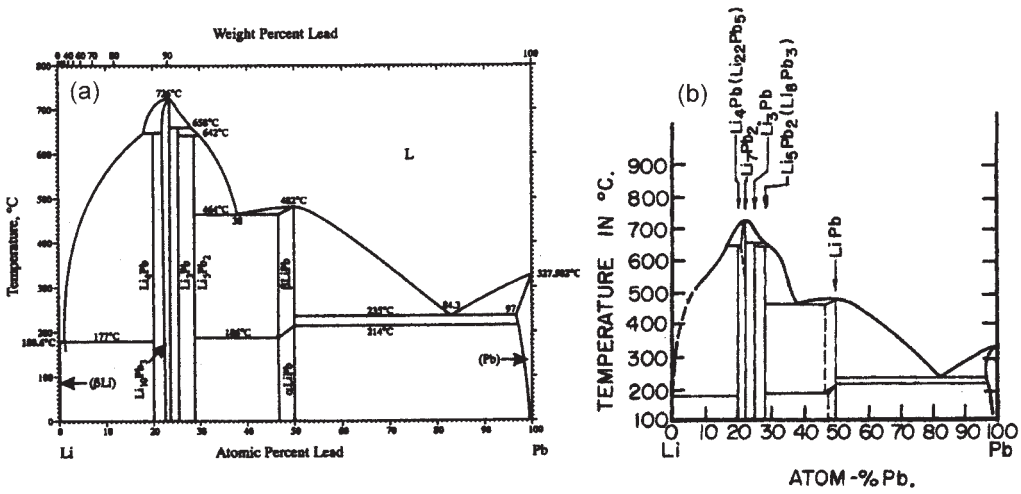


図 12. Li-Pb 系の 2 つの状態図. (a) Okamoto[21], (b) Zalkin and Ramsey[33][34].

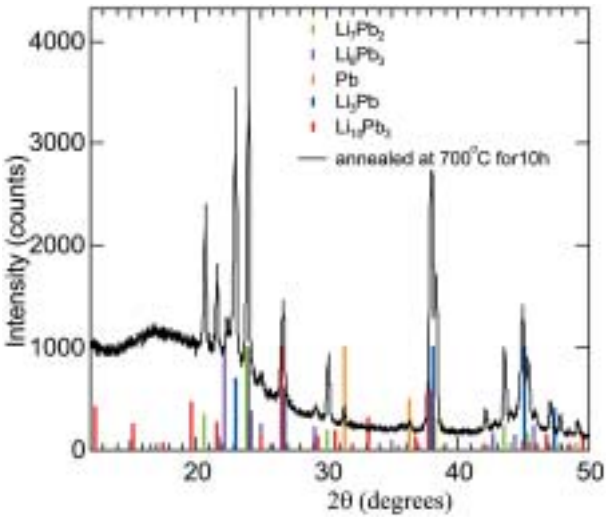


図 13. 溶解後 700℃, 10 時間熱処理した 23.0 at.% Pb-Li 合金の Cu-Kα 線を用いた X 線回折スペクトル. 縦線で示すように, Li_7Pb_2, Li_3Pb, Li_8Pb_3 の共存組織であることがわかる. ガンマ相の生成は否定された.

れている. まさにガンマ相合金であるが, Li が 1 価, Pb は 4 価であるので, その 1 原子当りの価電子数 e/a は 22/13 となりガンマ相に特有な e/a＝21/13 からわずかにずれる. e/a が 21/13 でなく 22/13 を中心とする組成でガンマ相が生成するとすれば電子論の立場から興味深い. しかし, Zalkin and Ramsey[34][35] は図 12(b) に示すように, $Li_{10}Pb_3$ 組成付近には Li_7Pb_2 と Li_3Pb のみが存在し, $Li_{10}Pb_3$ ガンマ相は存在しないと述べている. そこで我々は $Li_{10}Pb_3$ ガンマ相合金が実際に存在するかどうかを調べるため, その作製を試みた.

純度 99＋% の Li シートと 99% Pb ショットを用いて $Li_{10}Pb_3$ 組成となるように秤量した. Ag-Li 合金と同様に, Mo るつぼを使い, 純 Ar ガスをフローするグローブボックス内に設置した高周波炉で 30 秒間溶融した後, 室温に炉冷した. Li の蒸発は無視出来たので, 秤量組成をそのまま最終組成として採用した. 得られたインゴットの一部を反応管に充填して密封した後, その反応管をグローブボックスの外に設置した電気炉で 700℃ において 10 時間熱処理した.

図 13 は 700℃ において 10 時間熱処理した試料について Cu-Kα 線で測定した X 線回折スペクトルである. 試料はアセテート膜で被覆することで測定中の酸化を防いだ. 観察された回折線は Li_3Pb 及び Li_7Pb_2 相が主相で, 不純物相として Li_8Pb_3 相及び Pb の存在が確認出来た. 図 13 から明らかなように, 本研究の結果は Zalkin and Ramsey を支持し, ガンマ相の生成は否定された. なお, Pb の回折線が時間とともに成長した. この事実から X 線回折実験中にアセテート膜の避けられないすき間から酸化が進行して Pb が析出してきたと解釈した.

5. ま と め

Ag-Li, Mn-In, Li-Pb 系においてガンマ相の作製を試みた. Ag-Li 系ではほぼ単相の $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相粉末試料の作製に成功した. SPring-8 放射光を用いてその構造解析を行い, 単位胞内の 52 個の原子位置を決定した. Mn-In 系ではその主相がガンマ相であることは同定出来たが, Mn-rich 相の析出が排除出来ず, 精密構造解析を行うに至らなかった. Li-Pb 系では, $Li_{10}Pb_3$ 組成の合金を 700℃, 10 時間熱処理した試料の X 線回折スペクトルを解析した結果, Li_7Pb_2 及び Li_3Pb 相が主相であり, 不純物相として Li_8Pb_3 相を含む多相であることがわかった. Zalkin and Ramsey が主張したように, この系にはガンマ相は存在しないと結論した.

謝辞 本研究を遂行する上において, 組織観察及び EDX 分析では門浦弘明氏 (豊田中研), SPring-8 におけ

る粉末結晶構造解析実験では竹内恒博准教授 (名古屋大学), ガンマ相合金の作製では砥綿真一博士 (豊田中研) にお世話になりました. また, 本研究は科学研究費補助金 (基盤研究 (C) 課題番号: 17560583) による支援を受けて実施されました. この場を借りてお礼申し上げます.

参 考 文 献

1) W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals, **35** (1926) 295.
2) A. J .Bradley and J. Thewlis, Proc. Roy. Soc., (A) **112** (1926) 678.
3) A. J. Bradley and P. Jones, J. Inst. Met., **51** (1933) 131.
4) A. J. Bradley, Phil. Mag. Ser. 7, **6** (1929) 878.
5) A. F. Westgren and G. Phragmen, Trans. Farad. Soc., **25** (1929) 379.
6) L. Arnberg, A. Johansson and S. Westman, Acta Cryst., **A31** (1975) S 98.
7) J. K. Brandon, W. B. Pearson, P. W. Riley, C. Chieh and R. Stokhuyzen, Acta Cryst., **B33** (1977) 1088-1095.
8) N. F. Mott and H. Jones, “The Theory of Properties of Metals and Alloys”, (Dover, New York, 1958), pp.168-174.
9) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Letters, **53** (1984) 1951.
10) 水谷宇一郎, 豊田研究報告, No. 59 (2006) 45.
11) 水谷宇一郎, 豊田研究報告, No. 60 (2007) 49.
12) 水谷宇一郎, まてりあ‘入門講座’, “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” (日本金属学会会報 **45** No. 8-11 (2006) 及び **46** No. 1-2 (2007)).
13) U. Mizutani, Prog. Mat. Sci., **49** (2004) 227.
14) 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) pp.1-42.
15) R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani, Phys. Rev., **B71** (2005 a) 165103.
16) R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani, Phys. Rev., **B72** (2005 b) 125102.
17) U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato and T. Takeuchi, Phys .Rev., **B74** (2006) 235119.
18) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, T. Takeuchi and U. Mizutani, Acta Cryst., **B63** (2007) 726.
19) W. Ekman, Z. Phys. Chem. Abt., **B12** (1931) 57.
20) G. V. Raynor, Prog .Met. Phys., **1** (1949) 1.
21) H. Okamoto, “Phase Diagrams for Binary Alloys”, (ASM International, OH, 2000).
22) W. B. Pearson, “A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys”, (Pergamon Press, London, 1958).
23) L. Arnberg and S. Westman, Acta Chem. Scand. **26** (1972) 1748.
24) O. v. Heidenstam, A. Johansson and S. Westman, Acta Chem. Scand. **22**, (1968) 653.
25) J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. McMillan and W. B. Pearson, Acta Cryst., **B30** (1974) 1412.
26) J. K. Brandon, W. B. Pearson, P. W. Riley, C. Chieh and R. Stokhuyzen, Acta Cryst., **B33** (1977) 1088.
27) R. E. Marsh, Acta Cryst., **7** (1954) 379.
28) A. Johansson, H. Ljung and S. Westman, Acta Chem. Scand. **22** (1968) 2743.
29) L. Arnberg and S. Westman, Acta Chem. Scand. **26** (1972) 513.
30) V-. A. Edström and S. Westman, Acta Chem. Scand. **23** (1969) 279.
31) Cu-Zn ガンマ相は有限な固溶範囲を持つが, 定比組成 Cu_5Zn_8 では IT, OT, OH, CO のどのサイトにも化学的不規則性はなく完全に規則化している[24)25)]. 一方, Al_8V_5 ガンマ相合金は定比化合物としてのみ存在するにもかかわらず[21)], Brandon et al.[26)]及び我々の構造解析[10)]では, IT 及び OH サイトに Al と V が混在し化学的不規則性を持つ. Ag-Li ガンマ相合金はかなり広い固溶範囲を持つが, 定比組成の Ag_5Li_8 は固溶範囲の少し外側に位置する. 単相試料を作るため, 今回選択した $Ag_{36}Li_{64}$ は Ag_5Li_8 よりも意図的に Li-rich 側に組成をずらしている. 当然の結果として, 構造解析の結果は化学的不規則性の存在を示した. この理由で, Ag-Li 系ガンマ相合金は $Ag_{36}Li_{64}$, Cu-Zn 及び Al-V ガンマ相合金はそれぞれ Cu_5Zn_8 と Al_8V_5 と記した.
32) J. K. Brandon, H. S. Kim and W. B. Pearson, Acta Cryst., **B35** (1979) 1937.
33) A. Zalkin and W. J .Ramsey, J. Phys. Chem., **60** (1956) 234.
34) A. Zalkin and W. J. Ramsey, J. Phys. Chem., **62** (1956) 689.

気相分子と固体表面吸着種との直接反応による生成物の探索

正　畠　宏　祐*

Seeking the Products Formed from the Reactions between a Gaseous Molecule and a Surface Adsorbate via the Eley-Rideal Mechanism

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. The density functional theory (DFT) has been extensively used to determine the activation barriers and pre-exponential frequency factors for surface reactions. However the theory provides the PES for the electronically ground state and thus sometimes cannot predict the experiment: for example, see the reaction of O_2 with Al(111) studied by Komrowski *et al*. Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 246103. Although the activation energies for the surface bimolecular reactions have been determined by the DFT, the corresponding experimental values have not been accurately determined. We aim to obtain the experimental activation barrier for the prototypical surface reaction of gaseous CO oxidation by surface adsorbed O atom on Pt(111) via the Eley-Rideal mechanism. The reason for choosing this system is that in the Eley-Rideal reaction the initial conditions such as translational energy and internal energy of the gaseous reactant can be fairly accurately specified. The preliminary experiment for the hyperthermal gaseous CO molecules collided with ^{18}O adsorbed on Pt(111) surface have been carried out for CO translational energies of 0.40 and 1.15 eV. So far the product ^{18}OCO has not been detected for either condition.

1. は　じ　め　に

1.1. 分子線法と State-to-state-chemistry

分子の並進エネルギー, 振動回転状態, 配向状態を規定した分子の流れである分子ビームを用いた研究は, 気相反応だけでなく[1)2)], 表面反応についても行われている[3)~5)]. 気相反応では, 反応によって生成した分子の振動回転, ならびに並進エネルギー分布を, 衝突エネルギーの関数として丁寧に測定することにより, その反応系のポテンシャルエネルギー面 (PES) に関する情報が得られるようになった[6)]. 気相反応について, 文字通りの state-to-state chemistry (状態から状態への化学) の実験および理論的研究が行われ, 実験から反応系の PES を絞り込み, その上での化学反応の動力学を論ずることができるようになったのは, 最近のことでる[6)]. 水素分子と F や O 原子のような軽原子を 1 個含む反応については, 実験よりも, ab initio MO 法による計算の方がより正確な PES を得ることができると考えられている. ところが, $F+H_2 \rightarrow HF+H$ やその同位元素 (HD, D_2) の反応では, 最先端の理論計算により得られた PES の精度が[7)], 交差分子線法によって得られた実験結果を十分に説明できていない[6)8)].

気相で進む二分子反応では, 状態選択した 2 つの反応物の衝突エネルギーや振動回転状態を, 真空中で衝突させると, その反応の前後で, 運動エネルギー, 運動量, 角運動量などの物理量が保存される, すなわち運動の恒量があるので, 理論的には取扱が簡単である. それに対して固体表面上で進む反応では, 表面上にある原子や分子は熱浴に接しているから, 厳密には運動の恒量は存在しない. 特に, いわゆる Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構によって進む触媒反応のうちで表面上に吸着した原子や分子どうしが衝突して進む二分子反応では, 反応の初期状態は, 熱反応によって決まる. したがって LH 反応では, 吸着種の濃度や温度以外に実験的には, 初期状態は規定できない. 分子線法を表面反応に応用すると, 少

2008 年 4 月 3 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

なくとも反応物の内の 1 方である気相から表面に入射する原子または分子は, 並進エネルギーや振動回転状態などを規定できる.

1.2. 状態を規定した分子の関与する表面反応

1.2.1. 解離吸着反応

金属表面への H_2[9], CH_4 および飽和炭化水素[10], N_2[11] 分子の吸着解離反応については, 反応確率の衝突エネルギー及び振動回転状態依存性反応障壁の振動回転依存性が求められている. 解離する分子の振動エネルギーだけではなくて, 衝突エネルギーもほぼ等しく反応障壁を越えるために寄与することが示されている.

さらに, 状態を規定した分子と表面との反応もよく研究されている. 例えば, F_2 や XeF_2 と清浄 Si 表面との反応は[12)13)], Si 表面のエッチング反応の初期過程である. 分子線法と STM とを用いて研究され, 2 個のハロゲン原子が表面に吸着される過程

$$F_2 + Si(100) \rightarrow F\text{-}Si\text{-}F \qquad (1)$$

だけではなくて, 1 個のハロゲン原子は, Si-F 結合をつくるが, 残りの F 原子は表面に吸着しないで, 気相にでていく過程

$$F_2 + Si(100) \rightarrow F\text{-}Si + F(g) \qquad (2)$$

があることが, 気相に出た F 原子を測定することによって明らかにされた.

Al 金属は, Al-O 結合エネルギーが 7.5 eV と高いので極めて容易に酸化反応を起こす. ところが O_2 分子による Al(111) 面の酸化反応は, 実験的にも理論的にも極めて興味深い振る舞いをすることがわかった[14]. Brune らは, STM 法によって酸素分子が Al(111) 面との酸化反応によって得られた表面を観察した[15]. その結果, 酸素原子のみが吸着した表面が観測され, その位置が, 平均的に 80 Å 程度も離れていることを見出した. 吸着解離をした原子どうしの平均原子間距離としては, きわめて遠い距離である. 酸素分子が解離吸着する

$$O_2 + Al(111) \rightarrow 2O(a)/Al(111) \qquad (3)$$

と仮定して, 7.5 eV もある Al-O 結合を生成した後に得られるエネルギーが, O-O 結合エネルギー 5.12 eV よりも大きいので, 残りの酸素原子は Al(111) 面上で長距離を走った後に, 結合すると説明した. ところが, Komrowski らは, STM とレーザーイオン化法を用いて研究し, 気相中に放出された O 原子を観測した[14]. また, 低い衝突エネルギー領域では, 表面による O 原子の引き抜き反応

$$O_2 + Al(111) \rightarrow O(a)/Al(111) + O(g) \qquad (4)$$

の方が, 解離吸着反応よりも格段に起こりやすいこと, また衝突エネルギーが低いときには反応確率が極めて低いこと, 衝突エネルギーの増加とともに反応確率は上昇することを見出した.

この酸化反応を密度汎関数法 (DFT) を用いて行った PES 計算によると, 反応障壁はないことが計算されている[16)17)]. すなわち, 衝突エネルギーが低い場合には容易に分子は吸着し反応は容易に進むはずである. DFT 計算は反応障壁が存在しないことを予測するが, 実験的には障壁は存在すると予想するので, 両法の結果は互いに相矛盾する. これを説明するために, O_2 分子が $O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^{-2}$ という反応障壁のない断熱ポテンシャルを通らないで, 表面からの電子移動という非断熱過程が速く進まないという単純な機構を考えている[14]. DFT は, 通常最も安定な状態のエネルギー準位を与えるから, それが実際に進む反応経路とは限らない. DFT は, 表面反応の PES を正確に求めることができると信じられているが, 実際の反応を行ってみるとその予想通りには進まないことがあることを示している.

1.2.2. 原子による Eley-Rideal 反応

気相原子と表面吸着種との反応は, 分子線法を用いて行われている. 最も代表的な例が, 水素原子 H と金属表面上の吸着された水素原子[18]や塩素原子[19]との反応である. 前者は, 触媒金属表面上で最初に Eley-Rideal (ER) 反応が観測された例として知られている. また, 酸素原子が Pt(111) 面上に吸着した CO 分子 (CO(a)) との衝突によって, 表面温度が T_s = 90 K という低温においても生成物である CO_2 分子が極めて効率よく生成される[20]. この反応は CO と CO(a) との直接衝突で進む ER 機構の可能性がある. ところが, 吸着 CO 分子は, C が表面原子と結合しているから, O 原子が直接 CO 分子の炭素と衝突するとするには立体的に無理がある. したがって, O 原子は金属表面に衝突後に, 表面の安定部位に吸着する前に移動している間に, CO(a) と衝突後に反応生成物を生成するという, LH 機構と ER 機構の中間の機構で進む可能性が高いとしている[21].

気相の H や O 原子は反応性がきわめて高い. 特に金属-H 結合エネルギーは小さいので, 水素原子の引き抜き反応は高い発熱反応であるからである. その意味では, 当然に確率高く進んでよい反応である. 気相における引き抜き反応と同様に反応は起こりやすい.

1.3. 本研究の目的

本研究では, 典型な金属表面上で進む反応ではあるが, 簡単には起こりそうもない反応を選んだ. それは, 初期条件を適切に選べば簡単には進まない反応を進ませる可能性があるからである. また, 反応を進ませる条件が見いだせれば, 反応の PES に関する知見を直接的に求めることが期待されるからである. 具体的には, 気相 CO 分子が Pt(111) 金属表面上に吸着した O 原子との直接衝突によって進む反応を見出そうとするものである.

分子線法を用いてCO分子を供給し金属表面上に吸着したO原子との反応の研究は行われている[22)~24)]. Collonelらは, Rh(111)面上でのCOの酸化反応

$$CO(g)+O(a)/Rh(111)\rightarrow CO_2(g) \quad (5)$$

による生成CO_2分子を検出し, その速度分布も測定する研究を行った[22)]. ところが, CO(g)分子の衝突エネルギーが, 熱エネルギー程度であるから, LH機構による生成物を観測している. また, EngelとErtlが行った分子線CO分子を酸素雰囲気下にあるPd(111)上に当てて, 生成物強度の時間依存性を検討した実験も, ER反応機構を否定するものであり, LH機構で進むことを証明する重要な実験であった[23)]. この場合にも, 気相CO分子の並進エネルギーが十分に高くなかったので, ER反応を誘起するには至らなかった. Böttcherらは, 清浄Ru(0001)表面で進む反応が, 酸素圧力を高めた条件下では, 圧力依存で予想される以上に進む事実を説明するために, ER機構で進む可能性を予想した. その結果, 酸素が吸着したRu(0001)表面に, 1.2 eVまでに加速されたCO分子を衝突させて, CO_2生成物の観測の試みを行ったが, 生成物は観測できなかったと報告している[24)].

LH機構によって金属表面上で進むCO分子の酸化反応については, きわめて多くの研究例がある[25)~32)]. 低温で反応物を吸着させた後に表面の吸着状態を確かめた上で, 表面温度を上昇させ, その結果反応して表面から脱離する生成物を観察する昇温脱離法 (Temperature Programmed Desorption: TPD) がよく使われている[25)26)]. 生成物の脱離後に飛行する方向による違いは, 表面の局所的構造に敏感に依存するので, 反応の遷移状態に関する知見を得るためには角度依存昇温脱離法 (Angle-Resolved TPD; ARTPD) が有力である[26)27)]. さらに脱離生成物の速度分布[26)28)29)]や振動回転分布[30)]は, 遷移状態を越えた際の反応熱がどのように分配されるか, また原子・分子がどのように運動するかに関する反応動力学について知るために重要なデータを与える. 表面の法線方向から測った脱離角Ertlが2007年のノーベル化学賞の対象となった研究は, 金属表面における振動現象が観測されることを示した[25)]. また, STMを用いた研究は, 比較的に低温領域における反応速度定数も求めることができた[31)].

本研究は, CO分子のエネルギー状態を選択して, ER反応機構によって進む気相CO酸化反応の進む条件を探索すること, それによってこの反応のPESに関する知見を直接的に求めることである.

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[32)]. 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可能性がある. 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

$$CO(g)+O(a)/Pt(111)\rightarrow CO_2(g) \quad (6)$$

生成物の検出をめざす.

2. Eley-Rideal機構 による CO酸化反応の試み

昨年の報告書でも報告したが[33)], 気相CO分子と金属触媒表面に吸着したO_2分子・O原子との反応の実験的研究の進捗状況について報告する.

2.1. 装置の概要

自家製の分子線－表面反応散乱解析装置[34)35)]の平面図(図1参照)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.

2.1.1. 到達真空度

主室は, 排気速度1000 L/sの磁気浮上型ターボ分子ポンプで排気され, 試料室は400と300 L/sの磁気浮上型ターボ分子ポンプ2台で排気している. 主室の真空度は, 液体窒素トラップに液化窒素を満たした際の値である. Pt(111)試料のある試料室の真空度は, 1.8×10^{-10} Torrに, また主室も2.9×10^{-10} Torrに達した. さらに, チョッパー室は1000 L/sの排気速度を有する磁気浮上型ターボ分子ポンプで排気した結果, その到達真空度は2.2×10^{-9} Torrとなった.

既に報告したが, 図1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が, 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12.7 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を受ける方向から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. このステンレステープによって, 主室にガスを導入した際にも, 主室と試料室の圧力差25 : 1を保つことができる.

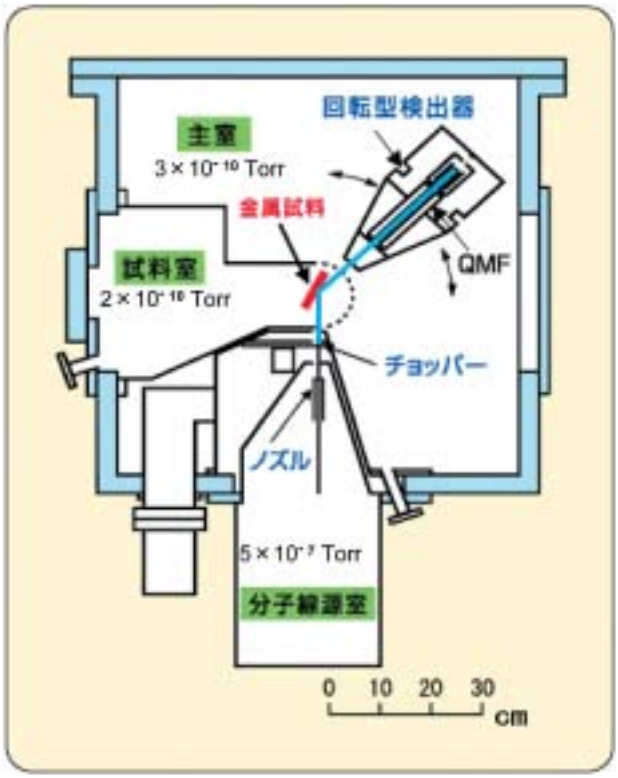


図 1. 分子線―表面反応散乱解析装置の概念的平面図．OMF: 四重電極質量分析器．資料室にはイオンガンと低速電子解析装置 (LEED) が設置されている．

図 1 には記載していないが，チョッパー室を出た分子線は，アパーチャーを通して分子線差圧排気室を通った後に主室に入り，さらにアパーチャーを通って，試料室に入る．したがって，試料室はチョッパー室から 3 段に差圧排気されているので，分子線源室と試料室の 6 桁の差圧を保つことができる．

2.1.2. 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 5200 L/s の拡散ポンプで排気される．拡散ポンプの前段は，排気速度 150 L/s のメカニカルブースターポンプと 960 L/m の真空回転ポンプで排気する．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 (通常の回転速度: 100 rps) 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 (幅: 2.0 mm) を通った後に主室に入り，さらに試料室のアパーチャー (幅: 2.5 mm) 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 1000 L/s 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．

2.1.3. 超音速自由噴流分子線源

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，分子線の下流に回転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，アームを水却できるようにした．

昨年度までは，電子顕微鏡の電子ビームのアパーチャーとして製造・市販されている白金製のアパチャーをノズルとして用いていた．白金製のアパーチャーを使うことの長所は，真円をもち，直径が 20 μm という小さいノズル径をもつものが得られたことである．これまでは，ノズル径 30 μm の白金ノズル (直径 2.0 mm，厚さ 1.00 mm) を用いていた．ところが，このノズルだけをガスが通過し，その他の場所ではガス漏れしないためには，これをステンレス管のエッジに，銅ガスケットをかしめて固定した．そのために，550℃ 以上に温度を上げると，ステンレス，銅，白金の熱膨張の差からガスのリークが起こる．

今年度は，先ずは 650℃ 以上の温度まで加熱可能なステンレス製のノズルを製作した．この種のノズル製作の難しさは，ノズル径が十分に小さく，加熱した際に約 5〜6 気圧の押し圧にも耐え得るものでなければならない．機械加工で 60 μm 径のノズルを製作できることがわかり，新ノズル分子線源ができ上がった (㈱郡山技研)．加熱には直径 0.40 mm の Ta 線を通した長さ 25 mm，4 穴のセラッミック管 (米国 CoorsTex 社) を 6 本通して抵抗加熱した．

2.1.4. シードビーム法

重い原子や分子を大量の軽い原子または分子ガス中に希釈してえた混合ガスを，比較的に高い押し圧で小さいノズルから自由噴流させると，重い分子・原子は，軽い原子・分子とほぼ同じ速度で飛ぶ．得られる重い原子の並進エネルギーは，質量に比例して高くなる．この方法をシードビーム法と呼び，容易に超熱エネルギーを有する原子・分子ビームをつくることができるのでよく使われている．

図 2a には，1%CO/99%He の混合ガスをノズル温度室温 299.0 K，押し圧 2.2 atm で自由噴流させたときにできる CO ビームおよび He ビームの TOF スペクトルを示す．同じ自由噴流で生じた He ビームの並進エネルギーは，図 2 b に示す．CO ビームの速度は，He のそれよりも約 3.2%だけ遅い．超熱 CO 分子の並進エネルギーは，400 meV である．

1%CO/99%He の混合ガスをノズル温度 957 K，押し圧 2. 5 atm で生成した超熱 CO 分子線の飛行時間スペクトルを図 3 に示す．強度が最大となるピーク時間に対する並進エネルギーは 1.15 eV である．横軸は，チョッ

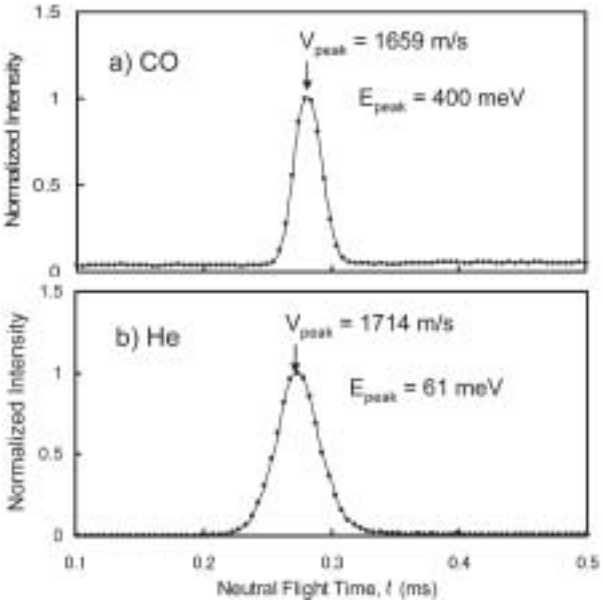


図 2. 1%CO in He 混合ガスの超音速自由噴流によって生成した a) 超熱 CO 分子線及び b) He 分子線の TOF スペクトル．ノズル温度: 299 K, 押し圧: 2.2 atm, ノズル径: 60 μm, チョッパーからイオン化室までの距離: 45.75 cm. 実線は見やすくするために描いた．

パーのスリットを通った瞬間から測定した, 回転検出器のイオン化領域までの飛行時間である. 飛行時間が約 0.3 ms に現れる盛り上がりは, 検出器に入った分子が検出器の壁に当たり, これがまたイオン化領域まで拡散して検出されたと帰属している. この盛り上がりは, 検出器領域を室温に保った場合には, 液体窒素で冷却した際に現れる図 3 の位置よりも短い飛行時間に shoulder として現れる. なお, この新分子線源を用いて得られる最高の CO 並進エネルギーは, 1.21 eV であった.

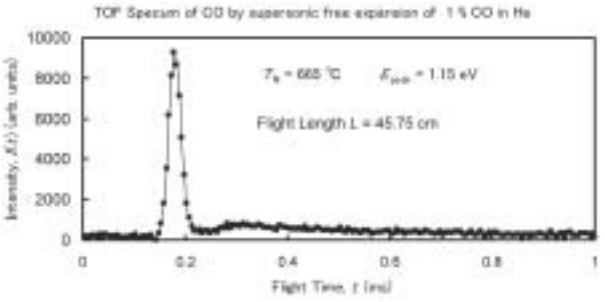


図 3. 1%CO in He 混合ガスの超音速自由噴流によって生成した a) 超熱 CO 分子線及び b) He 分子線の TOF スペクトル. ノズル温度: 957 K, 押し圧: 2.5 atm, ノズル径: 60 μm, チョッパーからイオン化室までの距離: 45.75 cm. 実線は見やすくするために描いた．

2.2. 回転検出器

回転検出器は昨年の報告書に詳しく述べたので, ここでは簡単に述べるにとどめる. この, 検出器の特徴は, 通常の回転型検出器とは違って, 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有する. 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[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.

2.3. 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, 放射線状にスリット幅が 1 mm, 長さ 10 mm のスリットを 4 つ切っている. ビームの開口時間は, 180 回転/s で, 1/(180×510)s＝10.9 μs となる. 通常は, 100 回転/s で回転しており, そのときの開口時間は, 19.6 μs である.

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 8.0 μs 後と決定した.

また, イオンドリフトタイム t_{ion} は, イオン化器のレンズに＋15 V, 幅 1.0 μs のパルスを印可した瞬間から, 電子増倍管 (EMT) までに到達するイオンの飛行時間を, チャネル幅 2 μs で測定した. イオンドリフトタイムを各種イオンについて求めて, 質量 m(amu) とグリッドに印可する電位 E_{ion} の関数と次式のように求め, それを用いた.

$$t_{ion} = 16.8\sqrt{\frac{m(\mathrm{amu})}{E_{ion}(\mathrm{eV})}}(\mu\mathrm{s}) \qquad (7)$$

2.4. 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19.6 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.

2.5. 金属触媒表面試料

本実験に用いた Pt(111) 単結晶試料は, Johnson-Massey 社から購入した Pt(111) 単結晶試料を Surface Preparation Laboratory 社に依頼して, 法線軸が 0.2° 以内の精度で一致するように研磨された.

Pt(111) 面の清浄化は, 標準的な方法を用いた. イオンガンによるイオン衝撃 (Ar^+イオンエネルギー: 1.3 keV, 表面温度 T_s ＝900 K), 酸素ガス雰囲気下 (1×10^{-7} Torr), 900 K, 6 時間の酸化により, Si, 炭素, S を除去, さらに 3 分のアニーリング (1000 K) および 3 分間のフラッシング (1100 K) を繰り返した.

Pt(111) 面の平坦度は, He 原子ビームの散乱角度を用いてチェックした. 図 4 に示したように, Pt(111) 試料面は, 検出器の回転軸上にあり, 入射分子線は, 回転軸と垂直な面内で, その中心が試料上の軸に向くように衝突させる. 回転検出器は, 分子線軸と面に垂直な法線を含む面内 (これを主平面と呼ぶ) で, 検出器の質量分析器の軸は, 検出器の回転軸の方向を常に向くように回転する. 酸素を飽和吸着させた Pt(111) 面に He 原子を衝突させ主平面内に散乱された He を回転検出器で検出した. 入射角 θ_i は, 試料面に垂直な法線と分子線軸とのなす角と

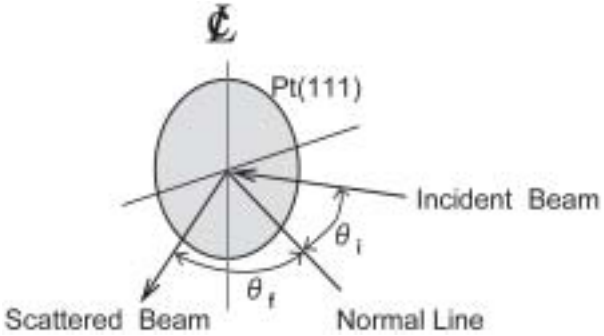


図 4. Pt(111) 面試料に入射する分子線, 散乱分子線, 表面に垂直な法線, および試料の回転軸 (℄)の定義図. 入射分子線と散乱分子線は, 試料および回転検出器の回転軸に垂直な主平面内にある.

定義され, 反射角 θ_f は, 散乱粒子が進む方向を試料面に垂直な法線方向から測った角で, 法線から離れる方向を正とし, 入射分子線軸に近づく方向を負にとる. 図 5 は散乱された He の散乱角度分布を示す. この場合, 入射角

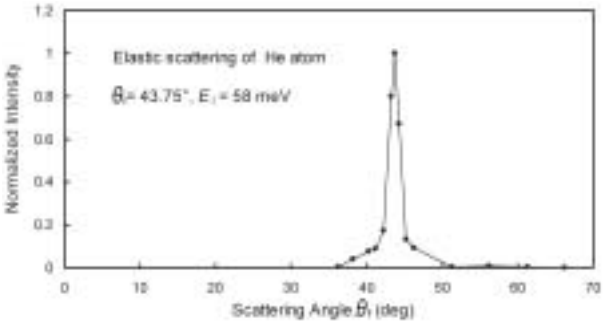


図 5. 酸素吸着した O/Pt(111)面からの純 He ガス超音速ビームの散乱角度分布. 入射角 θ_i＝43.75°, 入射エネルギー E_i ＝58 meV. シャープな部分の角度分布は, 検出器の見込み角を反映している.

θ_i を θ_i ＝45°, He の入射エネルギーが E_i ＝58 meV であった. シャープな角度分布を示しており, 鋭い分布の幅は検出器の見込み角をそのまま反映している.

2.6. LH 機構による CO 酸化反応速度の見積もり

ここでは, 本実験のシグナルの推定のために Pt(111) 面上における LH 機構による CO の酸化反応

$$CO(a)+O(a)/Pt(111)\rightarrow CO_2(g) \qquad (8)$$

の反応速度について考える. Ertl グループを含む 3 研究グループが, TPD 法や STM 法を用いて, 4 つの温度領域で実験的に求めた反応速度定数が, 一つの Arrhenius 式の上に乗らない[31)36)37)]. これらの方法によって得られた活性化エネルギーは, 0.39〜0.52 eV と低い. Eichler は[39)], LH 機構による Pt(111), Pt(100), Pd(111), Pd(100) 面上における PES を計算し, 反応の活性化エネルギー E_a や, 反応速度定数の Arrhenius 式

$$k(T) = \nu \exp(-E_a/k_B T) \qquad (9)$$

に頻度因子 $\nu = 6\times10^{12}$ $ML^{-1}s^{-1}$ も求めた. それによると, Pt(111) 上の計算による活性化エネルギーが 0.74 eV であるのに対して, STM の温度変化から求めた値 0.49 eV や[31], 分子線変調による反応速度の温度依存性を用いて求めた値 0.49 eV は[36], 計算による活性化エネルギー 0.74 eV よりも小さい. しかし, 温度範囲の広い範囲での反応速度をカバーする反応速度は, 理論的に求めた値が妥当であると, Eichler が述べている.

この反応速度パラメーターが正しいと仮定して次のような計算をした. 酸素被覆率が通常の飽和吸着 $\theta_O = 0.25$ のとき, 極少量吸着している CO が反応して CO_2 を生成し, 濃度が 1/e になる時間 (時定数) が 1.0, 10, 100, 1000 秒のときの表面温度は, それぞれ T_s =278, 259, 242, 228 K と計算される. 特に, 時定数が 1 s のときには, 衝突した CO 分子が衝突後の吸着確率が高い場合には, 約 2 s 以内で吸着分子は反応する. したがって, LH 機構でも表面温度が高い場合には, CO_2 分子の生成が観測されてもよい. また, ER 機構で反応が進むならば, 低い温度領域でも CO 分子の衝突直後に生成物のシグナルが観測されるはずである.

理想的には, 熱反応を起こさない液体窒素温度 (77 K) に金属表面を保つことが望ましい. 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.

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[40]. 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価値がある.

3. 超熱 CO＋O/Pt(111) 実験

3.1. 表面に衝突する分子数の見積もり

Pt(111) 面上に衝突する CO 分子数を見積ってみる. 押し圧 2.5 atm で, ノズル温度 25.5℃, 60 μm のノズルから自由噴流させると分子線源室の補正なしの圧力は 1.8×10^{-4} Torr となった. 12 インチの拡散ポンプの排気速度は, 空気に対して 5200 L/s である. 超音速分子線を, チョッパー室で毎秒 100 回転している回転円板を通して, パルス化した分子線を 3 つのアパチャーを通して試料室に導き, 試料表面に衝突させる. 試料室に入ったビームは, 試料位置まで到達したときには約 4.5 mm に広がる. Pt(111) の円板の大きさが直径 10 mm であるから, ビームを垂直に照射した場合には, 全ての分子が確実に衝突する.

チョッパー室のビームフラッグを開けると, 試料室のイオンゲージの読みが, 5.0×10^{-10} Torr だけ上昇する. この測定データを元に, チョッパーを通して表面に衝突する CO 分子数を求めた (§4. 付録参照). また, Pt(111) 面に吸着している O 原子の被覆率が, いわゆる飽和吸着の場合に CO 分子が O(a) 原子と衝突して反応する断面積が, 0.5 Å^2 であると仮定した際に生成する CO_2 分子数を $N_{CO2} = 7.31\times10^9$ 個/s と見積もった. さらに, 試料室内にある質量検出器を用いて, 生成物を検出した際のシグナル/ノイズ比は, $S/N = 20$ となり, 十分に測定できると予想する.

3.1.1. 超熱 CO-O(a) 反応実験の試み

Eichler と Hafner は, DFT 計算を行って, 酸素の被覆率が高い 0.25 のときの Pt(111) 面上における O(a) と CO(g) との反応の反応障壁を 0.75 eV と求めている[41]. したがって, 本実験では, 超熱 CO 分子の並進エネルギーが, E_i =0.40 eV と反応障壁の値よりも低いときと, 高い E_i =1.15 eV のときの衝突実験を試みた. 試料のアニーリング後に, $^{18}O_2$ ガスの圧力 3×10^{-8} 雰囲気下において試料を冷却した. 表面温度が 278 K まで冷却したところで, Pt(111) 試料室に設置している質量分析器を用いて, 質量 $^{12}C^{16}O^{18}O^+$, m/e=46 の強度を 1 s 毎にモニターした. 図 6 に, その時間変化を示す. 矢印の点でビームフラッグを開けた. どちらの衝突エネルギーにおいても, 生成物 $^{12}C^{16}O^{18}O$ によるシグナルが顕著に増大する結果は得られなかった.

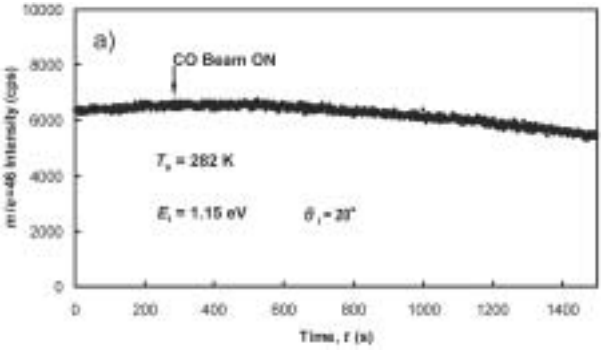


図 6. 超熱 CO(g) と ^{18}O/Pt(111) の衝突による $^{12}C^{16}O^{18}O$ 生成物の検出の試み. 質量 m/e=46 ($^{12}C^{16}O^{18}O^+$) の強度 (cps) の時間依存性. Pt 表面温度 T_s =282 K, CO 分子の入射エネルギー E_i =1.15 eV, 入射角 θ_i=20°. 矢印の時点で CO ビームの on とした.

データを示していないが, 同じ条件下において, 回転検出器を用いて散乱角 θ_f =40° で飛行時間スペクトルを測定した. この場合も, 生成物シグナルに相当するバンドは, 検出できなかった. もし, ER 機構で反応生成物が観測されるならば, その TOF スペクトルは, 散乱された He 原子の TOF スペクトルと同様に, 観測されるはずである.

3.2. 考　　察

手短かに記述しただけであるが, Pt(111) 面上に吸着した ^{18}O 原子と, 並進エネルギーが, E_i =0.40 eV と E_i =1.15 eV の超熱 CO 分子との衝突による生成物の検出を, 試料室に設置した四重極質量分析器を用いて試みた. しかし, 反応による生成物を検出することができなかった. 1) 実験が正しく行われていない, 2) ER 反応による反応障壁は, 1.15 eV よりも高い等の理由が考えられる. 現在は, 両方の理由を考慮に入れる必要があると考えている.

1) 実験の不十分さに関しては, 著者の清浄金属表面の取り扱いに関する経験が十分でないために, まだ, 十分に清浄な表面で事件が行われていない可能性があると考えている. その主な理由は, 現在使っている Pt(111) 試料支持台への熱伝導が大きくないために, 液体窒素を流しても試料が速やかに冷却できないことにある. 散乱実験のためには, 固体試料を自由に回転できることが必須となる. これまで使ってきた試料マニピュレーターでは, Pt(111) 試料冷却は, 液体窒素で冷却したブロックに, 冷却が必要なときだけ Pt(111) 試料支持台を上下させて接触させることにより行ってきた. 現在, この問題を解決するために, Pt(111) 試料支持台に直接的に液体窒素で冷却したブロックを密着させる方策にすべく改良中である. すなわち, 細く (外径 3.06 mm, 肉厚 0.21 mm) 長い SUS 管に液体窒素を流して冷却した銅ブロックを, Pt(111) 試料支持台に密着させて固定し, 細い SUS 管のフレキシビリティで回転するというものである. そのために, SUS 管は予め 1050℃で溶態化処理をして柔らかくしたものを用いた.

2) Eichler と Hafner が求めた Pt(111) 面上の吸着 O 原子と CO との ER 反応の反応障壁の高さは, 0.75 eV である[41]. また, 活性化の遷移状態は, 金属-O 原子間が少し伸びた配置を有している. 衝突エネルギー E_i =1.15 eVは, 十分高かったが, 遷移状態を越えるためには, さらに CO 原子間距離を少しのばす必要がある可能性がある. したがって, 反応障壁を越えるためには, 振動励起した CO 分子を衝突させる必要があるかも知れない. 気相の反応の場合には, このような PES を有する反応系は “Early barrier” と呼ばれており, 振動励起した分子を衝突させることが反応を促進するには有効であることはよく知られている. 今後は, 約 1.2 eV までの並進エネルギーを有する CO 分子を衝突させて反応誘起させることをもう少し続けて, 反応生成物の検出を試みる. それと平行してより高い温度まで加熱可能なグラファイト分子線源[43]を試作し, より高い並進エネルギーと振動温度を有する CO 分子を生成して, 同様な衝突実験を行うつもりである.

また, 吸着した O 原子ではなくて, 吸着した O_2 分子による ER 反応もきわめて興味がある[27)40)].

4. 付録　試料室に入る分子数と反応生成物シグナルの S/B の見積もり

4.1. 変数の定義

パルス化した CO 分子の流入量: Q_{co} (Torr・L/s)

パルス化した He 原子の流入量: Q_{He} (Torr・L/s)

CO ガスの試料室における分圧: P_{co} (Torr)

He ガスの試料室における分圧: P_{He} (Torr)

CO ガスの実効排気速度: F_{co} =399 L/s

He ガスの実効排気速度: F_{He} =555 L/s

イオン化ゲージによる N_2 ガスに対する CO 分子のイオン化効率 ν_{N2}: 0.95

イオン化ゲージによる N_2 ガスに対する He 原子のイオン化効率 ν_{He} He: 0.221

4.2. 流入ガス原子・分子数の見積もり

混合ガスの物質量比は CO : He＝1 : 99 である. 流入するビーム中の物質量比は, 混合ガスのそれと同じであると仮定する. シードビームでは重い気体が自由噴流軸上に富むと言われているので, この値とは異なる可能性があるが, この比が CO が 1%から 5%程度まで変化しても, 表面に衝突する CO 分子数はむしろ減少するが, 大きくは変わらないと見積もることができる. ここでは同じであると仮定する, すなわち He ガスの流入量 Q_{He} は, CO ガスの流入量 Q_{co} の 99 倍である.

$$Q_{He} = 99Q_{CO} \qquad (A.1)$$

ここで求めたい量は, CO の流入量 Q_{co} であり, CO の分圧 P_{co} である. したがって, これらを用いた方程式を立てる. アパーチャーから流入したガスは, 2 台のターボ分子ポンプ (精工精機 STP-300 型: N_2 および He ガスに対する排気速度＝340 L/s, 330 L/s; STP-400 型: N_2 および He ガスに対する排気速度＝420 L/s, 410 L/s) で排気される. He ガスと, CO ガスの実効排気速度は異なるので, 排気されるそれぞれのガスに対して, 実効排気速度, 排気量, 分圧との間に次の関係が成り立つ.

$$P_{He} = Q_{He}/F_{He} \qquad (A.2)$$

(A.1) 式を用いると, He の分圧は次式で表すことができる.

$$P_{He} = 99Q_{CO}/F_{He} \qquad (A.3)$$

同様に, CO の分圧は, 次式で表すことができる.

$$P_{CO} = Q_{CO}/F_{CO} \qquad (A.4)$$

イオンゲージを用いて圧力を測定するとき, ガスの種類によって測定される値が異なる. すなわち, 各分圧とイオン化効率の積が各ガスの与えるイオン電流である. よって, He ガスによるイオン電流値 I_{He} は次式で与えられる.

$$I_{He} = P_{He} \quad \nu_{He} \qquad (A.5)$$

He ガスのイオン化効率 $\nu_{He}=0.221$ と式 (A.3) を用いると

$$I_{He}=0.221P_{He}=0.221\times99Q_{CO}/F_{He} \quad (A.6)$$

同様に, CO ガスによるイオン電流値 I_{CO} は

$$I_{CO}=P_{CO}\ \ \nu_{CO}=0.95P_{CO}=0.95Q_{CO}/F_{CO} \quad (A.7)$$

で与えられる. よって, 合計のイオン電流値 $I_{CO\text{-}He}$ は,

$$I_{CO\text{-}He}=0.221\times99Q_{CO}/F_{He}+0.95Q_{CO}/F_{CO} \quad (A.8)$$

この式の各項に共通する Q_{CO} でくくると,

$$I_{CO\text{-}He}=Q_{CO}(0.221\times99/F_{He}+0.95/F_{CO}) \quad (A.9)$$

この式に, He 及び CO ガスの実効排気速度, 555, 399 L/s を代入すると,

$$\begin{aligned}I_{CO\text{-}He}&=Q_{CO}(0.221\times99/555+0.95/399)\\&=0.0418Q_{CO}\end{aligned} \quad (A.10)$$

この値が, 混合ガスのパルスビームによる試料室内の圧力増加 ΔP であるから,

$$\Delta P=I_{Co\text{-}He}=0.0418Q_{CO} \quad (A.11)$$

実験によると, この値 ΔP は, 5.0×10^{-10} Torr であるから,

$$\Delta P=5.0\times10^{-10}\text{Torr}=0.0418Q_{CO} \quad (A.12)$$

$$\therefore\quad Q_{CO}=1.20\times10^{-8}\text{Torr L/s} \quad (A.13)$$

25℃における 1 Torr L は, 分子数にすると 3.24×10^{19} 個であるから,

$$N_{CO}=3.9\times10^{11}\text{ 個}/s \quad (A.14)$$

また, CO 分子の分圧は, (A.4) 式を用いて

$$P_{CO}=1.20\times10^{-8}/F_{CO}\,\text{Torr}=3.0\times10^{-11}\,\text{Torr} \quad (A.15)$$

(A.14) 式及び (A.15) 式のように, CO 分子の流入量と分圧が得られた.

4.3. 反 応 確 率

反応室のアパーチャーを通った CO と He は, 10 ϕ の Pt(111) 円板上の 4.5 mm×4.5 mm の領域に照射される. Pt-Pt 原子間距離は, 2.774 Å である. 1 辺が a =2.774 Å の正三角形の中に, 半分に相当する原子があるから, 1 cm^2 にある Pt 原子の数は, その面積の中に 1 辺が 2.774 Å の正三角形 2 個分の面積がいくつあるかを問えばよい. 1 $cm^2=10^{16}$ $Å^2$ であるから, 1 cm^2 にある Pt 原子の数 N_{Pt} は,

$$N_{Pt}=10^{16}Å^2/(\sqrt{3}\,a^2/2)=1.50\times10^{15}\text{ 個 cm}^{-2} \quad (A.16)$$

$(4.5\text{ mm})^2$ の領域にある Pt 原子数は, 1.50×10^{14} 個である. 通常の酸素原子で飽和吸着された Pt(111) 面の被覆率は 0.25 であるから, 吸着酸素原子数 N_O は

$$N_O=3.75\times10^{14}\text{ 個/cm}^2 \quad (A.17)$$

である. もし, 酸素原子の周り 1 $Å^2$ の領域に入った CO 分子の 1/2 が反応すると仮定する. CO の配向で O 原子側が酸素に近づくように衝突する場合には, 確実に反応しないと考えてよいから, 少なくとも半分は反応できないから 1/2 が入る. 1 cm^2 あたり $(N_O/2)$ $Å^2$ に入った CO 分子は反応するので, 初期反応確率 P_r は

$$P_r=1.88\times10^{-2} \quad (A.18)$$

すなわち, $N_{CO2}=7.31\times10^9$ 個/s の CO_2 分子が生成することとなる.

4.3.1. 試料室にある質量分析器による検出

試料室の容積は, 約 43 L である. この容積を CO の実効排気速度 399 L/s で排気すると, 圧力が 1/e となる時間 (時定数) は $\tau=43/399=0.108$ s $=108$ ms となる. ところが, 毎秒 400 パルスのビームが試料室に入る. すなわち, 2.5 ms 毎に約 0.02 ms 幅をもつパルス化したパルスビームが入るが, この 108 ms の間に 43 パルスが入射する計算である. 従って, 実質的には, 入ってきた CO 分子の分圧は一定であるとみなしてよい.

7.31×10^9 個/s の CO_2 分子生成数は,

$$Q_{CO2}=2.26\times10^{-10}\text{ Torr L/s} \quad (A.19)$$

に相当する. これを CO のそれと同じ実効排気速度 399 L/s で排気すると仮定すると, CO_2 の分圧は,

$$P_{CO2}=5.65\times10^{-13}\text{ Torr} \quad (A20)$$

試料室には常に分圧 $P_{CO2}=2.8\times10^{-13}$ Torr に相当する CO_2 がどこにも存在することを意味する. 分子密度にすると,

$$\begin{aligned}n_{CO2}&=3.77\times10^{-12}\times3.24\times10^{16}\text{ 個/cm}^3\\&=1.83\times10^4\text{ 個/cm}^3\end{aligned} \quad (A.21)$$

質量分析器のイオン化領域における典型的なエミッション電流が 0.3 mA のとき, イオン化効率が約 0.2/cm^3 とし, イオン化室の体積を 0.5 cm^3 程度とすると, 反応生成物によるイオン数は 1.8×10^3 イオン/s となる. もし, これほどのイオンカウントが観測されるならば, 極めて容易に生成物が検出できるはずである. 生成物である $^{12}C\,^{18}O^{16}O$ の質量を与えるバックグランドは, 通常, 2000 cps (カウント/s) であるから, シグナル/ノイズ比は, $S/N=20$ となる. ビームフラッグを開けたときと, 閉じたときとの差は極めて大きいので, もし表面吸着 O 原子に CO 分子が衝突し反応する確率が 0.02 程度であるならば, 観測できる.

4.3.2. 回転検出器によって検出する場合

この分子が, 表面から等方的に広がっていくと仮定する (実際は, 生成した CO_2 分子は, 局部的な表面と垂直に,

狭い角度分布をもって放出されるから, 単位立体角当たりのフラックスは, その見積もりよりも多い). 表面から 32 cm 離れた位置にあるイオン化領域への入り口 (直径: 8 mm) のアパーチャーを通って, イオン化領域に入る分子数は,

$$(0.4\times0.4)\times\pi/\{32\times32\times2\pi\}\times7.31\times10^{9}$$
$$=7.81\times10^{-5}\times7.31\times10^{9}=5.7\times10^{5}\times10^{5}\text{ 個}/s$$

イオン化器に内でイオン化される確率は, ほぼ 3.75×10^{-5} であるから, 観測されるイオン数は, 21 カウント/s である.

回転型質量分析器の質量 m/e=46 におけるバックグランドは, 500 程度であるから, 100 秒間測定した際の, シグナル/ノイズ比は, $21\times100/\sqrt{500\times100}=9.4$ となる.

また, 実際に測定する際には, パルス化した CO ビームを照射する. CO_2 分子は, 約 2400 K の表面温度から放出された分子とほぼ同程度の運動エネルギーを有していると測定されている. それを仮定すると, CO_2 の平均速度は, 約 1320 m となる. 生成物が, 32 cm 離れた回転検出器のイオン化領域に到達する時間は, 約 242 μs である. 直接的に生成した CO_2 分子は, 比較的狭い時間範囲に検出器に入り検出されるから, 飛行時間スペクトルを測定すると, 全シグナルがわけられるので, 個々のチャネルの強度は減少するが, シグナル/ノイズ 比としては検出できるのではないかと予想される.

謝辞 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き, その上試料加熱電源および試料表面温度測定のための熱電対の点溶接電源を譲って頂いた. 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. また, 豊田中央研究所工作室の方々の支援に対して感謝します.

引 用 文 献

1) R. D. Levine, R. B. Bernstein, Molecular Reaction Dynamics (Oxford University Press, Oxford, 1974).
2) Atomic and Molecular Beam Methods, ed. G. Scoles, Vol. I (Oxfor University Press, 1988).
3) Atomic and Molecular Beam Methods, ed. G. Scoles, Vol. II (Oxfor University Press, 1988).
4) M. P. D'Evelyn, R. J. Madix, Surf. Sci. Rep. **3** (1984) 413.
5) C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, A. W. Kleyn. J. Phys. Chem. **100** (1996) 13021.
6) K. Liu, Ann. Rev. Phys. Chem. **52** (2001) 139.
7) K. Stark, H. -J. Werner, J. Chem. Phys. **104** (1996) 6515.
8) R. T. Skodje, D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, S. H. Lee, F. Dong, K. Liu, J. Chem. Phys. **112** (2000) 4536; Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1206.
9) C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **102** (1995) 4625.
10) a) C. T. Rettner, H. E. Pfnür, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **84** (1986) 4163. b) S. T. Ceyer, Ann. Rev. Phys. Chem. **39** (1989) 479. c) J. F. Weaver, A. F. Carlsson, R. J. Madix, Surf. Sci. Rep. **50** (2003) 107.
11) C. T. Rettner, H. E. Pfnür, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **87** (1987) 770.
12) a) M. R. Tate, D. B. Gosalvez, D. P. Pullman, A. A. Tsekouras, Y. L. Li, J. J. Yang, K. B. Laughlin, S. C. Eckman, M. F. Bertino, S. T. Ceyer, J. Chem. Phys. **111** (1999) 3679. b) M. R. Tate, D. P. Pullman, Y. L. Li, D. Gosalvez-Blanco, A. A. Tsekouras, S. T. Ceyer, J. Chem. Phys. **112** (2000) 5190.
13) J. R. Holt, R. C. Hefty, M. R. Tate and S. T. Ceyer, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 8399.
14) A. J. Komrowski, J. Z. Sexton, A. C. Kummel, M. Binetti, O. Weiße, E. Hasselbrink, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 246103.
15) H. Brune, J. Wintterlin, J. Yost, G. Ertl, Miecher, R. J. Behm, J. Chem. Phys. **99** (1993) 2128.
16) a) K. Honkala, K. Laasonen, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 705. b) T. Sasaki, T. Ohno, Surf. Sci. **433–435** (1999) 172.
17) Y. Yourdshahyan, B. Razaznejad, B. I. Lundqvist, Solid State Commun. **117** (2001) 531.
18) C.T. Rettner, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **104** (1996) 2732.
19) C.T. Rettner, J. Chem. Phys. **101** (1994) 1529.
20) C. B. Mullins, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **95** (1991) 8649.
21) J. Harris, B. Kasemo, Surf. Sci. **105** (1981) L 281.
22) J. I. Collonel, K. D. Gibson, S. J. Sibener, J. Chem. Phys. **103** (1995) 6677.
23) T. Engel, G. Ertl, Chem. Phys. Lett. **54**, 443 (1978); J. Chem. Phys. **69** (1978) 1267.
24) A. Böttcher, H. Niehaus, S. Schwegmann, H. Over, G. Ertl, J. Phys. Chem. **B 101** (1997) 11185.
25) G. Ertl, Advan. Catal. **45** (200) 1.
26) 松島龍夫, 触媒, **46** (2004) 31.
27) T. Matsushima, Surf. Sci. **127** (1983) 403.
28) T. Matsushima, K. Shobatake, Y. Ohno, K.

Nagai, K. Tabayashi, J. Chem. Phys. **97** (1992) 2783.
29) K, -H, Allers, H, Pfnür, P. Feulner, D. Menzel, J. Chem. Phys. **100** (1993) 3985.
30) T. Yamanaka, T. Matsushima, Phys. Rev. Lett. (2007).
31) J. Wintterlin, S. Volkening, T. V. W. Hanssens, T. Zambelli, G. Ertl, Science, **278** (1997) 1931.
32) C. Stampfl, M. Scheffler, Surf. Sci. **337–379** (1997) 808.
33) 正畠宏祐, 豊田研究報告, **60** (2007) 61.
34) H. Yoshikawa, H. Ohashi, K. Shobatake, Rev. Sci. Instrum. **70** (1999) 1806.
35) Y. Watanabe, H. Yamaguchi, M Hashinokuchi, K. Sawabe, S. Maruyama, Y. Matsumoto, K. Shobatake, Eur. Phys. J. D. **38** (2006) 103–111.
36) C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, J. Chem. Phys. **73** (1980) 5862.
37) F. Zaera, J. Liu, M. Xu, J. Chem. Phys. **106** (1997) 4204.
39) A. Eichler, Surf. Sci. **498** (2002) 314.
40) J. Yoshinobu, M. Kawai, J. Chem. Phys. **103** (1995) 3220.
41) A. Eichler, J. Hafner, Phys. Rev. **B59** (1999) 5960.
42) 文献 1) p. 585.
43) J. J. Valentini, M.J. Coggiola, Y. T. Lee, Rev. Sci. Instrum. **48** (1977) 58.

単一の感受率による巨視的 Maxwell 方程式

張　　紀　久　夫*

Single Susceptibility Scheme of Macroscopic Maxwell Equations

Kikuo CHO

A new single susceptibility scheme of macroscopic Maxwell equations has been derived by applying long wavelength approximation to the general form of microscopic response represented by the simultaneous integro-differential equations of induced current density and vector potential. The result turns out to be more general than the conventional "$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{D}$, $\boldsymbol{B}$, $\boldsymbol{H}$" scheme. The new (single) susceptibility contains the contributions of electric and magnetic polarizations together with their mutual interference effect in its different order terms of wave vector $\boldsymbol{k}$. The conventional description via ε and μ can be reproduced only in the absence of chiral symmetry, under the additional condition that magnetic susceptibility defined with respect, not to $\boldsymbol{H}$, but to $\boldsymbol{B}$ should be used. In the presence of chiral symmetry, the phenomenological Drude-Born-Fedorov constitutive equations cannot be justified by this microscopic approach.

1. 前　　置

前回の報告の後半に述べた「巨視的マクスウェル方程式の再構築」に関する研究がその後の進展により一つのまとまりと言える段階に達したので, (前回と重なる部分があるが) 全貌の見える一記録として以下の英文 (投稿用) 原稿を提示する. (J. Phys.; Condens. Matter **20** (2008) 175202 に掲載) この研究課題は物理学の世界に定着した常識を疑ってかかるといういささか「不遜な」テーマであるが, これまでのいろいろな人との議論や文献の調査などを通して

「過去にたびたび行われてきたミクロからマクロへのマクスウェル方程式 (M-eqs) の導出はあらかじめ終着点を決めた上での議論, 即ち, 既知の巨視的 M-eqs を導出するにはどういう組み立てをすればよいかという議論であって, あらかじめ議論の終着点を決めずに確実な出発点と明確な論理 (数学的にきちんと表現できる近似) だけによって導いたものとは言えないのではないか」

という感想を持つに至った. ここで行った研究は後者の立場に拠るもので, 十分な信頼性と一般性があるミクロな応答理論から出発してそれに長波長近似 (LWA) を施す, という明確な論理だけを拠り所にしている. これによって得られる巨視的 M-eqs は微視的 M-eqs と同じ形をしていて, 構成方程式だけが巨視的な感受率で書かれたものになる. 感受率テンソルは誘起電流密度とベクトルポテンシャルを関係付けるものが 1 つだけあれば必要十分で, その中に電気・磁気分極の効果とその干渉項が含まれている. 電流密度を電気・磁気分極の寄与に分けないという点で従来型より一般性のある形になっている. この結果と従来型の M-eqs を分けているのは, 巨視化とは無関係の対称性の考察である. 即ち, 得られた感受率の量子論的表式と分散方程式は, 物質が旋光性 (chiral 対称性) を持たないという条件下で初めて従来型の電気感受率と磁気感受率を用いた表式に帰着されることが示される. その等価性を保障する論理として, 磁気感受率としては $\boldsymbol{H}$ ではなく $\boldsymbol{B}$ に比例する量として定義されるものを用いるという条件が必要である. 旋光性の有無は巨視化とは無関係であるが, ミクロな電流密度からマクロな電気分極 $\boldsymbol{P}$ と磁気分極 $\boldsymbol{M}$ を一意的に分けて導けるか否かを判定する条件になっている. 過去の議論ではその条件追及が甘く, $\boldsymbol{P}$ と $\boldsymbol{M}$ を用いることが M-eqs の標準形になったと推察される. 旋光性がある場合は分散方程式の極構造が本質的に異なるという理由により, Drude-Born-Fedorov の現象論でなく新しい形式を用いることが推奨される.

2008 年 1 月 30 日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー

2. INTRODUCTION

Maxwell equations (M-eqs), one of the most fundamental theoretical schemes of physics, have two forms, i.e., micro- and macroscopic ones. The latter is an approximate scheme of the former appropri-

ate for macroscopic matter systems. Historically, however, the former was first proposed when there was neither quantum mechanics nor relativity theory, so that it was a phenomenology. At the beginning of the 20th century, the microscopic form based on the particle picture of matter was proposed[1], and this, combined with quantum mechanics and relativity, lead to quantum electrodynamics (QED), which is one of the most accurate theories of physics[2)3)].

There have been various attempts to derive the macroscopic M-eqs from the microscopic M-eqs based on the particle picture of matter[4]. Thereby, the standard way of thinking is as follows. The first step is to admit that the macroscopic average of the charge and current densities in the microscopic M-eqs can be expressed in terms of elec-tric ($\boldsymbol{P}$) and magnetic polarizations ($\boldsymbol{M}$). And then, one separates (a) charge density ρ into true (ρ_t) and polarization charge density (ρ_p), and (b) the transverse component of current density into the contributions of electric and magnetic polarizations, $\partial\boldsymbol{P}/\partial t$ and $c\nabla\times\boldsymbol{M}$, respectively. By using the new variables $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{M}$, $\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}$, and $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{B}-4\pi\boldsymbol{M}$, one can rewrite the microscopic M-eqs into the macroscopic M-eqs. In the case of linear response, one introduces (macroscopic) electric and magnetic susceptibilities, χ_e and χ_m, respectively, via $\boldsymbol{P}=\chi_e\boldsymbol{E}$ and $\boldsymbol{M}=\chi_m\boldsymbol{H}$, which define dielectric constant and magnetic permeability as $\epsilon=1+4\pi\chi_e$, $\mu=1+4\pi\chi_m$.

In terms of symmetry argument and quantum mechanical calculation, one can argue the frequency and wave vector dependence of susceptibilities, so that the macroscopic M-eqs at this level can be regarded as semiquantitative rather than purely phenomenological theory. This type of macroscopic M-eqs in terms of the field variables "***E, D, B, H***" have been successfully used for the studies of macroscopic electromagnetic (EM) response in a vast area, and played an indispensable role in the great development of modern physics and technology in the 20th century.

However, in spite of the great success, the macroscopic M-eqs seem to be incomplete in the rigorous sense of uniqueness and consistency, because (i) the unique way of separation (a) and (b) mentioned above is not known, and (ii) the question why the number of the susceptibilities is different between the micro- and macroscopic M-eqs is not answered clearly. (In the microscopic M-eqs we need only one susceptibility tensor between induced current density $\boldsymbol{J}$ and vector potential $\boldsymbol{A}$, while we need two, χ_e and χ_m, in the macroscopic M-eqs.[5)]) In addition to these problems, there are some other questions, (iii) why the usual treatment of spin resonance[6] and orbital magnetic dipole transition[7] lead to different wave vector dependence of μ, i.e., $\mathbf{O}(k^0)$ for the former, and $\mathbf{O}(k^2)$ for the latter, and (iv) why the conventional dispersion equation $(ck/\omega)^2=\epsilon\mu$ has the contributions of electric and magnetic dipole transitions as a product on the r.h.s. of the equation. Since, in low symmetry, there is no distinction between these two types of transitions, one should generally expect their contributions as a sum rather than a product.

There are proposals of single susceptibility scheme of macroscopic M-eqs by Agranovich et al.[8], and Il'inskii and Keldysh[9]. Though their motivation is similar to (ii) mentioned above, their results do not answer all the questions mentioned above, and the relation with the conventional scheme is not clarified. (More discussion is given in § 4.2.) The purpose of this paper is to give a new single susceptibility scheme, which provides answers to all the questions (i)–(iv) and clarify the relationship with the conventional "***E, D, B, H***" scheme.

In order to make a more complete form of single susceptibility theory, we take a new approach to derive the macro- from the microscopic M-eqs., i.e., we apply long wavelength approximation (LWA) to the microscopic EM response of matter. This method relies only on the well-defined Lagrangian of matter and EM field and standard quantum mechanics, which allows mathematically clear-cut treatment, without using empirical knowledge and/or model-dependent concepts. It turns out that the new scheme is more general than the "***E, D, B, H***" scheme. In particular, it provides the first-principles macroscopic susceptibility including the case of chiral symmetry, where electric and magnetic dipole transitions are mixed with one another.

The macroscopic M-eqs are still a main tool for the studies of photonic crystals[10], near-field optics[11], left-handed or metamaterials[12)13)], etc. It is desirable to establish a single susceptibility scheme which

allows the first-principles treatment of coexisting electric and magnetic polarizations. It would also contribute to teaching M-eqs, through a mathematically clear description of the hierarchical structure of the microscopic response theory and the macroscopic M-eqs.

3. FORMULATION

3.1. Microscopic response theory

As a reliable basis of the new macroscopic M-eqs, we first describe the microscopic response theory within semi-classical regime. This consists of the microscopic M-eqs and the microscopic constitutive equation, and the response is given as the solution of simultaneous integral equations of vector potential and current density. Though this part of the theory is well established, we describe it rather in detail below, since its generality is the guarantee of the soundness of the new macroscopic M-eqs.

We start with the general Lagrangian of charged particles and EM field

$$L=\sum_{\ell}\left\{\frac{1}{2}m_{\ell}v_{\ell}^{2}-e_{\ell}\phi(\boldsymbol{r}_{\ell})+\frac{e_{\ell}}{c}\boldsymbol{v}_{\ell}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_{\ell})\right\}+\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{1}{8\pi}\left\{\left(\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}+\nabla\phi\right)^{2}-(\nabla\times\boldsymbol{A})^{2}\right\},\qquad(1)$$

where $\boldsymbol{A}$ and ϕ are vector and scalar potentials, e_{ℓ}, $\boldsymbol{r}_{\ell}$ and $\boldsymbol{v}_{\ell}$ the charge, coordinate, and velocity of the ℓ-th particle. The least action principle of this Lagrangian provides “microscopic M-eqs” and "Newton equation of each particle under Lorentz force", so that this is a sufficiently reliable starting point. The Hamiltonian for the particles in EM field is derived from this Lagrangian, in Coulomb gauge ($\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$), as

$$H_{\mathrm{M}}=\sum_{\ell}\frac{\left[\boldsymbol{p}_{\ell}-\frac{e_{\ell}}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_{\ell})\right]^{2}}{2m_{\ell}}+\frac{1}{2}\sum_{\ell}\sum_{\ell\neq\ell'}\frac{e_{\ell}e_{\ell'}}{|\boldsymbol{r}_{\ell}-\boldsymbol{r}_{\ell'}|}\qquad(2)$$

The Coulomb potential term is the sum of the scalar potential related terms (the integrals of $e\phi$ and $(1/c)(\nabla\phi)^{2}$). Since this term is usually regarded as a part of matter Hamiltonian, the EM field to interact with the matter is represented by the transverse (T) field, $\boldsymbol{A}$, alone. If necessary, we can add relativistic correction terms, such as spin-orbit interaction, spin Zeeman interaction, etc. to make the Hamiltonian general enough for the problems of materials science. The EM response of such materials can be treated by simply adding the Hamiltonian of free EM field. It becomes a semi-classical EM response theory by quantizing the particle variables, and (non-relativistic) QED by further quantizing EM field, so that this Lagrangian can be a fully general starting point of EM response theory within the non-relativistic regime.

The fundamental equations of semi-classical EM response are a set of M-eqs and constitutive equation(s). The latter is the relation between induced polarization(s) and source EM field in terms of susceptibility. This set of equations gives the self-consistent solution of EM field and induced polarizations, especially of their transverse components, which leads to the coupled eigenmodes, such as polaritons. To calculate the induced polarization as linear response, we use the $\boldsymbol{A}$-linear term of (2), $H_{\mathrm{lin}}=(-1/c)\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{A}$, where $\boldsymbol{J}$ is the current density operator $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})=\Sigma_{\ell}e_{\ell}\boldsymbol{v}_{\ell}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_{\ell})$. In the presence of spin magnetization $\boldsymbol{M}_{\mathrm{spin}}(\boldsymbol{r})=\Sigma_{\ell}\beta_{\ell}\boldsymbol{s}_{\ell}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_{\ell})$, where $\beta_{\ell}\boldsymbol{s}_{\ell}$ is the spin magnetization of the ℓ-th particle with spin $\boldsymbol{s}_{\ell}$, we need to consider also its interaction with EM field, i.e., spin Zeeman interaction $H_{\mathrm{sZ}}=-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\boldsymbol{M}_{\mathrm{spin}}\cdot\boldsymbol{B}=(-1/c)\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\boldsymbol{J}_{\mathrm{spin}}\cdot\boldsymbol{A}$, where the spin induced current density is defined as $\boldsymbol{J}_{\mathrm{spin}}(\boldsymbol{r})=\mathrm{c}\nabla\times\boldsymbol{M}_{\mathrm{spin}}(\boldsymbol{r})$. Thus we can take the sum

$$H_{\mathrm{int}}=-\frac{1}{c}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t),\ (\boldsymbol{I}=\boldsymbol{J}+\boldsymbol{J}_{\mathrm{spin}})\qquad(3)$$

as the generalized interaction Hamiltonian containing both orbital and spin current densities. Correspondingly, the matter Hamiltonian H_{0} ($\boldsymbol{A}=0$ term of H_{M}) should contain the remaining terms of relativistic correction. In this way, we can prepare the matter Hamiltonian and matter-EM field interaction H_{int} model-independently.

Induced polarization is calculated via standard time-dependent perturbation theory, found in various textbooks, e.g.[14)~16)], so that we only give an outline. The microscopic constitutive equation is obtained by calculating the expectation value of current density operator with respect to the matter wave function at time t, $<\Psi(t)|\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r})|\Psi(t)>$. The time evolution of Ψ is governed by the Schrödinger eq. $i\hbar\partial\Psi/\partial t=(H_{0}+H_{\mathrm{int}})\Psi$. In the interaction representation $\Psi=\exp(-iH_{0}\tau/\hbar)\tilde{\Psi}$, Schrödinger equa-

tion takes the form $i\hbar\partial\tilde{\Psi}/\partial t = H'(t)\tilde{\Psi}$, where

$$H'(\tau) = \exp(iH_0\tau/\hbar)H_{\rm int}\exp(-iH_0\tau/\hbar). \quad (4)$$

For linear response we only need the lowest-order iterative solution

$$\tilde{\Psi}(t) = \tilde{\Psi}(-\infty) - \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} {\rm d}\tau H'(\tau)\tilde{\Psi}(-\infty) + \cdots, \quad (5)$$

where we assume that the interaction $H_{\rm int}$ is adiabatically switched on in the remote past to the matter state in the ground state $|0>$ of the Hamiltonian H_0, i.e., $\tilde{\Psi}(-\infty) = |0>$.

The $\boldsymbol{A}$ linear terms of the expectation value $<\Psi(t)|\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r})|\Psi(t)>$ originate from those of $\Psi(t)$ and of the operator $\boldsymbol{I}$. We separate the $\boldsymbol{A}$ dependent part of $\boldsymbol{I}$ (arising from the velocity term $\boldsymbol{v} = (\boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A}/c)/m$) as

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r}) = \hat{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{c}\hat{N}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t). \quad (6)$$

where $\hat{N}(\boldsymbol{r}) = \Sigma_\ell (e_\ell^2/m_\ell)\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_\ell)$. In terms of these notations, we can evaluate the $\boldsymbol{A}$ linear part of the induced current density (with frequency ω) as

$$\begin{aligned}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r},\omega) = &-\frac{1}{c}<0|\hat{N}(\boldsymbol{r})|0>\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega)\\ &+\frac{1}{c}\sum_\nu [g_\nu(\omega)\hat{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(\boldsymbol{r})F_{\nu 0}(\omega)\\ &+h_\nu(\omega)\hat{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}(\boldsymbol{r})F_{0\nu}(\omega)], \quad (7)\end{aligned}$$

where

$\hat{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r}) = <\mu|\hat{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{r})|\nu>$ with $H_0|\mu> = E_\mu|\mu>$, etc.,

$$F_{\mu\nu}(\omega) = \int {\rm d}\boldsymbol{r}\hat{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega) \quad (\mu = 0, \text{ or } \nu = 0), \quad (8)$$

and

$$g_\nu(\omega) = \frac{1}{E_{\nu 0} - \hbar\omega - i0^+}, \quad h_\nu(\omega) = \frac{1}{E_{\nu 0} + \hbar\omega + i0^+}, \quad (9)$$

$E_{\nu 0} = E_\nu - E_0$. The first term of (7) mostly reflects the ground state charge density of electrons, which, in LWA, leads to $-(e^2 n_0/mc)\boldsymbol{A}$, where n_0, m, e are the density, charge, and mass of electrons, respectively. This contributes to the macroscopic susceptibility as an additional constant. This is one way of treating this term, but there is another way, i.e., to renormalize it into the second term of (7) as

$$\begin{aligned}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r},\omega) = &\frac{1}{c}\sum_\nu [\bar{g}_\nu(\omega)\hat{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(\boldsymbol{r})F_{\nu 0}(\omega)\\ &+\bar{h}_\nu(\omega)\hat{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}(\boldsymbol{r})F_{0\nu}(\omega)], \quad (10)\end{aligned}$$

where

$$\bar{g}_\nu(\omega) = g_\nu(\omega) - \frac{1}{E_{\nu 0}}, \quad \bar{h}(\omega) = h_\nu(\omega) - \frac{1}{E_{\nu 0}}, \quad (11)$$

For this manipulation, we make use of the commutation relation between current density and dipole density operators, and LWA is used for vector potential. The details is given in §2.4–2.5 of [16].

The nonlocal relationship between induced current density and source EM field should be noted. In the microscopic scale, the cause $\boldsymbol{A}$ and the result $\boldsymbol{I}$ can occur at different positions, as far as they are within the extension of relevant wave functions. Since the coherence of matter wave function is important in nanostructures, this kind of susceptibility plays an essential role in the study of nanostructures.

The microscopic response is obtained by solving (10) with the microscopic M-eq

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{A}}{\partial t^2} - \nabla^2\boldsymbol{A} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{I}_{\rm T}, \quad (12)$$

where $\boldsymbol{I}_{\rm T}$ is the transverse component of the induced current density. Though (10) contains the longitudinal (L) part, only the T component is necessary to obtain the selfconsistent solution. Once it is obtained, one can use it in (10) to calculate the L component of $\boldsymbol{I}$.

Equation (12) is generally an integro-differential equation for $\boldsymbol{A}$, but it can be rewritten as a set of simultaneous linear equations of $\{F_{\nu 0}, F_{0\nu}\}$, because of the separable form of the microscopic susceptibility as an integral kernel. This rewriting facilitates the problem very much for practical applications. Since the microscopic structure of induced current density is included via the matrix elements of $\hat{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{r})$, this theory is quite suitable for the study of nanostructures. The details of this theory is given in [16] together with various examples of application including nonlinear response. In this paper, we use this theory as a reliable basis for the derivation of macroscopic M-eqs as a new example of application.

3.2. LWA of microscopic response theory

If LWA is valid, the spatial variation of vector potential $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega)$ and induced current density $\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r},\omega)$ will be weak in comparison with that of the matrix elements of the current density. Thus, the variables $\boldsymbol{A}$ and $\boldsymbol{I}$ are represented by their long wavelength components alone. The form of M-eqs for $\boldsymbol{A}$, (12), is kept unaltered under LWA. In the Fourier representation, we have

$$\left(-\frac{\omega^2}{c^2}+k^2\right)\tilde{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{4\pi}{c}\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{13}$$

with the understanding that only small k components have appreciable amplitudes. A similar expression holds for the constitutive equation (10) as

$$\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{1}{c}\sum_{\nu}[\bar{g}_{\nu}(\omega)\hat{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(\boldsymbol{k})F_{\nu 0}(\omega)+\bar{h}_{\nu}(\omega)\hat{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}(\boldsymbol{k})F_{0\nu}(\omega)]. \tag{14}$$

Here also, only small k components are considered to have appreciable amplitudes.

The factor $F_{\mu\nu}(\omega)$ can be rewritten as

$$F_{\mu\nu}(\omega)=\sum_{k'}\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(-\boldsymbol{k}')\cdot\tilde{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{k}',\omega), \tag{15}$$

which in general contains all the $\boldsymbol{k}'$-components. If LWA is valid, however, only small $\boldsymbol{k}'$s make the central contribution, which is extracted as follows. For small $\boldsymbol{k}$, we may take the first few terms of Taylor expansion (around $\bar{\boldsymbol{r}}$) as

$$\hat{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{k})=\frac{1}{V_n}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\exp[-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}]\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r})=\frac{\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{r}})}{V_{\mathrm{n}}}(\bar{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}-i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{\mu\nu}) \tag{16}$$

where $\mu=0$ or $\nu=0$, V_{n} is the normalization volume, and

$$\bar{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\hat{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r}),$$

$$\bar{\boldsymbol{Q}}_{\mu\nu}=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r}-\bar{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r}) \tag{17}$$

represent the moments of the electric dipole (E1) and magnetic dipole (M1) (plus electric quadrupole (E2)) transitions, respectively. We choose $\bar{\boldsymbol{r}}$ for each transition "$\mu\leftrightarrow\nu$" in such a way (e.g., at the centre of impurity atom) that the moment $\bar{\boldsymbol{Q}}$ represents its physical meaning correctly. Then, the relation between $\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega)$ and $\tilde{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{k}',\omega)$ obtained from (14) is generally not diagonal with respect to $\boldsymbol{k}$. However, if the macroscopic medium obtained by LWA has translational symmetry, as usually anticipated, we may take the diagonal part $\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega)=\chi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{k},\omega)\cdot\tilde{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{k},\omega)$, where

$$\chi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{k},\omega)=\sum_{\nu}\frac{N_{\nu}}{c}[\bar{g}_{\nu}(\omega)(\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu}-i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{0\nu})(\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}+i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{\nu 0})+\bar{h}_{\nu}(\omega)(\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}-i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{\nu 0})(\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu}+i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{0\nu})]. \tag{18}$$

Here, we have replaced the factor $1/V_{\mathrm{n}}$ with the number density N_{ν} of localized states (of impurities, defects, etc.) corresponding to the transition $0\leftrightarrow\nu$, and the summation over ν is to be taken only once for the same localized transitions at different sites.

This is the general susceptibility of the present macroscopic scheme, and is the only susceptibility required to determine the complete (linear) response. It contains the contributions from both electric and magnetic dipole transitions, together with their mixing (k-linear) terms. It should be noted that the mixing terms remain nonvanishing in the case of chiral symmetry, where each excited state $|\nu>$ is active to both El and Ml transitions. In this case, we cannot properly define χ_{e} and χ_{m} or ϵ and μ. In the absence of chiral symmetry, on the other hand, El and M1 characters are not mixed, so that the k-linear terms vanish, and the susceptibility turns out to be a sum of El and Ml types of terms. This is the situation where we can use ϵ and μ, and only in this case, the dispersion equation of the present formulation coincides with the conventional one in terms of ϵ and μ, as will be discussed below in more detail.

3.3. Dispersion equation of plane waves

The macroscopic constitutive equation obtained above by LWA is described by the susceptibility tensor $\chi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{k},\omega)$. Substituting the expression of $\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega)$ in the source term $(4\pi/c)\tilde{\boldsymbol{I}}$ of (13), we get the equation

$$\left(\frac{c^2k^2}{\omega^2}-1\right)\tilde{A}_{\xi}=\frac{4\pi c}{\omega^2}\sum_{\eta}(\chi_{\mathrm{em}})_{\xi\eta}\tilde{A}_{\eta} \tag{19}$$

where ξ, η are the two Cartesian coordinate axes perpendicular to $\boldsymbol{k}$. The condition for the finite amplitude solution is the vanishing of the determinant of the coefficient (2×2) matrix, i.e.,

$$\det\left|\frac{c^2k^2}{\omega^2}-1-\frac{4\pi c}{\omega^2}\chi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{k},\omega)\right|=0. \tag{20}$$

This is the dispersion relation in the present scheme

of macroscopic M-eqs. It should be compared with the conventional form of dispersion equation

$$\det\left|\frac{c^2k^2}{\omega^2}-\epsilon\mu\right|=0, \tag{21}$$

where the T components of the tensors ϵ and μ, should be inserted.

Apparently, the two dispersion equations are different, because the contributions of electric and magnetic polarzations appear as a product in (21), while in (20) as a sum (including an interference term). Moreover, the new result claims only one susceptibility, while there are two of them in the conventional formula. In view of the possible mixing of El and Ml transitions in the case of chiral symmetry, ϵ and μ can have common poles, which leads to an unphysical situation, i.e., the occurrence of second order poles in the product $\epsilon\mu$ in spite of the linear response.

In the absence of chiral symmetry, however, El and M1(+ E2) transitions are grouped into different excited states. Namely, there is no excited state $|\nu\rangle$ making both of $\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}$ and $\bar{\boldsymbol{Q}}_{\nu 0}$ nonzero. In this case, we may divide the ν summation into two groups as $(c/\omega)^2\chi_{\rm em}=\bar{\chi}_{\rm e}+\bar{\chi}_{\rm m}$, where $\bar{\chi}_{\rm e}$ and $\bar{\chi}_{\rm m}$ are the partial summations over ν for El and MI (+ E2) transitions, respectively, defined as

$$\bar{\chi}_e=\frac{1}{\omega^2}\sum_\nu N_\nu[\bar{g}_\nu(\omega)\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu}\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}+\bar{h}_\nu(\omega)\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu}] \tag{22}$$

$$\begin{aligned}\bar{\chi}_{\rm m}=\frac{k^2}{\omega^2}\sum_\nu N_\nu[&\bar{g}_\nu(\omega)(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{0\nu})(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{\nu 0})\\&+\bar{h}_\nu(\omega)(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{\nu 0})(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\bar{\boldsymbol{Q}}_{0\nu})]\end{aligned} \tag{23}$$

for a unit vector $\hat{\boldsymbol{k}}=\boldsymbol{k}/|\boldsymbol{k}|$. In this case, the dispersion equation takes the form $\det|(c^2k^2/\omega^2)-(1+4\pi\bar{\chi}_{\rm e}+4\pi\bar{\chi}_{\rm m})|=0$, which should be compared with the conventional form, (21), $\det|(c^2k^2/\omega^2)-(1+4\pi\chi_{\rm e})(1+4\pi\chi_{\rm m})|=0$. It appears that, even in this simplified case, the two forms of dispersion equation are still different. However, if we use, instead of $\chi_{\rm m}$, the more fundamental magnetic susceptibility $\chi_{\rm B}$ defined by $\boldsymbol{M}=\chi_{\rm B}\boldsymbol{B}$ (see § 4.1 for more details), we have $\mu=1+4\pi\chi_{\rm m}=(1-4\pi\chi_{\rm B})^{-1}$. Then, the conventional form can be rewritten as $\det|(c^2k^2/\omega^2)-(1+4\pi\chi_{\rm e}+4\pi\chi_{\rm B}c^2k^2/\omega^2)|=0$, where the contributions of El and Ml transitions appear as a sum and the $\chi_{\rm B}$ term is multiplied with the factor of $O(k^2)$. The relationship between $(\bar{\chi}_{\rm e},\bar{\chi}_{\rm m})$ and $(\chi_{\rm e},\chi_{\rm m})$ is obtained from the comparison of $O(k^0)$ and $O(k^2)$ terms of the two dispersion equations as

$$\chi_{\rm e}=\bar{\chi}_{\rm e},\ \chi_{\rm B}=(\omega/ck)^2\bar{\chi}_{\rm m}. \tag{24}$$

In this way the equivalence of the new and conventional dispersion equations is demonstrated in the absence of chiral symmetry.

The above argument gives the answer to all the problems (i)–(iv) in the introduction: (i) Since we do not separate $\boldsymbol{I}$ into different components, there arises no problem of non-uniqueness. (ii) The electric and magnetic susceptibilities ($\chi_{\rm e}$ and $\chi_{\rm B}$) correspond to the first and second order terms, respectively, of the LWA expansion of the microscopic susceptibility $\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$, in the absence of chiral symmetry. Namely, they are two tensors derived from a single nonlocal susceptibility. (iii) The (apparently) different wave number dependence of the two Ml transitions arises from the different ways of description, i.e., $\chi_{\rm m}$ (or $\chi_{\rm B}$) in the case of spin resonance[6] and $\bar{\chi}_{\rm m}$ in the case of orbital Ml transition[7]. (iv) The apparent difference in dispersion equation is reconciled by the use of $\chi_{\rm B}$ instead of $\chi_{\rm m}$ in the conventional description.

4. DISCUSSIONS

4.1. Microscopic derivation of magnetic susceptibility

In order to derive $\chi_{\rm e}$ and $\chi_{\rm m}$ from the quantum mechanical calculation of $\boldsymbol{P}$ and $\boldsymbol{M}$ as linear response, we need an interaction term proportional, not to $\boldsymbol{A}$ as in (3), but to $\boldsymbol{E}$ and $\boldsymbol{H}$. An expression close to this can be properly obtained by making use of the fact that the addition of a total time derivative of arbitrary function (of time and position) does not affect the least action principle of Lagrangian, i.e., we add the term $F(t)=(\mathrm{d}/\mathrm{d}t)\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}/c$ to the Lagrangian (1)[2)17)]. The combination of this term with $H_{\rm int}$, (3), leads to a new form of the interaction Hamiltonian as

$$H'_{\rm int}=-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\{\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}_{\rm T}+\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}\}, \tag{25}$$

by the use of partial integration and $\boldsymbol{E}_{\rm T}=-(1/c)(\partial\boldsymbol{A}/\partial t)$, $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$.

The operator form of $\boldsymbol{P}$ and $\boldsymbol{M}$, satisfying the requirements $\nabla\cdot\boldsymbol{P}=-\rho$, $\boldsymbol{J}=(\partial\boldsymbol{P}/\partial t)+(1/c)\nabla\times\boldsymbol{M}$ (for charge neutral system) is known (§ IV.C of 2)) as

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = \int_0^1 \mathrm{d}u \sum_\ell \mathrm{e}_\ell \boldsymbol{r}_\ell \, \delta(\boldsymbol{r} - u\boldsymbol{r}_\ell), \qquad (26)$$

$$M(\boldsymbol{r}) = \int_0^1 u\mathrm{d}u \sum_\ell e_\ell \, \boldsymbol{r}_\ell \times \boldsymbol{v}_\ell \delta(\boldsymbol{r} - u\,\boldsymbol{r}_\ell), \qquad (27)$$

which enables us to calculate induced electric and magnetic polarizations with H'_{int} as a perturbation. The result of such a calculation should, however, be given as functionals of, not $\boldsymbol{E}$ and $\boldsymbol{H}$, but $\boldsymbol{E}$ and $\boldsymbol{B}$. Moreover, for general case of symmetry, both $\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}$ and $\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}$ terms in H'_{int} should contribute to both of the induced polarizations, i.e., we should obtain $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{B})$ and $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{B})$. This does not lead to the usual definition of susceptibilities.

Only in the absence of chiral symmetry, where there is no mixing of El and Ml transitions, $\boldsymbol{P}$ is induced by $\boldsymbol{E}$ alone, and $\boldsymbol{M}$ by $\boldsymbol{B}$ alone, and this allows the definition of electric and magnetic susceptibility. In this case, however, a perturbation calculation similar to the one used for $\chi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{k}, \omega)$, (18), should give induced magnetization, not as $\boldsymbol{M} = \chi_{\mathrm{m}}\boldsymbol{H}$, but as $\boldsymbol{M} = \chi_{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}$, since the interaction term (25) is linear in $\boldsymbol{B}$. The poles of χ_{B} correspond to the energies of magnetic excitations. Then, the definition $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{M}$ and $\boldsymbol{M} = \chi_{\mathrm{m}}\boldsymbol{H} = \chi_{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}$ leads to $\chi_{\mathrm{m}} = \chi_{\mathrm{B}}(1 - 4\pi\chi_{\mathrm{B}})^{-1}$ and $\mu = (1 - 4\pi\chi_{\mathrm{B}})^{-1}$. The last relation has provided an essential key to prove the equivalence of the two dispersion equations in §3.3.

The use of χ_{B} as the linear response coefficient for magnetic excitations is a logical consequence from the first-principles Lagrangian, but there are so many literatures using χ_{m}, instead of χ_{B}. However, this paper is not the first one to claim the use of χ_{B}. See [15] for example. A proposal is made in §4.5 to show an observable difference between the use of χ_{m} and χ_{B} for analysis.

4.2. Comparison with other schemes of macroscopic M-eqs.

There have been several proposals of single susceptibility schemes of macroscopic M-eqs[8)9)14)], which are apparently motivated by the argument of Landau-Lifshitz[4)], that, as frequency increases, magnetization tends to lose its physical meaning, i.e., it becomes meaningless to separate current density into the contributions of $\boldsymbol{P}$ and $\boldsymbol{M}$. This is rather similar to our motivation, but ours is one step stronger. Namely, "for any frequency region, we need only one vector field $\boldsymbol{I}$ as in microscopic M-eqs, and it should be possible to write macroscopic M-eqs and constitutive equation without separating $\boldsymbol{I}$ into the contributions of $\boldsymbol{P}$ and $\boldsymbol{M}$".

In both of the proposals, they derive the microscopic forms of induced current density, from which one could derive conductivity and translate it into dielectric function. The calculation of current density is equivalent to that of this paper. As to the translation of conductivity into dielectric function, it is a standard matter in the absence of chiral symmetry, but it is questionable if one can do it also for chiral case. The authors of [8)] call their scheme "$\boldsymbol{E}, \boldsymbol{D}, \boldsymbol{B}$" approach. In the same manner, we might call ours "(macroscopic) $\boldsymbol{E}, \boldsymbol{B}$" approach. In [9)], they describe the case of dipole approximation, which corresponds to our $O(k^0)$ term of χ_{em}. Our results in §3 show the importance of the whole set of "$O(k^0)$, $O(k^1)$, $O(k^2)$," terms of the Taylor expansion to obtain the consistent picture of single susceptibility scheme of macroscopic M-eqs free from the incompleteness problems (i)– (iv) in §2. Both of [9)] and [14)] stress the importance of distinguishing the presence and absence of spatial dispersion within the macroscopic M-eqs, but we regard it simply as the different order terms of Taylor expansion within LWA. The "$O(k^1)$, $O(k^2)$" terms do not increase the number of coupled (polariton) modes, so that this is not a type of spatial dispersion effect requiring additional boundary condition. In spite of the similarity in motivation and a part of formulas, neither of them show any systematic expansion of the microscopic constitutive equation to obtain a generalized form of macroscopic M-eqs. In this sense, we may claim that the present method and result represent a more complete level of single susceptibility scheme.

There is a different approach to macroscopic M-eqs by Nelson[18)], where he applies LWA to the Lagrangian of matter-EM field system, rewriting it into a "continuum" Lagrangian. The explicit use of LWA in the mathematical treatment is a common feature to the present theory, but the physical meaning is quite different. By the application of LWA to Lagrangian, the dynamics of matter is described only by the long wavelength (LW) components, i.e., the LW eigen modes of matter such as acoustic and optical phonon and exciton. Thus the only contribution to susceptibility is made from the LW modes of matter, i.e. the sus-

ceptibility has poles only at the frequencies of these LW modes. Since all the dynamical variables of short wavelength components are eliminated by the LWA of Lagrangian, there is no chance for localized eigen states of the matter to contribute to susceptibility. When we consider a problem, for example, of changing the refractive index of a material by adding impurities, the main change is caused by the localized excitations at the impurities. But they cannot be taken into account in Nelson's treatment, because they are not LW modes of matter. In contrast, our approach based on the LWA of microscopic constitutive equation takes all the contributions of the eigen modes of matter according to their weights in LWA, i.e., oscillator strengths. Thus, our approach provides continuous relationship between microscopic and macroscopic descriptions of EM response, including the method to evaluate the validity condition of LWA (see § 4.6).

4.3. Theoretical schemes for chiral symmetry

Having shown the equivalence of the new and conventional macroscopic M-eqs in the absence of chiral symmetry, we now make the comparison in the case of chiral symmetry between the new scheme and the existing one, the Drude-Born-Fedorov (DBF) constitutive eqs., which extends the definition of ϵ and μ in such a way to allow the possibility of "magnetic field induced $\boldsymbol{P}$" and "electric field induced $\boldsymbol{M}$". The form of DBF eqs. for a homogeneous isotropic case is [19]

$$\boldsymbol{D} = \epsilon(\boldsymbol{E}+\beta\nabla\times\boldsymbol{E}),\ \boldsymbol{B} = \mu(\boldsymbol{H}+\beta\nabla\times\boldsymbol{H}), \quad (28)$$

where the new parameter β (chiral admittance) takes care of chiral symmetry.

This set of equations allows to describe, e.g., different phase velocities of right and left circularly polarized lights for finite value of β. By solving the M-eqs $c\nabla\times H = \partial\boldsymbol{D}/\partial t$, $c\nabla\times\boldsymbol{E} = -\partial\boldsymbol{B}/\partial t$ and DBF eqs simultaneously, we get the dispersion equation

$$\left(\frac{ck}{\omega}\right)^2 = \epsilon\mu\left(1\pm\frac{\beta\omega}{c}\sqrt{\epsilon\mu}\right)^{-2} \quad (29)$$

The $\pm$ sign in front of β describes the two possible values of k for a given ω leading to different phase velocities.

This dispersion equation is obviously different from (20) with respect to their pole structure on the r.h.s. In fact, while the corresponding part of (20) is a superposition of single poles of χ_{em} representing the excitation energies of matter, the r.h.s. of (29) has more complicated pole structure, i.e., higher order poles and the poles not corresponding to matter excitation energies. Since El and M1 characters of matter excitations are mixed in chiral materials, the successful trick in § 3.3 to divide χ_{em}, into χ_{e} and χ_{B} in the absence of chiral symmetry fails in this case. Thus the DBF eqs. cannot be justified from a microscopic basis, i.e., we cannot obtain the quantum mechanical expressions of ϵ, μ, β consistent with χ_{em}. It is preferable to use χ_{em} with the k-linear term to take care of the chiral nature, rather than the DBF eqs.

Chiral symmetry of matter leads to the interference of electric and magnetic polarizations. It has been studied in various cases, such as the rotation of polarization plane[19], the mixing effect between electric and magnetic dipole characters, e.g., of the excitons in CdS[20] and the coupled "Landau level-spin flip" transitions in GaAs[21], and the Jones effect in atomic spectroscopy[22]. Microscopic analysis of these effects, essentially corresponding to the microscopic nonlocal response in § 3, is done in [20], [21], and [22]. When we treat chiral symmetry in macroscopic response under resonant condition, the argument of pole structure given above suggests to avoid using DBF eqs.

4.4. Definition of left-handed materials (LHM)

Considering that χ_{e} and χ_{B} can be properly defined only in the absence of chiral symmetry, we should reconsider the definition of LHM by Veselago, i.e., $\epsilon < 0$, $\mu < 0$ [12], because LHM is possible also in chiral symmetry. For that purpose, it would be appropriate to use "the occurrence of a dispersion branch with $v_{\mathrm{ph}}\times v_{\mathrm{g}} < 0$", where v_{ph} and v_{g} are phase and group velocities, respectively. This is one of the characteristics of LHM desribed by Veselago, but it has a more general applicability as a definition of LHM. LHM can be made of materials with or without chiral symmetry. Though it is recommended to use χ_{em} in general, it is possible to use the conventional "ϵ, μ" scheme in the absence of chiral symmetry under the condition to use χ_{B} as magnetic susceptibility.

The part of positive v_g in the negative k region is

important because the plane wave on this part of the branch should be connected to the incident EM field via the boundary conditions at the interface. When two (or more) plane waves exist in the medium at the frequency of an incident wave, the general criterion for the correct choice of the branch is that the connected wave in the medium should not diverge as the size of matter becomes larger. From a general consideration of the dispersion curves in the complex (ω, k) plane[23], it is concluded that the choice of the branch with positive v_g meets this criterion. Physically, this means a simple fact that the plane wave with positive v_g decays in the direction of its propagation. Therefore, it applies to any dispersion curves of either right- or left-handed character.

4.5. Observable difference in using χ_m or χ_B

We consider a LHM situation in the absence of chiral symmetry where a magnetic transition occurs in the frequency region where $1+(4\pi c/\omega^2)\bar{\chi}_e$ $(=\epsilon_b)<0$. Let us consider the two cases to assign the resonant frequency ω_0 of the magnetic transition: [A] $\chi_m = b/(\omega_0-\omega-i0^+)$, [B] $\chi_B = b/(\omega_0-\omega-i0^+)$, where b is the strength of the transition. The corresponding dispersion relations are [A] $(c^2k^2/\omega^2) = \epsilon_b[1+(4\pi b)/(\omega_0-\omega-i0^+)]$, [B] $(c^2k^2/\omega)^2 = \epsilon_b/[1-(4\pi b)/(\omega_0-\omega-i0^+)]$. The solution of this equation gives the dispersion relation $k=k(\omega)$ and refractive index $n=ck/\omega$, with $v_{ph}\times v_g<0$ ". For the positive v_g branch of LHM behavior, k and n are negative. The reflectivity spectrum $R=|(n+1)/(n-1)|^2 (n<0)$ of a semi-infinite medium for normal incidence is shown in figure 1. The remarkable point is the relative position of ω_0 with respect to the reflectivity dip due to the LHM branch. In [A], ω_0 occurs on the lower frequency end of the window, and in [B] on the higher frequency end. This could be checked experimentally, via an appropriate model system, e.g., a magnetic resonance of well-defined impurities overlapping with an El type phonon resonance.

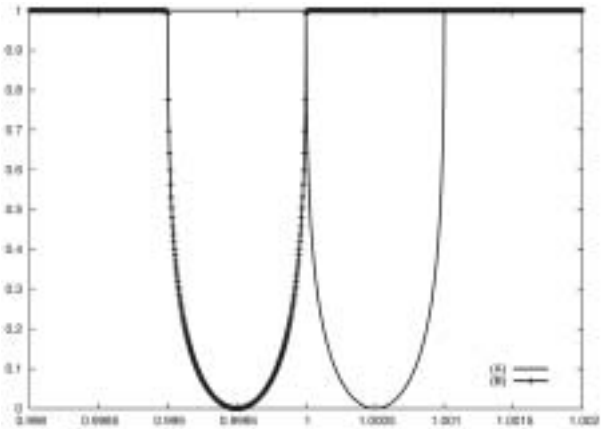


図 1. Reflectivity vs. normalized frequency ω/ω_0,, showing a transmission window in the total reflection range. The parameter values $\epsilon_b=-1$ and $4\pi b/\omega_0=0.001$ are used. Two curves for case [A] and [B] are almost identical, except for their positions with respect to the resonant frequency $\omega/\omega_0=1$.

4.6. Validity of LWA

In §3.2, we have used LWA, assuming its validity for systems in consideration. The validity condition of LWA is not provided by the macroscopic theory itself, but must be checked independently through the microscopic scheme in § 3, where all the wavelength components are included in the response field. Only when the amplitudes of the short wavelength components are small enough in comparison with the LW components, LWA is a good approximation.

The validity condition of LWA is closely connected with the resonant or non-resonant condition of the optical process in question. In resonant optical processes, only a few excited states will be resonant with incident frequency, and they will make the main contribution to the induced current density. Thus, the current density acquires a characteristic microscopic spatial structure reflecting the quantum mechanical wave functions of the resonant excited states. All the other non-resonant states make the contributions of more or less comparable amplitudes, so that their superposition will have no particular microscopic structure. Therefore, non-resonant processes could generally be handled by macroscopic scheme, and resonant processes should mostly be treated by microscopic theory. However, the resonant processes due to uniformly distributed well-localized impurity states could be treated by the macroscopic theory, as far as one considers the average properties of these localized states.

5. SUMMARY

Applying LWA to the microscopic response of a matter-EM field system represented by a general Hamiltonian (including relativistic correction), we

have derived a new macroscopic M-eqs, which requires only a single susceptibility $\chi_{em}(\boldsymbol{k},\omega)$ relating induced current density with vector potential. This M-eqs. is more general than the "$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{D}$, $\boldsymbol{B}$, $\boldsymbol{H}$" scheme. The conventional description by ϵ and μ is recovered in the absence of chiral symmetry, under the additional condition that one should use χ_B instead of χ_m. The phenomenology of DBF equations used for the description of chiral materials has been shown to be unjustifiable from this microscopic basis. The dispersion equation is $\det|(ck/\omega)^2 - 1 - (4\pi c/\omega^2)\chi_{em}| = 0$, valid both in the presence and absence of chiral symmetry. The problems of uniqueness and consistency inherent to the conventional M-eqs are solved by this new scheme. An observable difference in using χ_B or χ_m, is demonstrated, and the discussions about the comparison with existing theories are given.

Acknowledgments

This work was supported in part by the Grant-in-Aid for Scientific Research (No.18510092) of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan. The author is grateful to Professors K. Shimoda, K. Ohtaka, F. Bassani, G. La Rocca, W. Brenig, and M. Saitoh, M.-A. Dupertuis for useful discussions and comments.

参 考 文 献

1) H. A. Lorentz, *The Theory* of *Electron*s, Teubner, Leipzig, 1916
2) C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, P*hotons and Atoms*, Wiley Interscience, New York, 1989
3) J. Schwinger (ed.), *Selected papers on Quantum Electrodynamics*, Dover, New York, 1958
4) for example, L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electromagnetics of Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, 1960; J. H. van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, (Oxford University Press, 1932; J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Third Ed., J. Wiley & Sons, New York, 1999
5) K. Cho, *Proc. 28th Int. Conf on Physics of Semiconductors*, W. Jantsch and F. Schäffler (eds.), APS, 2007, p.1155
6) C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper & Row New York, 1963
7) J. R. Oppenheimer, *Lectures on Electrodynamics*, Gordon and Breach, New York, 1970, Chap.I, §8
8) V. M. Agranovich, Y. R. Shen, R. H. Baughman, and A. A. Zakhidov, Phys. Rev. **B69** (2004) 165112
9) Yu A. Il'inskii and L. V. Keldysh, *Electromagnetic Response of Material Media*, Plenum Press, New York, 1994
10) K. Inoue and K. Ohtaka, *Photonic Crystals*, Springer Verlag, Heidelberg, 2004
11) M. Ohtsu and H. Hori, *Near Field Nano-optics*, Springer Verlag, Heidelberg, 1999
12) V. G. Veselago, Soviet Phys. Uspekh **10** (1968) 509
13) S. A. Ramakrishna, Rep. Prog. Phys. **68** (2005) 449
14) V. M. Agranovich and V. L. Ginzburg, *Crystal optics with Spatial Dispersion, and Excitons,* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1984, §6
15) W. Brenig, S*tatistical Theory of Heat*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989, pp.152
16) K. Cho, *Optical Response of Nanostructures: Microscopic Nonlocal Theory*, Springer Verlag, Heidelberg, 2003 ; Errata, Web site of Springer Verlag for this book
17) E. A. Power and S. Zienau, Philos. Trans. Roy. Soc. **A251** (1959) 427; R. G. Woolley, Proc. Roy. Soc. Land. **A321** (1971) 557
18) D. F. Nelson, *Electoric, Optic, and Acoustic Interactions in Dielectrics*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1979
19) e.g., Y. B. Band, *Light and Matter*, Wiley, 2006, p.142
20) J. J. Hopfield and D. G. Thomas, Phys. Rev. Lett, **4** (1960) 357
21) M. Dobrowolska, Y. F. Chen, J. K. Furdyna, and S. Rodriguez, Phys. Rev. Left. **51** (1983) 134
22) D. Budker and J. E. Stalnaker, Phys. Rev. Left., **91** (2003) 263901
23) S. Suga, K. Cho, Y. Niji, J. C. Merle and T. Sauder, Phys. Rev. **B22** (1980) 4931

酸素センサー蛋白質, HemAT, の酸素分子検出および情報伝達のメカニズム

北　川　禎　三*

Sensing and Information Transduction Mechanisms of O_2 Sensor Protein, HemAT

Teizo KITAGAWA

HemAT isolated from *Bacillus subtilis* (HemAT-*Bs*) is a heme-based O_2 sensor protein that generates a signal responsible for aerotaxis of this organism. A sensor domain of this protein contains a heme and detects O_2, transmitting a signal to the regulatory system that controls the rotation direction of flagella motor. CO and NO are also caught by the sensor domain but their signals would be distinguished from that of O_2. Structural chemistry for specific sensing of O_2 and signal transmitting pathway is the main subject of this study. To elucidate structural changes of the heme and protein moieties upon ligand binding, visible and ultraviolet resonance Raman spectroscopy, respectively, are used here. To account for a role of some selected amino acid residues, site-directed mutagenesis is applied, particularly for Tyr70, Tyr133, Thr 95, and His86. Thr95 forms a hydrogen bond with heme-bound O_2 but Tyr70 does not. It is deduced from this study that a hydrogen bond between Thr95 and heme-bound O_2 and that between His86 and heme 6-propionate transmit the heme structural changes to the protein moiety upon O_2-binding. Observed spetral changes for a Tyr residue in the linker region suggested an information communication through the linker. The protein structural changes discriminate O_2 from NO and CO.

1. はじめに

1.1. 呼　　吸

「ガスセンサー蛋白質の情報検出および情報伝達の構造化学的研究」の一環として, 本研究では酸素分子に注目した. 地球上に酸素分子 (O_2) が存在するようになったのは, 植物の光合成により水 (H_2O) から O_2 が作られるようになった約 35 億年前であるが, O_2 の蓄積が始まったのは約 20 億年前で, その頃に真核生物が出現し始めたと考えられている. 生物には, 生体膜を作り, その膜中に電子を導入して移動させ, エネルギーを生み出す作業が必須であり, それを呼吸と呼んでいる. 最後に電子を受け取る物質は最古では水素分子であったが, 次の時代には硝酸塩, その次の時代では硫酸塩と変遷してきた. O_2 の蓄積が地球上で始まってから, O_2 を最後の電子受け取り物質とする酸素呼吸が主流になり, 気体中に存在する O_2 の量が一様になると O_2 を探す必要はなくなってきた. 食物を消化する過程で得られる電子を生体膜の電子伝達系に注入してプロトンの濃度勾配をつくり, それを生体エネルギーに変換するシステムは, 電子 1 個あたりのエネルギー変換効率が酸素呼吸で最も高いためにそうなってきたのである. そのように進化してきた生物にとっては O_2 分子が存在しないと生きていけないので, 酸素濃度の低い泥の中などで生きている細菌類は, O_2 濃度の高いところへ自分自身を移動させる必要がある. つまり, O_2 濃度の高い方向を検出して, そちらに向かって泳いでいかなければならない. その検出の役割を果たすものが, ここに述べる酸素センサー蛋白質である.

1.2. ガスセンサー蛋白質

O_2, CO, NO といった 2 原子分子を環境因子として検出し, 生理作用を生み出す蛋白質をガスセンサー蛋白質[1] と呼んでいる. XO 分子 (X＝O, C, N) は電荷を持たず, 嵩高さもよく似ているが, センサー蛋白質はターゲット分子を間違う事なく見つけ, 特異的な生化学反応を誘起する. そのメカニズムを知る事が本研究の目的である. 自然界はその道具として図 1(A) に示す鉄—プロトポルフィリン (ヘムと呼ぶ) を (B) の大きい球に示すように蛋白中に埋め込んだ. その部位と生化学反応実行部位を紐 (Linker region) で繋いであるが, これは仮想的な図で, ヘムに XO 分子が結合すると, この紐がその情報を

2008 年 2 月 7 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

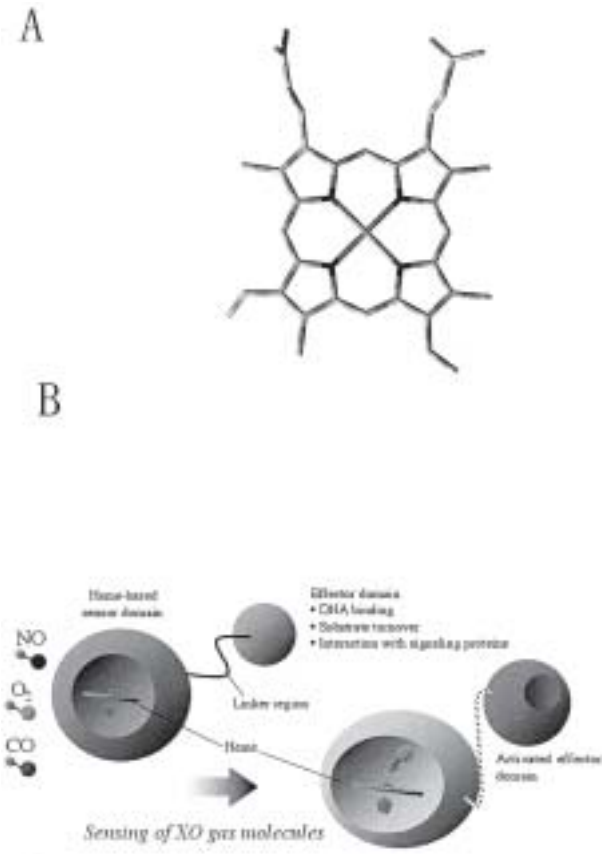


Fig. 1. A: Iron-protoporphyrin-IX, B: Functional scheme for gas sensory heme proteins. (from ref. 7)

反応実行部位 (図 1B の小さい球) に知らせて活性にすると考えている. その情報の実体が蛋白のコンフォメーション変化と思われるが, 実際にどのようなものか？また, ヘムに XO が結合した事を蛋白の検出ドメイン (図 1B の大きな球) にどのようにして伝えているか？を明らかにしたい事が本研究を始めた動機である.

Fe(II) の d_{π} 軌道 (d_{xz}, d_{yz}) は長く伸び, そのエネルギーは XO 分子の π^* 軌道に近いため, 両者が混じり易い性質をもっている. XO の lone pair が Fe(II) の d_{z2} 軌道に配位して σ 結合をつくると, d_{π} 電子が π^* 軌道へ非局在化 (back donation と呼ぶ) し, XO が少し分極する. すると, ヘムの周りのアミノ酸残基と XO との特異な水素結合や van der Waals 相互作用に加えて, 極性アミノ酸残基と分極した XO 分子との静電相互作用が新たに生じ, XO が安定化される. また, スピンを持つ分子と持たない分子との反応は本来禁制であるが, 金属ポルフィリンには不対電子を持つ励起状態が基底状態近くに沢山あるので, それらがスピン変換を容易にし, スピン禁制の反応を進行させる.

ガスセンサーヘム蛋白一般に, ターゲット分子のヘム鉄への配位がヘム近傍の蛋白構造を変化させ, それが反応実行部位に伝達されて生化学作用が生ずる. ここで生化学作用とは, 酵素反応速度の変化, DNA への結合しやすさの変化, 他の情報伝達蛋白への結合しやすさの変化, 等を含むが, その分子の機能に応じてどれか一つが起る.

1.3. HemAT

HemAT は, *Bacillus subtilis* という細菌に存在する蛋白 (HemAT-*Bs* と略す) で[2], 遺伝子解析で見つけられた. それは O_2 をターゲット分子とするセンサーの役割を果たし, その生物の空気依存走行性を制御している. 検出部の蛋白はミオグロビン (Mb) に類似の α ヘリックス折れたたみ構造をもち, ヘム鉄にヒスチジン残基 (His) が配位している. そのヘムには O_2 以外に CO も NO 結合するが, O_2 の結合した時にしか走行性が出てこない. その特異性が現れるメカニズムを, 微妙な構造変化に鋭敏な共鳴ラマン分光法で調べるのが本研究である.

共鳴ラマン分光法は, ラマン散乱の励起光の波長を分子の吸収ピークの波長に近づける事によって, その発色団の分子振動のみを選択的に観測する方法で, その方法を蛋白質に適用する事の有用性については解説があり[3], ヘムの振動モードの帰属や鉄—リガンド伸縮振動については基礎研究が確立している[4]. ラマン散乱励起光として可視光レーザーを用いるとヘム部分の分子振動が, 紫外レーザー光を用いると蛋白部分の分子振動が観測できる. ラマンスペクトル測定試料は遺伝子発現法で得た. HemAT 分子の精製に関しては分子科学研究所の青野教授の助けをかりたが, HemAT-*Bs* の性質や精製法については詳細が別に発表されている[5]. 本報告では, HemAT-*Bs* の共鳴ラマンスペクトルの測定結果と, 解釈について記述するが, オリジナルは国際誌に掲載されている[6)~8)].

2. 鉄—リガンド振動をヘム周りの環境プローブに用いる

2.1. Fe-His (ヒスチジン) 伸縮振動

図 1 (B) の XO リガンドの向かい側 (トランス位という) には His のイミダゾール窒素が結合している. これがヘムと蛋白を結びつける唯一の共有結合で, トランス位に XO が結合していなければ, 鉄は少しイミダゾール側にずれている. 鉄に XO が結合すると鉄はヘム平面に戻るので, イミダゾールも鉄に引っ張られて動く. その動きのために蛋白全体のコンフォメーションが変化するので, 蛋白は XO がヘムに結合した事を知る. しかしこの変化は O_2, CO, NO に共通であるので, それらの識別にはつながらない. Fe-His 伸縮振動 ($\nu_{Fe\text{-}His}$) は Fe-His 結合の強さを反映する[4]. 結合が強ければ $\nu_{Fe\text{-}His}$ 振動数が高くなる. 蛋白から張力があれば $\nu_{Fe\text{-}His}$ が低くなる. そのラマンバンド強度は, XO がトランス位に結合している (6 配位ヘム) と弱くて見えないが, 結合してないと (5 配位ヘム) ～220 cm^{-1} に観測される[9]. 図 2 に CO の結合し

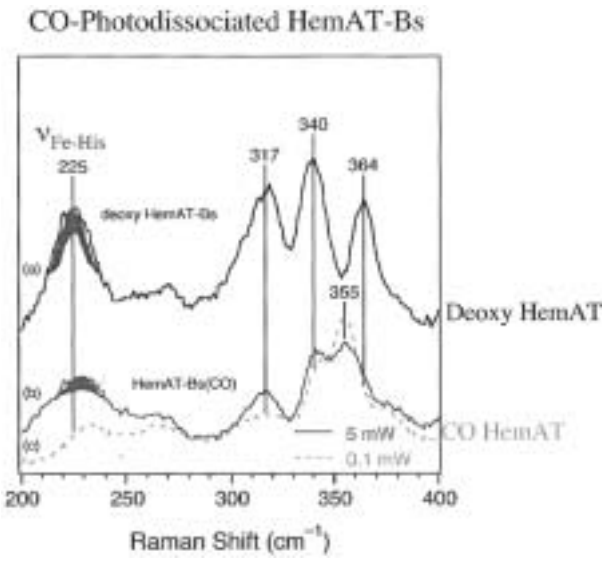


Fig. 2. Resonance Raman spectra of ligand-free ferrous form (a) and CO-bound form (c) of HemAT-*Bs* excited at 441.6 nm. Spectrum (b) was observed when the laser power was raised by 50 times. The marked band denotes the Fe (II)-histidine stretching mode.

てない HemAT-*Bs* (a) と, 結合したもの (c) の共鳴ラマンスペクトルを示す. (a) のスペクトルで $\nu_{Fe\text{-}His}$ が 225 cm^{-1} に見える. Fe-CO 結合は光照射で切断される性質と持つ. 実際, ラマン散乱測定用のレーザー光の強度を上げると, CO の光解離が起こり, (b) のスペクトルに示すように $\nu_{Fe\text{-}His}$ バンドが見えてくる.

2.2. Fe-CO 錯体

CO は Fe(II) に非常に高い親和力を持ち, Fe-C-O は直線構造をとってヘム面に垂直になろうとする. しかし蛋白との相互作用のため法線から少しずれる. また, CO の周りが中性か極性かによって C-O の分極の仕方も変わる. back donation の強い極限では Fe＝C＝O 構造となり C-O 結合は弱くなるが, 反対の極限では C-O は 3 重結合となって強くなる. Fe-CO 伸縮振動 ($\nu_{Fe\text{-}CO}$, 470–550 cm^{-1}), Fe-C-O 変角振動 (δ_{FeCO}, 550–580 cm^{-1}), C-O 伸縮振動 ($\nu_{C\text{-}O}$, 1800–2000 cm^{-1}) など FeCO 部分のラマンバンドがそれらの事を反映する. そのバンド帰属には同位体 ($^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$, $^{12}C^{18}O$, $^{13}C^{18}O$) を用いた測定をする. CO の質量はその順に 1 単位ずつ重くなるが, その振動数は $\nu_{Fe\text{-}CO}$ では単純に低振動側にシフトするのに対し, δ_{FeCO} ではジグザクパターンを示す. すなわち, $\delta_{Fe\text{-}CO}$ は ^{13}C 置換に対して低振動数シフトするが, ^{18}O 置換にはあまりシフトしないので見分けがつく. $\nu_{C\text{-}O}$ の振動数は C-O 結合の強さを最も直接に反映する. $\nu_{Fe\text{-}CO}$ 振動数を $\nu_{C\text{-}O}$ 振動数に対してプロットすると直線になる. Back donation が増加すると $\nu_{Fe\text{-}CO}$ は高くなり $\nu_{C\text{-}O}$ は低くなる. CO 周りのアミノ酸残基がプラス電荷を帯びるに従って C-O の分極が大きくなり, C-O 反結合性 π 軌道 (π^*) を電子が占める割合が増えるためである[10]. $\nu_{Fe\text{-}CO}$ と δ_{FeCO} のラマン強度比は Fe-C-O のヘム法線からのずれを反映する.

2.3. Fe-NO 錯体

Fe-NO は Fe-CO に比べて全体の電子数が 1 個多い系で, Fe-N-O は bent 構造をとる. FeCO 錯体と同様に FeNO にも 3 個の振動がある; Fe-NO 伸縮振動 ($\nu_{Fe\text{-}NO}$, 540–560 cm^{-1}), Fe-N-O 変角振動 (δ_{FeNO}, 400–500 cm^{-1}), N-O 伸縮振動 ($\nu_{N\text{-}O}$, 1550–1700 cm^{-1}). NO の性質として, そのトランス位の Fe(II)-His 結合を弱くする傾向があるので, 蛋白に張力がかかると Fe-His 結合が切れ, 5 配位の FeNO 錯体になる事があるが, その時 $\nu_{Fe\text{-}NO}$ が 520–530 cm^{-1} となるので[11], 蛋白の張力がヘムにかかっていることがわかる. $\nu_{Fe\text{-}NO}$ 振動数を $\nu_{N\text{-}O}$ 振動数に対してプロットするとやはり直線になるが, $\nu_{Fe\text{-}CO}$ と $\nu_{C\text{-}O}$ の場合に比べて相関は弱い.

2.4. Fe-O_2 錯体

XO のうちで O_2 は最も親和性が低く, また自動酸化が起って Fe(III) になるので実験がやりにくい. 他の XO 錯体と同様に 3 つの振動がある; Fe-OO 伸縮振動 ($\nu_{Fe\text{-}OO}$, 550–570 cm^{-1}), Fe-O-O 変角振動 (δ_{FeOO}, 340–500 cm^{-1}, O-O 伸縮振動 ($\nu_{O\text{-}O}$, 1050–1150 cm^{-1}). しかしラマン強度が弱く δ_{FeOO} や $\nu_{O\text{-}O}$ は観測されにくい. HemAT-*Bs* の $\nu_{Fe\text{-}OO}$ ラマンバンドが幸運にも可視光励起で観測されたので[6], これについて以下に述べるが, その前にこの分子の構造について報告されている事を説明しておく.

3. HemAT-*Bs* のヘム近傍構造

HemAT-*Bs* の検出部位のみの X 線結晶解析は, Fe(II) リガンド無しの状態と Fe(III)CN 錯体の状態ついて Phillips らが解明した[12]. この蛋白は 2 量体として結晶化している. HemAT-*Bs* の O_2 の結合定数や解離定数, O_2 親和性は Mb と同程度であるが, CO 親和性よりかなり低い. Fe(III) CN 錯体のヘム近傍構造を図 3(A) に, Fe(II) リガンド無し状態を図 3(B) に示す. Fe(III) CN 錯体では, 95 番スレオニン (Thr95) が H_2O を介して CN と水素結合しているが, Fe(II) リガンド無し状態ではその水分子はいなくなり, 70 番チロシン (Tyr70) の向きが変わって 2 量体のそれぞれで異なった方向を向いている. したがって, Tyr70, Thr95 と 1 個の水分子が重要な役割を果たしているように見える. そこでそれらの残基を部位特異的アミノ酸置換法で他のアミノ酸に置き換えた変異体を遺伝子工学的に作成し, それらも含めてラマン測定をした.

4. HemAT-*Bs* の可視光励起共鳴ラマンスペクトル

HemAT-*Bs*O_2 錯体の ν_{FeOO} 領域の共鳴ラマンスペクト

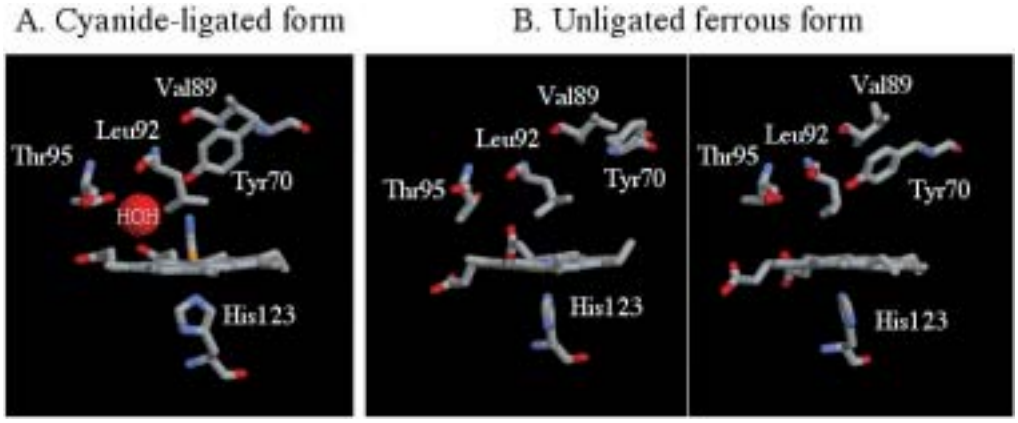


Fig. 3. The X-ray crystal structures of sensor domain of HemAT-*Bs*. A. Cyanide ligated HemAT- *Bs* domain (PDB code: 1 OR 4). B. Asymmetry at the active site of ferrous unligated HemAT-*Bs* sensor domain in the dimmer form (PDB code: 1 OR 6) (ref. 12)

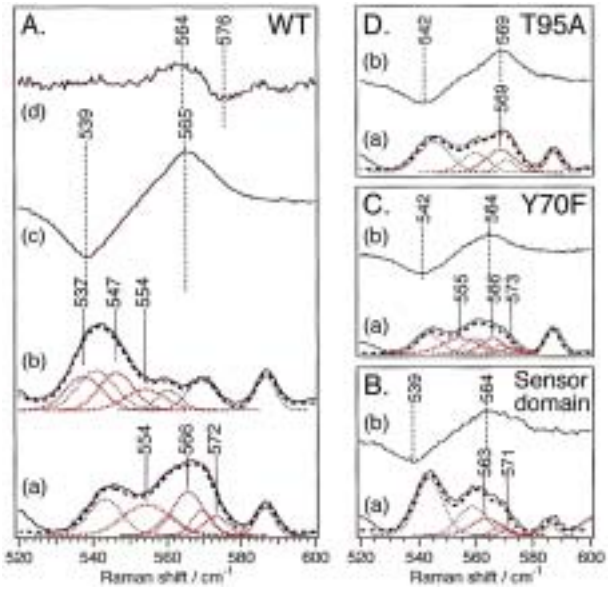


Fig. 4. Resonance Raman spectra of O_2-bound WT and mutants HemAT-*Bs*. A. $^{16}O_2$- and $^{18}O_2$-bound WT HemAT-*Bs* in H_2O are shown by traces a and b, respectively. Trace c is the $^{16}O_2$-$^{18}O_2$ difference spectrum, and trace d is the difference spectrum between the $^{16}O_2$-bound forms in H_2O and D_2O (H_2O-D_2O). B. Trace a shows the spectrum of the $^{16}O_2$-bound truncated sensor domain in H_2O and trace b is the $^{16}O_2$-$^{18}O_2$ difference spectrum. C. $^{16}O_2$-bound Y70F mutant HemAT-*Bs* in H_2O is shown by trace a, and the $^{16}O_2$-$^{18}O_2$ difference spectrum is shown by trace b. D. $^{16}O_2$-bound T95A mutant HemAT-*Bs* in H_2O is shown by trace a, and the $^{16}O_2$-$^{18}O_2$ difference spectrum is shown by trace b. In all of traces (a), the dash and dot lines were obtained by Gaussian band fitting analyses. The dark red dot lines denote contribution from ν_{Fe-O2}. The gray dot lines show heme modes, and two of them overlapped with the ν_{Fe-O2}. bands were estimated from the spectra of the $^{18}O_2$-bound forms. The navy blue dash lines are the sum of the component bands. All difference spectra are raw spectra without scaling. (from ref. 6)

ル[6]を図 4 に示す. A(a) と A(b) の実線がそれぞれ $^{16}O_2$ と $^{18}O_2$ 錯体の実測スペクトルであるが, いくつかのバンドが ν_{Fe-OO} バンドと重なっているようなので, すべてのバンドが Gaussian であると仮定して band-fitting をした時の成分バンドを細い破線で, それらの和を太い破線で示してある. 太い破線は実線をよく再現しているので, 各成分バンドは真実を反映していると考えた. その成分バンドのうちで, $^{16}O_2$ の 554, 566, 572 cm^{-1} のバンドは $^{18}O_2$ で 537, 547, 554 cm^{-1} にシフトしているが, 他のバンドは振動数変化を示さない. $^{16}O_2$–$^{18}O_2$ の差スペクトルは A(c) に示すように 1 つの山と谷を与えた. また, $^{16}O_2$ 錯体の D_2O 溶液と H_2O 溶液との差スペクトル [A(d)] は, H_2O 中の 564 cm^{-1} バンドが D_2O で 576 cm^{-1} にシフトした事を示している. このように高振動数側への D_2O シフトが見られるのは, ヘムに結合した O_2 が蛋白残基と水素結合している場合の特色である[13]. $^{16}O_2$ 同位体鋭敏バンドが 3 本ある事は 3 つのコンフォメーションが共存する事を意味し, ν_{Fe-OO} を 554 cm^{-1} に持つものが根もとの O 原子に強い水素結合を持つもの, ν_{Fe-OO} を 566 と 572 cm^{-1} に持つものは遠い方の O 原子に中位の強さの水素結合を持つものと推定した[6]. 便宜上前者を closed 型, 後者を open 型と呼ぶ事にする.

図 3 の Fe(III) CN 錯体の結晶解析で Thr95 に水素結合した H_2O の存在が指摘されたが, もしヘムに結合した O_2 がフリーな H_2O と水素結合すると D_2O シフトを示さない事が期待される. というのは, フリーな H_2O と D_2O は比較的自由に移動できるので, O_2 との水素結合エネルギーを維持する方向に移動するが, 蛋白のアミノ酸残基は移動できないので, H-X が D-X にかわって零点エネルギーが下がると D-X 結合距離は H-X より短くなり, 水素結合は弱くなる. その結果 O_2 …D-X の水素結合は O_2 …H-X のそれより弱くなり, ν_{Fe-OO} を高振動数側にシフトさせる[13]. したがって, H_2O–D_2O の差スペクトル

では 564 cm^{-1} 成分が現れるものと思われる.

Thr95 の水を介した水素結合が HemAT-*Bs* の O_2 結合型の特色ならば, Thr95 をなくすればその水分子も無くなるであろうから, Thr95 をアラニン残基に置換した変異体を作成し, その O_2 結合型のスペクトルを調べた. 図 4D(a) に示すように O_2 同位体鋭敏バンドは 569 cm^{-1} 1 本になった. すなわち Thr95 変異体では open 型 1 種になり, O_2 は強い水素結合を持たなくなる結果, 554 cm^{-1} のバンドが消えた. 一方, もう一つの重要に見える Tyr70 残基を同じぐらいの大きさのフェニルアラニン (Phe) に置換した場合には, $\nu_{Fe\text{-}OO}$ バンドはあまり変わらず, O_2 同位体鋭敏バンドは 555, 566, 573 cm^{-1} に現れた (図 4 C(a)). その振動数は野生型とほとんど変わらないので, Tyr70 は O_2 との水素結合に関わっていない事がわかった. 図 3(B) に示したように, Tyr70 の側鎖 (フェノール) は, closed 型では結合する O_2 の方に向いている (図 3B 右) が, open 型ではヘムポケットから外に向いている (図 3B 左) と思われる. 図 4A(a) と図 4C(a) の比較から, open 型と closed 型の相対存在比が Tyr70 の変異で変えられている.

先に述べた紐の部分を切り取った検出部位のみのラマンスペクトルを図 4B(a) に示す. O_2 同位体鋭敏バンドは 563 と 571 cm^{-1} に観測された. シグナル伝達領域を切り取ると, closed 型が無くなり, open 型は 2 種類とも残っている. 換言すると, closed 型が構造的に情報伝達部位 (紐) に繋がっている. このサンプルの $\nu_{O\text{-}O}$ バンドは 1126 cm^{-1} に弱く観測され, $^{16}O_2$–$^{18}O_2$ の差スペクトルでその帰属を確認した[6]. 振動数から判断すると, その酸素は Fe(III)-O_2^- 的で Fe(II)-O_2 ではない. この事は O_2 に強い水素結合がかかる事とつじつまが合う. 一方, 先に述べた $\nu_{Fe\text{-}OO}$ と δ_{FeCO} ラマンバンドは, CO が周りと相互作用をしていない事を示唆していたが[5], 実際 T95A や Y70F 変異体のスペクトルは野生体と変わらなかった[5]. このように CO は O_2 と区別されている. NO 錯体では, 6 配位体と 5 配位体の存在比が紐を切り離すとかわった[5]. この事は, Fe-His 結合への張力も NO の識別には働いている可能性を示す. これらの実験の結果わかった事を図 5 にまとめる. 多分 Thr95 が O_2 と強い水素結合を作る事が O_2 を特異的に検出する事に決定的な役割を果たしているが, Thr95 の動きと同期して Tyr70 も構造を変え, こうした水素結合ネットワークの変化がシグナル伝達に本質的であると思われる. そのような推理が正しいかどうかを判断するには, 蛋白部分の構造変化を調べなけれ

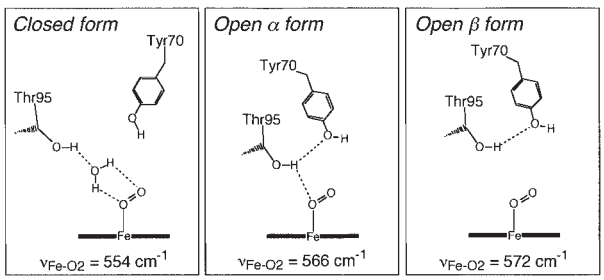


Fig. 5. Three conformers in the O_2-bound form of HemAT-*Bc* and their Fe-O_2 stretching frequencies. The closed form corresponds to the species with the strongest hydrogen bond. There are two species (α and β) for the open form. (from ref. 6)

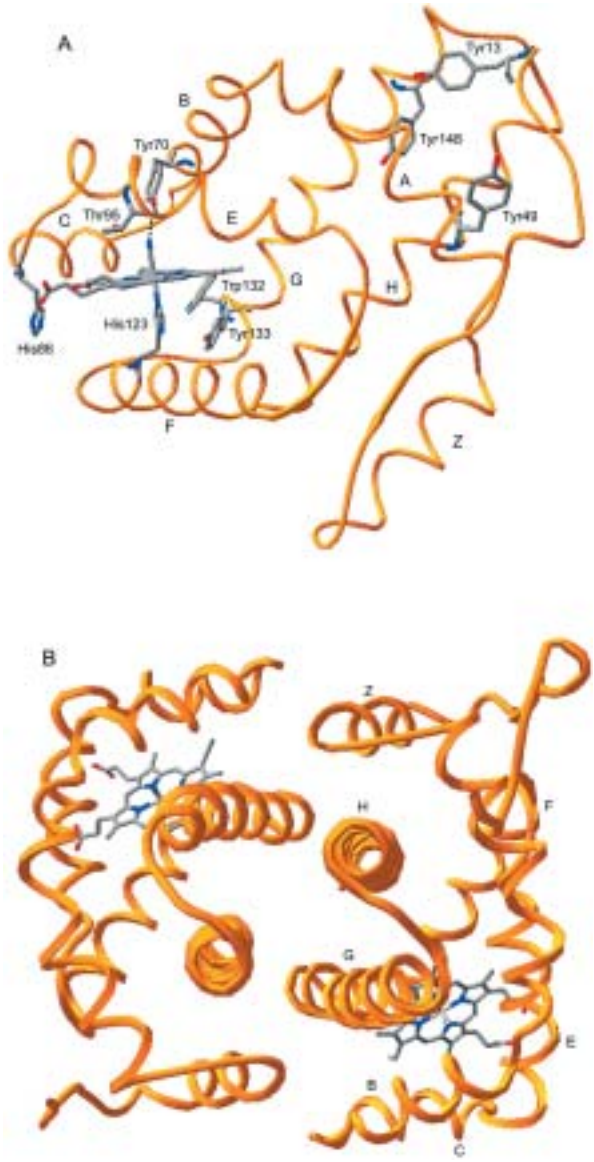


Fig 6. X-ray structure of the CN-bound form of truncated HemAT-*Bs* protein (PDB ID: 1 OR 4; ref. 12). The heme, Trp, Tyr, His86, Thr95, and His123 residues are explicitly represented in Panel A. Tyr70 forms a hydrogen bond with heme bound-CN and the hydrogen bond is depicted by a black broken line. Panel B is the top view showing the flanking of the core helices, G, and H. The helices are labeled corresponding to the nomenclature of the globin fold.

ばならない. そこで紫外共鳴ラマンの実験に進んだ.

5. HemAT-*Bs* の紫外共鳴ラマンスペクトル

5.1. 紫外共鳴ラマンスペクトル

紫外共鳴ラマン (UVRR) スペクトルではトリプトファン残基 (Trp) と Tyr 残基の側鎖の分子振動が強く出る. HemAT-*Bs* におけるそれら残基の存在位置を, 検出部位の X 線結晶解析結果[12]を用いて図 6 に示す. 紫外共鳴ラマンスペクトルを測定する装置をセットアップしたが, その詳細は文献に述べた[14]. 光源はアルゴンレーザー 457.9 nm 線の倍波 (229 nm) である. HemAT-*Bs* の全長のものに O_2 を結合させた状態の絶対 UVRR スペクトル[8]を図 7(a) に, O_2 結合体－非結合体の差スペクトル

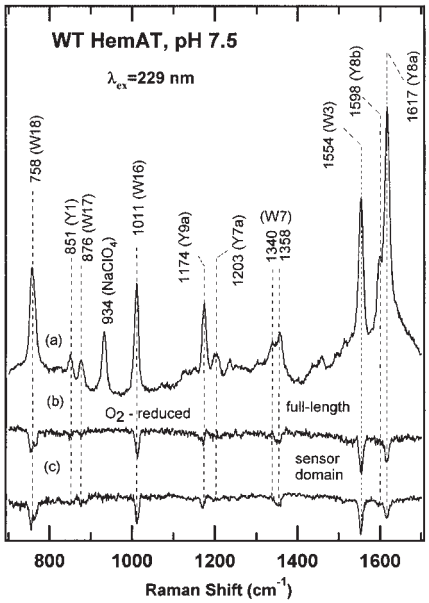


Fig. 7. The 229-nm excited UVRR spectra of HemAT-*Bs*. Shown are the raw spectrum for the O_2-bound form of WT (a) and the O_2-bound -reduced difference spectra for full-length WT (b) and truncated sensor domain (c). (from ref. 8)

を (b) に, 検出部位のみで同じ測定をした時の差スペクトルを (c) に示す. スペクトルピークに W##とマークしたものは Trp から, Y##とマークしたものは Tyr から生じ, ## はそのモード番号[15]を意味する. HemAT-*Bs* には 1 つの Trp (Trp132) と 6 つの Tyr (Tyr13, Tyr49, Tyr70, Tyr133, Tyr148, Tyr184) がある. 全ての試料に同量の ClO_4^- イオンを入れてあり, それが 934 cm^{-1} のバンドを与えるので, 差スペクトルを計算するときには, そのバンド強度を標準にする. W17 バンド (〜875 cm^{-1} の振動数は Trp インドール環の N_1 への水素結合のマーカーであるが, その値から Trp132 は水素結合を作っていない事がわかる. W3 バンドの振動数はインドール環のねじれ角に鋭敏であるが[16], 1554cm^{-1} という値はその角度が 102 度程度である事を意味する. それらに対して図 7(b) と (c) が微分型にならない事は, O_2 が結合してもそれらのパラメーターは変わらない事を意味している. しかし Trp と Tyr のバンドはマイナスピークを与えたということは, O_2 結合によりそれらのバンドが振動数を変える事無く強度が弱くなったのである. 特に Tyr の 1617 cm^{-1} のマイナスピークは全長の方が強い. 全長の場合は紐 (残基 176-195 番) を含んでおり, その中に Tyr が 1 つある (Tyr184). これは O_2 の結合により紐の構造が少し変わっている事を示唆する. しかしスペクトル (b) と (c) は全体として非常に似ているので, 検出部位の構造変化は紐の存在によってほとんど影響されてない事を示している.

図 8 にガス分子結合型と非結合型の紫外共鳴ラマン差スペクトルを O_2 (b), CO (c) および NO (d) に対して示す. 参考のために, O_2 結合型の絶対スペクトルを (a) に示す. CO では Trp の W18 や W16 バンド以外に Tyr の Y9a (1174 cm^{-1}), Y 8 b (1598 cm^{-1}), Y8a (1617 cm^{-1}) のマイナスピークが O_2 より強い. つまり, CO 結合によるラマン強度の減少量が O_2 の場合より大きい. NO では, W3 や Y8a のマイナスピーク強度が O_2 とは異なっている. このように UVRR スペクトルは異なるガス分子に対して違っており, O_2, CO, NO で Trp 132 や一部の Tyr の環境に微妙に異なる構造変化が起っていることが明らかになった[8].

5.2. Tyr 及び Trp の UVRR バンドのリガンド結合効果

Tyr 133 或いは Tyr70 を部位特異的アミノ酸置換した変異体を作り, その O_2 結合体とリガンド無しの差 UVRR スペクトルを得たところ, Trp のバンドは野生型の図 8(b) とほとんど変わらなかったのに対し, Tyr のマイナスピークは Tyr133 変異体ではかなり残るが, Tyr 70 変異体では消えてしまった[8]. この事は, O_2 結合による Tyr70 の周りの環境変化が野生型で強く出ていた事を意味する. またこれらの変異体に対して, CO 結合による変化を調べたところ, Tyr133, Tyr70 両変異体とも図 8(c) と同じようにマイナスピークを与えたが, その強度は野生型より弱くなっていた. つまり野生型の差スペクトルには Tyr133 と Tyr70 寄与があったことになる.

Thr95 が O_2 と水素結合を作る可能性については上に述べた. これとは別に, ヘム置換基の一つの 6 番プロピオン酸基と His86 とが O_2 結合時のみ水素結合を作るという報告があった[17]ので, それらの水素結合ができないようにした変異体を調べた. 図 9 にそれらの UVRR スペクトルを示す. 変異体の絶対スペクトル (a と b) は一見野生型と変わらないが, O_2 結合型と非結合型の差スペクトルを計算してみると, Thr95 変異体 (c) のマイナスピークは野生型 (図 8b) に比べて W18, W17, W16,

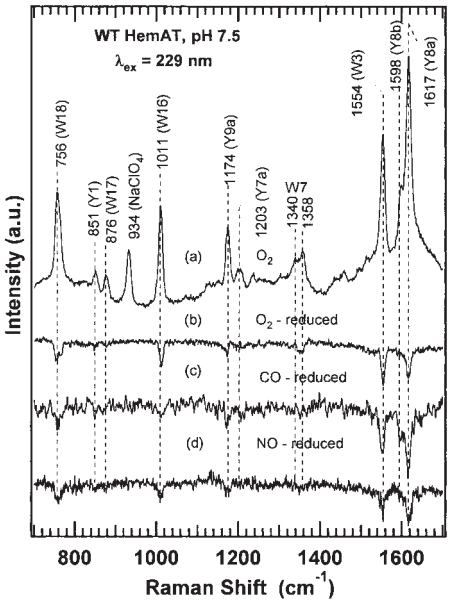


Fig. 8. The 229-nm excited UVRR spectra of full-length WT HemAT-*Bs*. Shown are the raw spectrum for the O_2-bound form of WT (a) and the following difference spectra for WT: (b) O_2-bound -reduced, (c) CO-bound -reduced, and, (d) NO-bound -reduced. (from ref. 8)

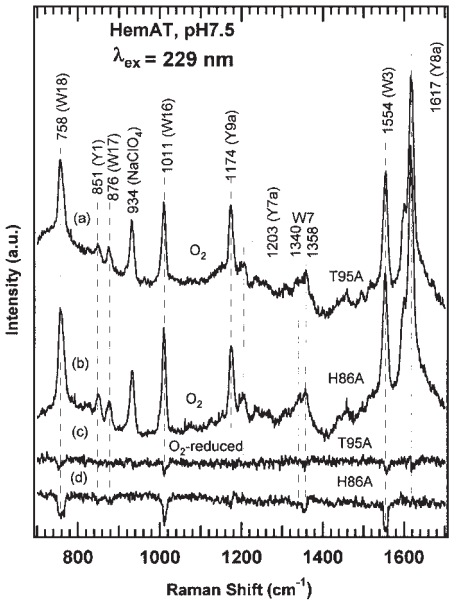


Fig. 9. The 229-nm excited UVRR spectra of HemAT-*Bs* mutants. Shown are the raw spectra for the O_2-bound form of T95A (a) and H86A (b), and the difference spectra O_2-bound -reduced for T95 A (c), and H86 A (d) full-length HemAT-*Bs* proteins. (from ref. 8)

W7, W3, Y8a バンド等が非常に弱くなっている. 可視光共鳴ラマンの項で述べたように, Thr95 変異体は$\nu_{Fe\text{-}OO}$を 572 cm^{-1} にもつ open 型 1 種類になるために弱くなったと思われる. 換言すると野生型では closed 型の Trp 132 が酸素結合により大きく環境を変えたため強いマイナスピークを与えたが, Thr95 の無い変異体では水素結合ができないため Trp132 の差ピークが弱くなったと解釈できる. したがって, Thr95 と O_2 との水素結合が Trp132, Tyr 133, Tyr 70 の周りの構造と密に関係している事が明らかになり, O_2 結合の情報がその水素結合を通して図 1(B) の紐に伝達されている可能性を示唆した. 一方 His 86 変異体 (図 9d) は野生型とほとんど同じ差スペクトルを与えた. しかし, Y8a の差ピークが無くなり, Y9a は弱い微分型で出た. これは Y9a が O_2 の結合で高振動数側にシフトした事を示し, フェノール OH の水素結合の変化によると思われる. この変異体では 566 cm^{-1} のバンドのみが消えた[17]ので, open 型 (572 cm^{-1}) と closed 型 (554 cm^{-1}) が共存している. すなわち, His86 とプロピオン酸基との水素結合は Tyr70 と Tyr133 の周りの構造を変えた.

6. 結　　論

O_2 センサー蛋白 HemAT-*Bs* のリガンド結合によるヘムの構造変化を可視光励起の共鳴ラマンで, 蛋白の構造変化を紫外光励起の共鳴ラマンで観測できた. O_2 結合に際して Tyr70, Trp132, Tyr133 が変化し, O_2 特異性は, His86 とプロピオン酸基, 及び Thr95 と O_2 との水素結合から生まれる. O_2 結合体には 2 種のコンフォーマーがある事がわかった.

感謝　HemAT-*Bs* 蛋白試料の準備にご助力をいただいた岡崎統合バイオサイエンスセンターの青野教授, ラマン測定を手伝って下さった太田雄大博士, S. F. El-Mashtoly 博士に感謝します.

参 考 文 献

1) M. K. Chan, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **5** (2001) 216–222.
2) S. Hou, R. W. Larsen, D. Boudko, C. W. Riley, E. Karatan, M. Zimmer, G. W. Ordal, and M. Alam, *Nature*, **403** (2000) 540–544.
3) T. G. Spiro, T. G., Ed. *Biological Applications of Raman Spectroscopy*; Wiley: New York; **Vol. III** (1988).
4) T. Kitagawa, *In Biological Applications of Raman Spectroscopy*; Spiro, T. G. Ed.; Wiley-Interscience: New York, **Vol. 3** (1988) pp 97–130.
5) S. Aono, H. Nakajima, T. Ohta, T. Kitagawa, *Methods Enzymol.*, **381** (2004) 618–628.
6) T. Ohta, H. Yoshimura, S. Yoshioka, S. Aono, and T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 15000–15001.

7) T. Ohta and T. Kitgawa, Inorg. Chem., **44** (2005) 758–769.
8) S. F. El-Mashtoly, Y. Gu, H. Yoshimura, S. Yoshioka, S. Aono, and T. Kitagawa, J. Biol. Chem., **283** (2008) 6942–6949.
9) H. Hori and T. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., **102**, (1980) 3608–3613.
10) G. N. Jr. Phillips, M. L. Teodoro, T. Li, B. Smith, J. S. Olson, *J. Phys. Chem*., **B 103** (1999) 8817–8829.
11) G. S. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers *Biochemistry*, **36** (1997) 4178–4187.
12) W. Zhang, and G. N. Phillips, Jr. *Structure* **11** (2003) 1097–1110.
13) T. Kitagawa, M. R. Ondrias, D. L. Rousseau, M. Ikeda-Saito, and T. Yonetani, *Nature*, **298** (1982) 869–871.
14) M. Aki, T. Ogura, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, and T. Kitagawa *J. Phys. Chem*., **B 104** (2000) 10765–10774.
15) I. Harada and H. Takeuchi, In Spectroscopy of Biological Systems, Advances in Spectroscopy, R. J. H. Clark and R. E. Hester, Eds., John W. Wiley & Sons: Chichester, U. K. (1986) 113–175.
16) T. Miura, H. Takeuchi, and I. Harada, *J. Raman Spectrosc*., **20** (1989) 667–671.
17) H. Yoshimura, S. Yoshioka, K. Kobayashi, T. Ohta, T. Uchida, M. Kubo, T. Kitagawa, and S. Aono, Biochemistry, **45** (2006) 8301–8307.

希土類—Fe系ラーベス相混晶系のモルフォトピック相境界における超磁歪

松　井　正　顯*

Super Magnetostriction on a Morphotropic Phase Boundary for Rare Earth-Iron Laves Phase Mixed Alloys

Masaaki MATSUI

Super magnetostriction on a morphotropic phase boundary (MPB) for polycrystalline rare earth-iron Laves phase mixed alloys with the giant magnetostriction, has been investigated. For $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys, MPB points were observed above room temperature by the measurement of the residual magnetization as a function of temperature. And the magnetic softening on MPB was confirmed by the magnetization curves and the magnetostrictive susceptibility in the low magnetic field. It was found that the superior super magnetostrictive characteristics near MPB was realized by a little addition of Ho to Terfenol-D like w＝0.04 in an equation of $Tb_{0.3-w}Dy_{0.7}Ho_wFe_2$. It was revealed in $(Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe_2)_{1-x}$ $(Tb_{0.12}Ho_{0.88}Fe_2)_x$ alloys along a MPB line (or K＝0 line) in the pseudo ternary $(Tb, Dy, Ho)Fe_2$ system that the softening of magnetization process was not necessarily accompanied by the super magnetostriction phenomenon specially for a polycrystal. The magnetostrictive susceptibility depends on the magnitude of the polycrystalline magnetostriction $\lambda = (\lambda_{//} - \lambda_{\perp})\ \lambda$ which consists of $\lambda_{111}(>0)$ and $\lambda_{100}(<0)$ components. The increase of λ on MPB is weakened by the decrease of contribution of λ_{111} component, which diverges on MPB, for the Ho side and then the magnetostrictive susceptibility behaves unlike the permeability in the low field region. The magnetostriction was proportional to the square of magnetization and a constant of proportionality was decreased with increasing the composition x. The decrease was also explained by the increase of a λ_{100} contribution to λ.

1. は　じ　め　に

強磁性体の原子磁気モーメントが整列すると，原子間距離や原子容が変化して巨視的に歪む現象を「磁気歪み」または単に「磁歪」と呼ぶ．磁歪には体積が変化する体積磁歪と体積変化のない線磁歪がある．体積磁歪は磁化の発生に伴う歪みで，大きな体積磁歪を示す合金としてインバー合金[1]が知られている．体積磁歪は等方的であるのに対して，線磁歪は異方的であり，原子整列方向と磁気モーメントの方向の角度によって歪みの符号と量が異なる．したがって，巻き線コイルの磁場でも磁気モーメントの方向を変えると歪み量を変化させることができる．逆に，異方的歪みを与えると，磁気モーメントが整列し磁化が変化するという逆磁歪現象もあるので，そういった電気ネルギーと機械エネルギーを可逆的に変換できる機能を利用すれば，工業的応用分野は非常に広い．これまでに超音波発振機，トルクセンサー，各種アクチュエーター，燃料噴射ノズル，カメラ，溶接機などへの応用がなされているが，自動車工学，ロボット工学，ロケット工学を始めとする広範囲なメカトロニクス分野において，さらなる精密歪み制御の可能な高性能磁歪材料が求められている．

さて，NiやFe合金の線磁歪が10 ppm～100 ppm程度[2)~4)]であるのに対して，希土類合金は線磁歪の大きい物質として知られている．1972年にClark and Belson[5]が希土類ラーベス相の$TbFe_2$が室温で0.12％ (1200 ppm) 以上の磁歪をもつことを報告した．このような大きな線磁歪は巨大磁歪と呼ばれ，これまでに希土類—Fe系ラーベス相合金で多くの研究[5)~21)]が行われた．特に

2008年2月27日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

1 kOe 程度の低い磁場で大きな線磁歪を発生する材料は超磁歪材料と呼ばれ, その開発が強く期待されている. しかし, これまでに実用化された超磁歪材料は 1974 年に発見され[10], 1977 年に実用化された[12]ターフェノール-D という合金のみである. Fig. 1 に $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 系の磁気状態図[7]を示す. $TbFe_2$ と $DyFe_2$ はいずれも巨大磁歪材料であるが, 磁気異方性が大きくて巨大磁歪を得るためには強い磁場を必要とする[5]. そこで, Clark ら[10][12]は, $TbFe_2$ の結晶磁気異方性定数が $K_1 < 0$ (磁化容易軸は [111]) で, $DyFe_2$ が $K_1 > 0$ (容易軸は [100]) であることに着目してその混晶合金を作り, 室温で $K_1 = 0$ となる組成を探索し $x \approx 0.70$ で超磁歪を発見した. Clark のように $K_1 = 0$ となる異方性補償組成を探索することは, 昔からソフト磁性材料の開発指針でもあった. ここで, Fig. 1 の矢印で示す境界は Azmony ら[7]によって報告された $K_1 = 0$ の線であり, ターフェノール-D は室温でこの線上にある.

一方, 相変態の観点から Fig. 1 を見ると X＝0.6〜0.7 の間では, 高温から温度の下降に伴って常磁性→強磁性 [111]easy→強磁性 [100]easy の変態が順に起こる. 磁気モーメントの方向を考慮した結晶対称性を考えれば, この変態は Cubic (常磁性)→Trigonal (強磁性 [111] easy)→Tetragonal (強磁性 [100] easy) の逐次相変態が起こることになる. この Trigonal—Tetragonal の境界がモルフォトロピック相境界 (Morphotropic phase boundary (MPB)) と称せられている. Ishibashi らはペロブスカイト型強誘電体の混晶系を中心に MPB 近傍の相安定性を論じ[22][23], MPB では自由エネルギー面が等方的になり, 誘電率, 磁化率, 弾性コンプライアンス定数などが発散すると指摘している[24)〜27]. また希土類ラーベス相強磁性体についても, Fig. 1 の K＝0 の線は磁性体の MPB であると指摘してい[27]. さらに, 彼らは強誘電体のヒステレシス曲線やドメイン構造に関する詳細な計算も行っている[28)〜30]. 実用面からは, MPB の温度変化が小さいほど, 材料の環境変化に対する性能劣化が小さくなるので, 室温付近で MPB が組成軸に垂直な系を探索する必要がある. このようにモルフォトロピック相境界理論は強誘電体や強磁性体のソフト化に深くかかわる重要な理論であり, 実験的な検証を含めて, その詳細な解明が期待されている.

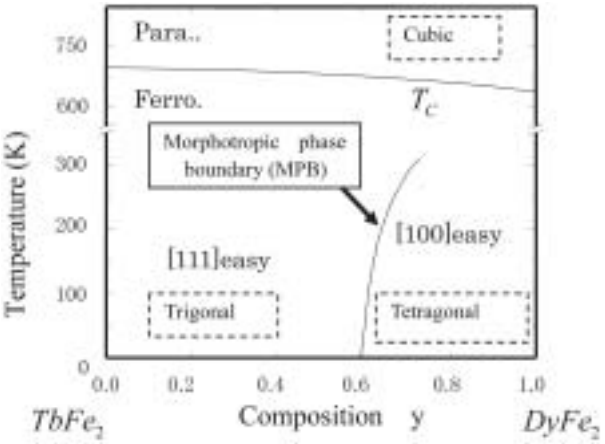


Fig. 1. Magnetic phase diagram for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys[7]. Crystal symmetries shown in the figure are referred to the direction of magnetic moment (easy axis).

本研究は, 希土類強磁性ラーベス相混晶系の MPB における磁性と磁歪の詳細を解明し, そのソフト磁性化機構ならびに超磁歪発現機構と MPB 理論の関係を明らかにすることを目的としている.

2. モルフォトロピック相境界理論の展開

2.1. 相境界近傍の多結晶磁化率

磁性体の磁気弾性効果を含めた自由エネルギー f は, ランダウの相変態論に基づくと, 次式で近似的に表すことができる[22]

$$\begin{aligned} f = f_0 &+ \frac{\alpha}{2}(m_1^2+m_2^2+m_3^2) + \frac{\beta_1'}{4}(m_1^4+m_2^4+m_3^4) \\ &+ \frac{\beta_2'}{2}(m_1^2m_2^2+m_2^2m_3^2+m_3^2m_1^2) + \frac{\gamma_1}{6}(m_1^6+m_2^6+m_3^6) \\ &+ \frac{\gamma_2}{2}\{m_1^4(m_2^2+m_3^2)+m_2^4(m_3^2+m_1^2)+m_3^4(m_1^2+m_2^2)\} \\ &+ \frac{\gamma_3}{2}m_1^2m_2^2m_3^2 + \frac{C_{11}}{2}(u_1^2+u_2^2+u_3^2) \\ &+ C_{12}(u_1u_2+u_2u_3+u_3u_1) + \frac{C_{44}}{2}(u_4^2+u_5^2+u_6^2) \\ &+ Q_{11}(u_1m_1^2+u_2m_2^2+u_3m_3^2) \\ &+ Q_{12}\{u_1(m_2^2+m_3^2)+u_2(m_3^2+m_1^2)+u_3(m_1^2+m_2^2)\} \\ &+ Q_{44}(u_4m_2m_3+u_5m_3m_1+u_6m_1m_2) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで, m_1, m_2, m_3, は磁気モーメントの x, y, z, 成分, u_1, u_2, u_3, は歪み成分, $\alpha, \beta_1', \beta_2'$, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, は定数, C_{11}, C_{12}, C_{44} は弾性スティッフネス定数, Q_{11}, Q_{12}, Q_{44} は磁気弾性定数である. (1) 式では歪みの高次の項は省略した. そして,

$$\frac{\partial f}{\partial u_i} = 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial u_i^2} > 0 \quad (2)$$

を満足するように平衡歪みを求めることによって, (1) 式を書き直すと,

$$\begin{aligned} f = f_0 &+ \frac{\alpha}{2}(m_1^2+m_2^2+m_3^2) + \frac{\beta_1}{4}(m_1^4+m_2^4+m_3^4) \\ &+ \frac{\beta_2}{2}(m_1^2m_2^2+m_2^2m_3^2+m_3^2m_1^2) + \frac{\gamma_1}{6}(m_1^6+m_2^6+m_3^6) \\ &+ \frac{\gamma_2}{2}\{m_1^4(m_2^2+m_3^2)+m_2^4(m_3^2+m_1^2)+m_3^4(m_1^2+m_2^2)\} \\ &+ \frac{\gamma_3}{2}m_1^2m_2^2m_3^2 \end{aligned} \quad (3)$$

になる. ただし,

$$\beta_1=\beta_1'-\frac{2}{D}[C_{11}(Q_{11}^2+2Q_{12}^2)+C_{12}(Q_{11}^2-4Q_{11}Q_{12})]$$

$$\beta_2=\beta_2'-\frac{2}{D}[C_{11}(2Q_{11}Q_{12}+Q_{12}^2)-C_{12}(Q_{11}^2+2Q_{12}^2)]$$

$$-\frac{Q_{44}^2}{C_{44}}$$

$$D=(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12}) \tag{4}$$

である. 外部磁場 H_i が存在するときの自由エネルギー f' は,

$$f'=f-H_1m_1-H_2m_2-H_3m_3 \tag{5}$$

である. 一般に磁気感受率 (磁化率) χ_{ij} は,

$$\frac{1}{\chi_{ij}}=\frac{\partial H_i}{\partial m}=\frac{\partial^2 f}{\partial m_j\partial m_i} \tag{6}$$

で表される.

ここで, 磁化容易軸が [001] 方向の場合に, $H_i=0$ ならば磁気モーメントの方向は [001] であるので, 結晶対称性は tetragonal である. そこで, $m_1=m_2=0$, $m_3=m$ として tetragonal の磁化率 χ^T を計算すると,

$$\chi_{33}^T=\frac{1}{-2\alpha+2\gamma_1m^4} \tag{7}$$

$$\chi_{11}^T=\chi_{22}^T=\frac{\beta_1}{\alpha(\beta_1-\beta_2)+(\beta_1\gamma_2-\beta_2\gamma_1)m^4} \tag{8}$$

となる. ここで,

$$\beta_1=\beta_2,\ \gamma_1=\gamma_2=\frac{\gamma_3}{2} \tag{9}$$

であれば (3) 式が

$$f=f_0+\frac{\alpha}{2}(m_1^2+m_2^2+m_3^2)+\frac{\beta_1}{4}(m_1^2+m_2^2+m_3^2)^2$$

$$+\frac{\gamma_1}{6}(m_1^2+m_2^2+m_3^2)^3 \tag{10}$$

と変形でき, m_1, m_2, m_3 を主軸とする空間において, 半径 $\sqrt{m_1^2+m_2^2+m_3^2}$ の球面上では自由エネルギーが一定になることが分かる. その球面の接線方向に (磁場などの) 外乱が加えられてもエネルギーに変化はないので, その方向の感受率が無限大になる[24)25)]. (9) 式が成立するとき, (8) 式は磁気モーメントに垂直方向の磁化率 χ_{11}^T, χ_{22}^T が発散することを示している. ここで, 6 次項を含めない場合 ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ を含めない場合) は, tetragonal 相では (8) 式から, $\chi_{11}^T, \chi_{22}^T>0$ なので, $\alpha=\alpha(T-T_C)<0$ 温度において $\beta_2>\beta_1>0$ である.

次に, 磁化容易軸が [111] の場合は, 結晶対称性は trigonal であるので, $m_1=m_2=m_3=m$ と仮定して, [111] 方向を主軸 3 とし, 1, 2 を 3 に直角な主軸とする座標軸に変換すると, trigonal の磁化率 χ^R は,

$$\chi_{33}^R=\frac{1}{-2\alpha+2(\gamma_1+6\gamma_2+\gamma_3)m^4} \tag{11}$$

$$\chi_{22}^R=\chi_{11}^R=$$

$$\frac{\beta_1+2\beta_2}{-\alpha(\beta_1-\beta_2)+\{2\beta_1(\gamma_1-6\gamma_2-2\gamma_3)+2\beta_2(5\gamma_1+6\gamma_2-\gamma_3)\}m^4} \tag{12}$$

となる. ここでも, (9) 式が成立すれば (12) 式の分母が 0 となり χ_{11}^R と χ_{22}^R は発散する. ここで 6 次項を含めない場合は, (3) 式から, $\alpha<0$ として, trigonal 相では $\beta_1+2\beta_2>0, \beta_1>\beta_2$ である.

以上から, tetragonal 相と trigonal 相の相境界では $\beta_1=\beta_2$ となることが分かる. この境界がモルフォトロピック相境界 (MPB) である. MPB では磁化率が大きくなるので, この相境界を軟 (ソフト) 磁性材料探索の基準にすることができる. 6 次項を含めるときは, (9) 式が成立する必要がある. Fig. 1 の磁気状態図では相境界が組成変化しているが, これは, β_1, β_2 の組成変化が原因である.

さて, ここまでは単結晶で単磁区構造になっているときに, 磁気モーメントに垂直の横方向の磁化率が発散することを示したが, 次に多結晶の場合を考えると, その磁化率は平均値 $\bar{\chi}$ として次式で表される.

$$\bar{\chi}=\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\chi_{33}\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$+\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\chi_{11}\sin^3\theta d\theta d\varphi=\frac{1}{3}\chi_{33}+\frac{2}{3}\chi_{11} \tag{13}$$

ここで, $\chi_{11}=\chi_{22}$ とした. (8), (12), (13) 式から, 多結晶の $\bar{\chi}$ も MPB で大きくなることがわかる.

2.2. 相境界近傍の磁歪

一般に定磁場下の弾性スティッフネス定数は,

$$C_{ij}^h=\frac{d}{du_i}\frac{\partial f}{\partial u_j} \tag{14}$$

で表される. ここで, tetragonal では $m_1=m_2=0$, $m_3=m$ として, C_{ij}^T は,

$$C_{11}^T=C_{22}^T=C_{11}-\frac{2Q_{12}^2}{\beta_1'+2\gamma_1m^2}$$

$$C_{33}^T=C_{11}-\frac{2Q_{11}^2}{\beta_1'+2\gamma_2m^2}$$

$$C_{12}^T=C_{12}-\frac{2Q_{12}^2}{\beta_1'+2\gamma_2m^2}$$

$$C_{13}^T=C_{23}^T=C_{12}-\frac{2Q_{11}Q_{12}}{\beta_1'+2\gamma_2m^2}$$

$$C_{44}^T=C_{55}^T=C_{44}+\frac{Q_{44}^2}{\beta_1-\beta_2-\frac{Q_{44}^2}{C_{44}}+(\gamma_1-\gamma_2)m^2}$$

$$C_{66}^T=C_{44} \tag{15}$$

と書かれる[26)27)]. ここでも (9) 式が成立すれば $C_{44}^T=0$ と

なることがわかる. すなわち, MPB では $C_{44}^{T}=0$ が関わる歪みが大きくなるのである. これに対して, trigonal の弾性スティッフネス定数 C_{ij}^{R} の一部は,

$$C_{44}^{R}=C_{55}^{R}=\frac{C_{11}-C_{12}+C_{44}}{3}-\frac{(2Q_{11}-2Q_{12}+Q_{44})^2}{6B'}$$
$$C_{66}^{R}=\frac{C_{11}-C_{12}+4C_{44}}{6}-\frac{(Q_{11}-Q_{12}-Q_{44})^2}{3B'}$$
$$C_{56}^{R}=\frac{C_{11}-C_{12}-2C_{44}}{3\sqrt{2}}-\frac{(2Q_{11}-2Q_{12}+Q_{44})(Q_{11}-Q_{12}-Q_{44})}{3\sqrt{2}B'} \quad (16)$$

で表される[26)27)]. ただし,

$$B'=\beta_1'-\beta_2'+\frac{3Q_{44}^2}{2C_{44}}+(2\gamma_1-\gamma_3)m^2 \quad (17)$$

である. trigonal 相では (9) 式が成立する場合には,

$$C_{44}^{R}C_{66}^{R}-C_{56}^{R2}=0 \quad (18)$$

が成り立つ[26)27)].

次に, 磁歪定数 λ_{100}, λ_{111} を求めることにする. (1) 式において, エネルギーが極小となる平衡歪み成分は, 磁気モーメント (スピン) を m として, その方向余弦を (h_1, h_2, h_3) とすると,

$$u_1=\frac{m^2}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})}\times[\{2C_{12}Q_{12}-(C_{11}+C_{12})Q_{11}\}h_1^2+(C_{12}Q_{11}-C_{11}Q_{12})(h_2^2+h_3^2)]$$
$$u_2=\frac{m^2}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})}\times[\{2C_{12}Q_{12}-(C_{11}+C_{12})Q_{11}\}h_2^2+(C_{12}Q_{11}-C_{11}Q_{12})(h_3^2+h_1^2)]$$
$$u_3=\frac{m^2}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})}\times[\{2C_{12}Q_{12}-(C_{11}+C_{12})Q_{11}\}h_3^2+(C_{12}Q_{11}-C_{11}Q_{12})(h_1^2+h_2^2)]$$
$$u_4=-\frac{Q_{44}m^2}{C_{44}}h_2h_3,\quad u_5=-\frac{Q_{44}m^2}{C_{44}}h_3h_1,$$
$$u_6=-\frac{Q_{44}m^2}{C_{44}}h_1h_2, \quad (19)$$

で表される. ここで, (k_1, k_2, k_3) 方向の歪みは,

$$\frac{\Delta l}{l}=\sum_{i\geq j}u_{ij}k_ik_j=u_{11}k_1^2+u_{22}k_2^2+u_{33}k_3^2+u_{12}k_1k_2+u_{23}k_2k_3+u_{31}k_3k_1=u_1k_1^2+u_2k_2^2+u_3k_3^2+u_4k_2k_3+u_5k_3k_1+u_6k_1k_2 \quad (20)$$

で表されるので, (19) 式を代入して,

$$\frac{\Delta l}{l}=A(h_1^2k_1^2+h_2^2k_2^2+h_3^2k_3^2)+B-\frac{Q_{44}m^2}{C_{44}}(h_1h_2k_1k_2+h_2h_3k_2k_3+h_3h_1k_3k_1) \quad (21)$$

が得られる. ただし,

$$A=\frac{(Q_{12}-Q_{11})m^2}{(C_{11}-C_{12})} \quad (22)$$

$$B=\frac{(C_{12}Q_{11}-C_{11}Q_{12})m^2}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})} \quad (23)$$

である. ここで, 強磁性体の消磁状態の歪みを 0 とする. すなわち, 消磁状態では磁区が均一に分布しているので, (21) 式の全磁区の平均値をとって,

$$\frac{\Delta l}{l}=\frac{1}{3}A+B=0 \quad (24)$$

とおく. したがって, 磁場がかかって単磁区になったときの歪みは,

$$\frac{\Delta l}{l}=A\left(h_1^2k_1^2+h_2^2k_2^2+h_3^2k_3^2-\frac{1}{3}\right)-\frac{Q_{44}m^2}{C_{44}}(h_1h_2k_1k_2+h_2h_3k_2k_3+h_3h_1k_3k_1) \quad (25)$$

と表される. さらに, $(h_1, h_2, h_3)=(1, 0, 0)$ 方向に磁化して, $(k_1, k_2, k_3)=(1, 0, 0)$ 方向に測定される歪みを λ_{100} とすると,

$$\lambda_{100}=\frac{2}{3}A=\frac{2(Q_{12}-Q_{11})m^2}{3(C_{11}-C_{12})} \quad (26)$$

である. また, $(h_1, h_2, h_3)=\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ 方向に磁化して, $(k_1, k_2, k_3)=\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ 方向に測定される歪みを λ_{111} とすると,

$$\lambda_{111}=-\frac{Q_{44}}{3C_{44}}m^2 \quad (27)$$

となる. (26), (27) 式から, (25) 式は,

$$\frac{\Delta l}{l}=\frac{3}{2}\lambda_{100}\left(h_1^2k_1^2+h_2^2k_2^2+h_3^2k_3^2-\frac{1}{3}\right)+3\lambda_{111}(h_1h_2k_1k_2+h_2h_3k_2k_3+h_3h_1k_3k_1) \quad (28)$$

と整理される.

さて, ここで, (15) 式の C_{44}^{T} を,

$$C_{44}=\frac{C_{44}^{T}}{2}+\sqrt{\frac{C_{44}^{T2}}{4}-\frac{C_{44}^{T}Q_{44}^2}{E}}$$
$$E=\beta_1-\beta_2+(\gamma_1-\gamma_2)m^2 \quad (29)$$

と書き直してみると, MPB 近傍では (9) 式より E→+0 なので, (29) 式から C_{44} が小さくなることが分かる. すなわち, (27) 式から相境界では λ_{111} が大きくなるのである.

次に, 本研究で使用する多結晶の飽和磁歪 λ_S を見積もることにする. 飽和磁歪は磁化と同方向の歪みであるので, (28) 式で $h_i=k_i$ として,

$$\frac{\Delta l}{l}=\lambda_{100}+3(\lambda_{111}-\lambda_{100})(h_1^2h_2^2+h_2^2h_3^2+h_3^2h_1^2) \quad (30)$$

のように変形する. 次に均一結晶粒分布を仮定して平均をとると,

$$\lambda_S = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \qquad (31)$$

が得られる. MPB では λ_{111} が大きくなるので多結晶の λ_S も大きくなる. したがって, 多結晶の磁歪測定でも MPB を判定することができる.

なお, 本研究では磁歪をストレインゲージを使用したブリッジ回路で測定したが, 測定値にはゲージ線 (Ni-Cr 線) や銅配線の磁気抵抗効果の影響で測定値には磁場依存性ノイズが含まれる. 特に高磁場では測定誤差が大きくなる. そういったノイズを消去して正確な λ_S を評価するために, 次式の λ で整理した.

$$\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp} = \frac{3}{2}\lambda_S \qquad (32)$$

ここで, $\lambda_{//}$ と $\lambda_{\perp}$ はそれぞれ磁場に平行方向と垂直方向の歪みである. このように λ はノイズを含まず, λ_S に比例した量となる.

3. 試料作製法および測定方法

Fig. 2 は Atzmony ら[7] によって報告された

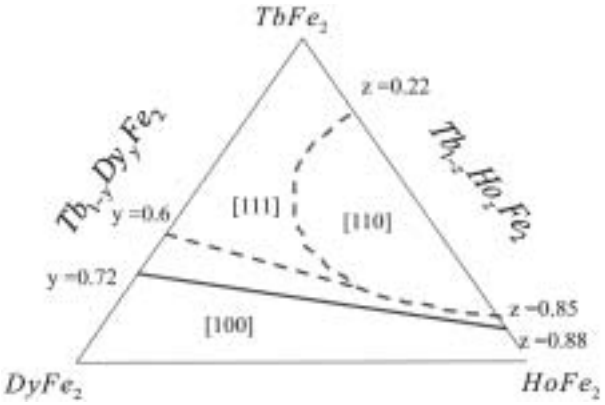


Fig. 2. Phase diagram of pseudo ternary alloys. Dashed lines show the phase boundaries of [111], [100] and [110] easy axis regions at 4.2 K. A full line shows the phase boundary between [111] and [100] regions at room temperature.

$Tb_{1-y}Dy_y$ - Fe_2 と $Tb_{1-z}Ho_zFe_2$ の擬 2 元系状態図から想定した擬 3 元系状態図である. 実線と破線はそれぞれ室温と 4.2 K の相境界である. 擬 2 元系の $Tb_{1-z}Ho_zFe_2$ は低温で [110] 容易軸領域が存在するが, 室温では存在しない. 結晶構造は全組成でラーベス相型立方晶であり全率固溶であるので, 擬 2 元系から想定したとはいえ, 破線の [110] 領域以外は概ね正しいと考えられる.

本研究ではターフェノール-D の組成 ($Tb_{0.30}Dy_{0.70}Fe_2$) 付近の $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ と $Tb_{0.3-w}Dy_{0.7}Ho_wFe_2$ (w=0〜0.12) を作製した. 次に, Fig. 2 の実線で示される擬 3 元系の室温の [111]-[100] 相境界に沿って $(Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe_2)_{1-x}$ $(Tb_{0.12}Ho_{0.88}Fe_2)_x$ (x=0〜1.0) を作製した. すべて多結晶である.

試料は, 99.9%の各元素を秤量後, プラズマジェット溶解炉によってアルゴンガス雰囲気中で溶解した. 次に 800℃で 24 時間の均一化焼鈍を行った. X 線回折により試料はすべてラーベス相単相であることを確認した. 組成分析によって所定の濃度からのずれは比較的小さいことがわかったので, 本論文では試料組成として仕込み組成を用いている. 一部の試料は同じ方法で名古屋大学で作製された.

組成分析は豊田中央研究所で行われた. 試料溶解, 熱処理, X 線回折は豊田中央研究所の装置を使用したが, 磁化測定と高磁場磁歪測定は, それぞれ VSM とストレインゲージ法で行い名古屋大学の装置を使用した. 交流透磁率測定は直流磁場用のソレノイドコイル (最高磁場 700 Oe) を使用し, 励起コイルの交流実効磁場≒1 Oe で行った. 周波数は 80 Hz で, ロックインアンプを使用した. 低磁場磁歪測定はソレノイドコイル中でストレインゲージ法によって測定した.

4. $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系の磁性と磁歪

まず, 従来のターフェノール-D の組成付近の Tb_{1-y} - Dy_yFe_2 系を調べた. 作製した試料は y=0.60〜0.80 の範囲である. 各試料の飽和磁化とキュリー温度は, それぞれ σ_s =60±5 *emu/g* と T_C =(610±10)*K* の範囲内であり, いずれも多結晶の文献値[6]と一致しており, 単結晶の文献値[15]より小さい.

$Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系の磁歪 $\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp}$ は 17 kOe の高磁場でほぼ飽和し, λ の最大値は y=0.65 で 1500 ppm に達した. この値は, Clark の報告値[10] (y=0.7 の多結晶の λ=1200 ppm) を越える大きさであった. 一方, 低磁場

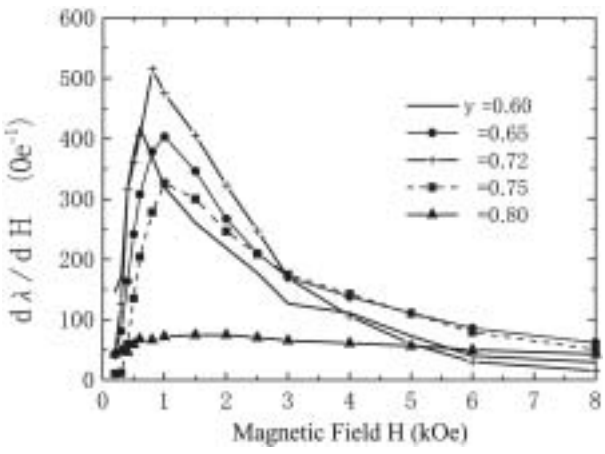


Fig. 3. Derivative of magnetostriction $\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp}$. (see eq. (32) differentiated by the magnetic field, as a function of H for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys. the striction λ was measured at room temperature.

における磁歪の立ち上がり (dλ/dH, 以下磁歪感受率という) の磁場依存性を Fig. 3 に示す. 磁歪感受率は磁場の増加とともに急激に増大し, H≒1 kOe で最大値を示す. その最大値は y とともに大きくなり y＝0.72 で最高値となる. このことから, y＝0.72 の試料がこの系で最も良いソフト磁性を示し, 超磁歪であることがわかった. この組成は室温で Fig. 1 の MPB 近傍にあり, MPB における優れた超磁歪特性が確認された.

Fig. 4 に y＝0.75 と 0.80 の残留磁化の温度変化を示す. ここでは, 室温で 15 kOe をかけて磁化を飽和させて

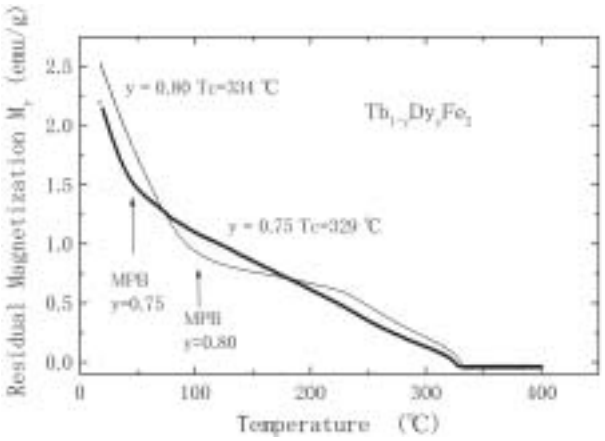


Fig. 4. Residual Magnetization (M_r) as a function of temperature for y＝0.75 and 0.80 of $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys. Arrows show the morphotropic phase boundaries (MPB).

から磁場を取り除いて, 残留した磁化を残留磁化 M_r とし, その温度変化を測定した. Fig. 4 では M_r は温度上昇とともに減少し, キュリー温度で M_r＝0 となる. ところで, Fig. 4 に示す矢印は磁化の温度勾配が変化する温度である. すなわち MPB で磁化容易軸が変化したために, 保磁力の温度勾配が変化し, その結果として M_r の変化が観測されたものと考えられる. Fig. 1 の MPB 線は室温以上は記されていないが, Fig. 4 の矢印の温度は Fig. 1 の MPB 線の延長線上にあり, それぞれの組成の MPB の温度であると考えられる. このように, 室温以上の MPB が初めて測定された. また, MPB で M_r の温度勾配が変化したということからこの合金系の [111]–[100] 相変態は 2 次の相転移に近いと考えられる. しかし, 相転移の次数を決定するには詳細な追加実験が必要である. なお, y＝0.72 の MPB は室温付近にあり, 低温から室温以上までの M_r の連続測定が難しく, M_r–T 曲線では確認できなかった. 他の組成の MPB は室温以下にあった. なお, 磁歪感受率に対して, 磁化曲線のソフト化傾向は明確ではなかった. その理由は, 測定に粉末試料を使用したために正確な反磁場補正が困難となったからである.

以上のことから, 残留磁化の温度変化によって, 多結晶でも MPB を観測できることがわかった. 今後は, 交流透磁率や示差熱分析などの測定を行いこの系の MPB を明らかにする計画である.

5. $Tb_{0.3-w}Dy_{0.7}Ho_wFe_2$ 系の磁性と磁歪

次に $DyFe_2$ と同じ [100] 方向に容易軸を持つ $HoFe_2$ 系に着目した. Atzmony ら[7]の報告によれば $Tb_{1-z}Ho_z$-Fe_2 系の状態図には, 低温で [110] 容易軸の領域が存在するが, 室温では存在しない. そこで, 本研究では前節に述べたターフェノール-D 系の $Tb_{1-y}D_yFe_2$ に少量の Ho を添加した. $Tb_{0.3-w}Dy_{0.7}Ho_wFe_2$ 系を作製し, MPB 近傍の磁歪がどのように変化するかを調べた.

まず, 代表的な磁化曲線を Fig. 5 に示す. Fig. 5 で

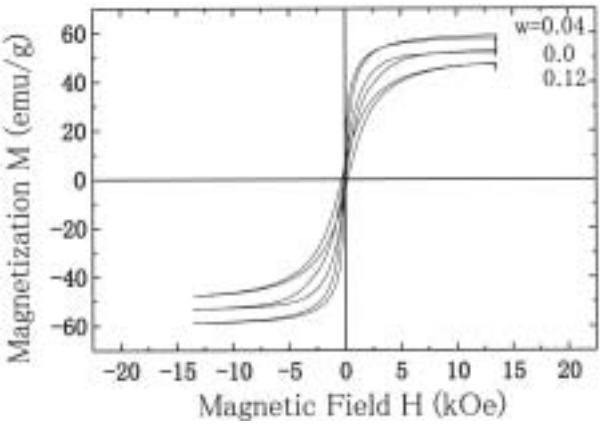


Fig. 5. Magnetization curve at room temperature as a function of magnetic field for $Tb_{0.3-w}Dy_{0.7}Ho_wFe_2$ alloys.

w＝0 はターフェノール-D の組成であるが, w＝0.04 の方がソフト磁性になっており飽和磁化も大きいことが分かる. 次に Fig. 6 に磁歪の測定結果を示す. 低磁場の磁歪の立ち上がりは w＝0～0.08 の範囲では大きな変化はなく, w＞0.08 で緩やかになっている. 17 kOe における

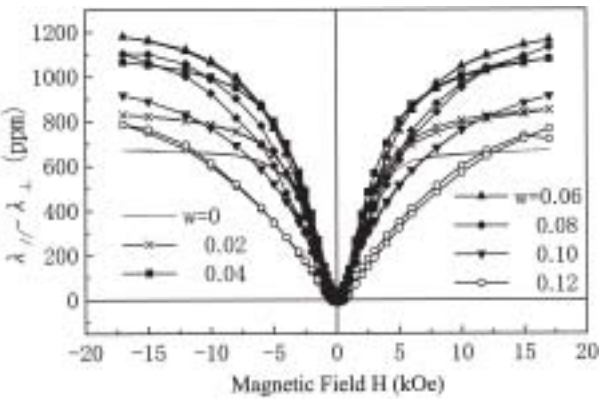


Fig. 6. Magnetostriction, $\lambda=\lambda_{//}-\lambda_{\perp}$, at room temperature as a function of magnetic field for $Tb_{0.3-w}$-$Dy_{0.7}Ho_wFe_2$ alloys.

磁歪 $\lambda_{H=17kOe}$ を Fig. 7 に示す. $\lambda_{H=17kOe}$ は w の増加とともに大きくなり, w＝0.06 で最大値 1180 ppm となり, それ以上に Ho を添加すれば減少する. そして, 磁歪感受率を Fig. 8 に示す. 磁歪感受率の最大値は w＝0.04 で最高となることが非常に明瞭にわかる. これは Fig. 5 の磁化曲線のソフト化傾向と完全に一致する.

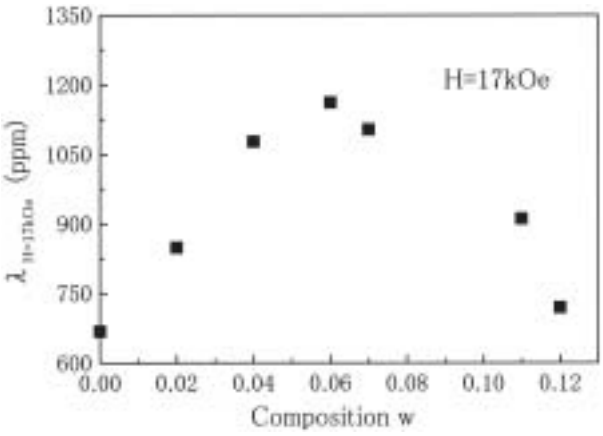


Fig. 7. Megnetiostriction, $\lambda_{H=17kOe}$, in the field of 17 kOe at room temperature as a function of composition w, for $Tb_{0.3-w}Dy_{0.7}Ho_wFe_2$ alloys.

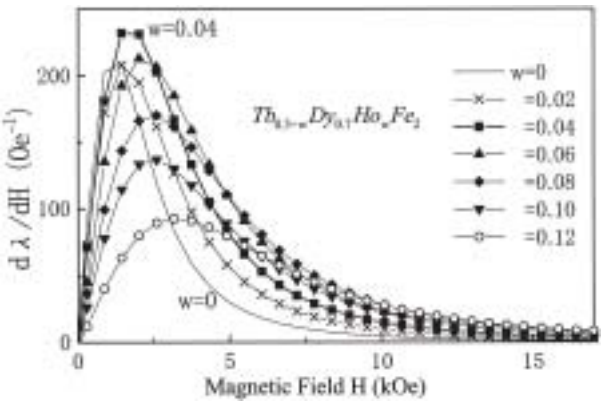


Fig. 8. Derivative of magnetostriction, λ, differentiated by magnetic field as a function of H for $Tb_{0.3-w}$-$Dy_{0.7}Ho_wFe_2$ alloys.

以上のように, 磁化曲線と磁歪感受率のソフト化が w＝0.04 で起こることがわかった. 一方飽和磁歪は w＝0.06 で最大となった. いずれも多結晶としてはターフェノール-D を越える値である. MPB 近傍でのソフト化傾向は, 理論通りであれば MPB に近づくと急激に大きくなるので, 測定時の室温にも関係してくる. Ho 添加によって超磁歪特性が改善されたが, これは MPB が測定時の室温の組成に非常に近かったためではないかとも考えられる. 今後, これらの試料の詳細な測定によって MPB における発散の度合いを調べる必要がある.

6. $(Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe_2)_{1-x}(Tb_{0.12}Ho_{0.88}Fe_2)_x$ 系の磁性と磁歪

ここまでの研究で, MPB に近いほど, 磁化率と磁歪感受率が急激に大きくなりソフト磁性化することがわかり, 理論予測と一致した. しかし, 自由エネルギーで磁化の 6 次の項が大きい場合は, MPB で (9) 式は完全には成立しないと考えられ, その場合は, 磁化率や磁歪感受率の増大は限定的となる. そこで, 希土類ラーベス相におけるソフト磁性化と MPB の詳細を明らかにする目的で, Fig. 2 の状態図中の実線 ([111]—[100] MPB 線) に沿って $(Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe_2)_{1-x}(Tb_{0.12}Ho_{0.88}Fe_2)_x$ を作製した. 組成は少し異なるが, 本研究と近い組成で,これまでに磁気異方性定数が 0 になる組成の探索[13], 応力下の磁歪[19], 磁歪の温度変化[20]などの研究が行われている.

本研究では磁性のソフト化を精密に評価するために新たに交流透磁率測定装置を作製した. 装置の励起コイルの交流磁場は約 1 Oe で, 交流透磁率の損失係数をできるだけ小さくするために励起周波数を 80 Hz とした. この周波数は, シンセイサイザー, メインアンプ, ロックインアンプの性能と透磁率の周波数依存性測定から予想される虚数部の寄与が十分小さい範囲内として決定された. なお, 試料形状から見積もられる反磁場係数は 0.02 以下であり, 測定の対象とする初透磁率領域では磁化が非常に小さいので反磁場は十分小さい. そして, 透磁率 μ と磁化率 $\tilde{\chi}$ には,

$$\mu = 1+4\pi\tilde{\chi} \qquad (33)$$

の関係がある. したがって, MPB で磁化率が大きくなれば透磁率も大きくなるのである.

まず, Fig. 9 に室温の飽和磁化 M_s の組成変化を示す. M_s は x の増加とともに概ね単調に減少していく. Fig. 9 は緩やかな波状に変化しているように見えるが, その原因が自発磁化の変化によるものか, 組成のずれによるも

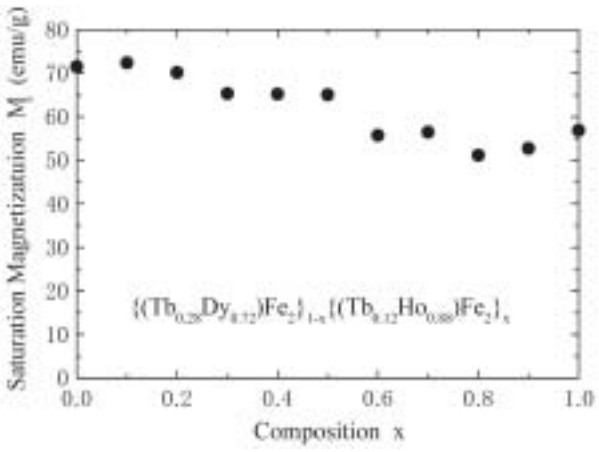


Fig. 9. Saturation magnetization, M_s, at room temperature as a function of x for $(Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe_2)_{1-x}$-$(Tb_{0.12}Ho_{0.88}Fe_2)_x$ alloys.

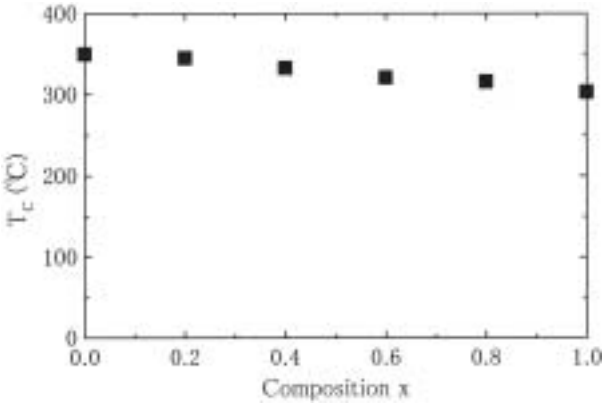


Fig. 10. Curie temperature determined by the extrapolation of temperature dependence of the square of magnetization, as a function of x.

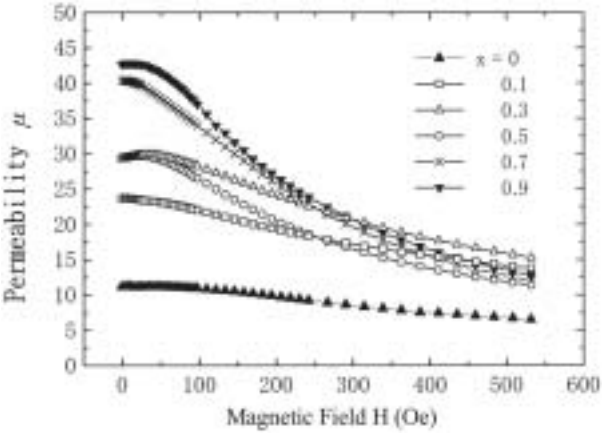


Fig. 11. Alternating current (80 Hz) permeability (μ) at room temperature as a function of direct current magnetic field, H.

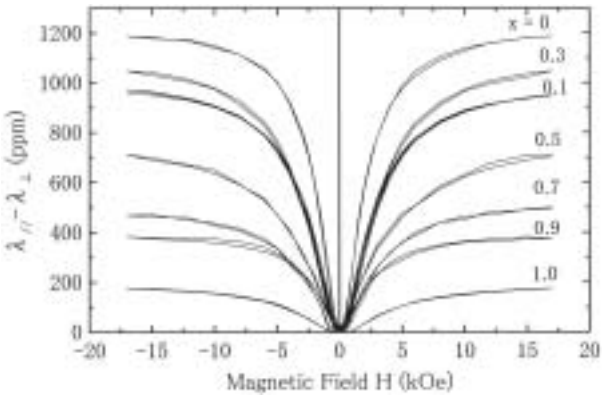


Fig. 12. Magnetostriction, $\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp}$, at room temperature as a function of magnetic field.

のか, 測定誤差なのか, 現段階では明らかではない.

Fig. 10 にキュリー温度 T_C の組成変化を示す. T_C は, x とともに単調の低くなっているのがわかる. また, 本合金系は全率固溶であり, 格子定数も Vegard 則に従って直線的に変化し, T_C も単調に変化しているので, 作製した試料は均一に混合されていると考えられる.

Fig. 11 に交流透磁率測定の結果を示す. 磁場が 0 に近い初透磁率領域でみると, 透磁率は x＝0 が最小で, x が大きくなると透磁率も大きくなり, Ho 側の方がソフト磁性を示すことが分かった.

次に, Fig. 12 に磁歪の測定結果を示す. この図の縦軸は (32) 式で示したように ($3\lambda_S/2$) に相当する. 特徴的なのは, いずれの試料も比較的低磁場で飽和磁歪に近い値に到達していることで, それらが MPB 近傍にあることを示している. また, H＝17kOe の最高磁歪は x＝0 が最大で, x の増加とともに減少する. これは, 文献値で, x＝0 の多結晶の λ_s が約 1000[10] で x＝1.0 のそれが約 300[11] であることと一致する.

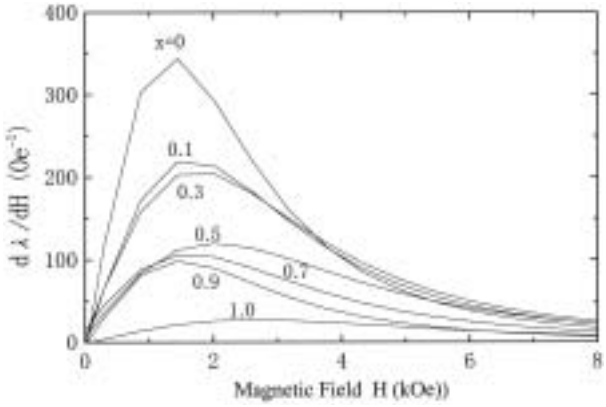


Fig. 13. Derivative of, λ, differentiated by magnetic field as a function of H

次に, 磁歪感受率を Fig. 13 に示す. ここで, x＝0 で最大磁歪感受率が最も高く, x の増加とともに小さくなっており, x＝1.0 では x＝0 の 1/10 程度になっている. つまり, 磁歪感受率からは, x の大きい方がハードになっていることになり, Fig. 11 の交流透磁率とは全く逆の傾向にあることになる. MPB 理論では磁化率と磁歪は, それぞれ (8) 式と (15) 式で表され, MPB の近傍ではいずれも大きくなるはずであり, 交流透磁率と磁歪感受率の傾向は理論の結果と矛盾するようにみえる. 前述の合金系とも異なっている. しかし, 透磁率と磁歪感受率は, それぞれ飽和磁化と飽和磁歪の大きさに関係しており, Fig. 9 の飽和磁化は x＝0 の Dy 側と x＝1.0 の Ho 側の差が約 20%であるのに対して, Fig. 12 の飽和磁歪は両者の差が 6 倍程度になっていることに注意する必要がある. そこで, Fig. 12 の磁歪を 17 kOe の磁歪 $\lambda_{H=17kOe}$ で規格化し, 規格化した磁歪の感受率をみると Fig. 14 のようになった. この規格化磁歪感受率では組成による感受率の差が著しく減ぜられていることがわかる. x＝0.7 と 0.9 の値が x＝0 の値と同程度になっており, 他の試料も x＝0 に対して大きな低下はなく, 規格化に

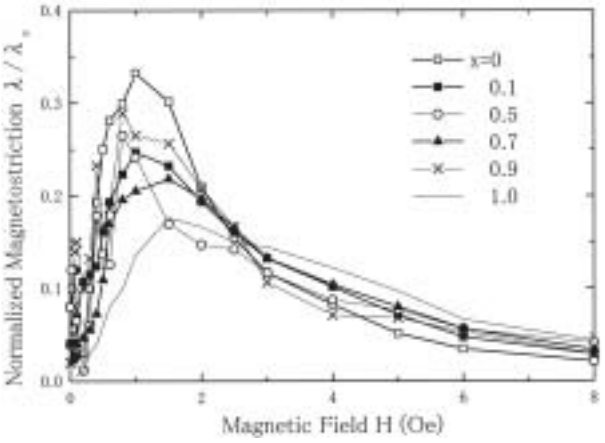


Fig. 14. Derivative of normalized magnetostriction, $d(\lambda/\lambda_{H=17kOe})/dH$, as a function of magnetic field H.

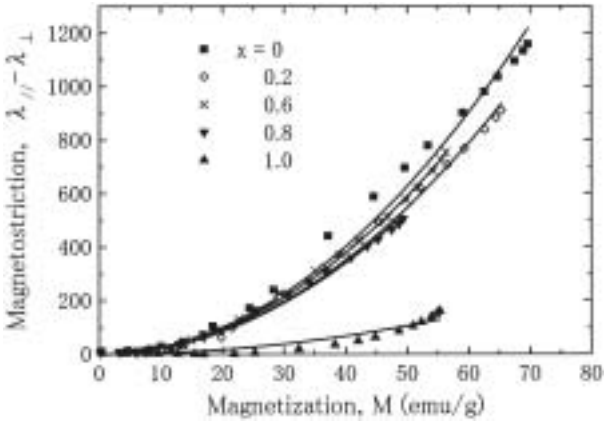


Fig. 15. Magnetostriction as a function of magnetization, m. Full lines are fitted curves by the equation (34).

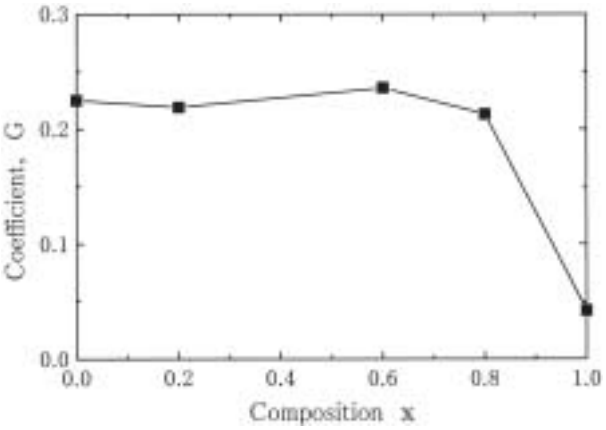


Fig. 16. Fitting Parameter, G, as a function of composition, x.

よって透磁率との矛盾はかなり緩和されたといえる. しかし規格化も矛盾を解消するのには十分ではない. もし, 試料が室温の MPB から離れているときは λ_{111} が小さくなり, 多結晶磁歪 λ に対する λ_{100} の寄与が相対的に大きくなるので, 透磁率と磁歪は異なる磁場依存性を有することになる. また, Restorff ら[20]は本研究の一部の試料に近い組成の磁歪の圧力依存性を測定しており, x＝0, x＝0.2, x＝0.4 の近傍で, 常圧の [111]—[100] 変態温度 (MPB) を, それぞれ, 0℃近傍, 10℃近傍, 20℃近傍と報告している. 彼らの報告から, 本研究の試料の MPB は x によって徐々に変化していき, Ho 側では室温から少しはずれていると考えられるので, この問題を解決するためには MPB に関する詳細情報が必要となる.

さて, (26), (27), (31), (32) 式より, 多結晶磁歪 λ を

$$\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp} = Gm^2 \qquad (34)$$

$$G = \frac{2(Q_{12}-Q_{11})}{5(C_{11}-C_{12})} - \frac{3Q_{44}}{10C_{44}} \qquad (35)$$

と表すことができ, λ は自発磁化の 2 乗 m^2 に比例することがわかる. そこで, 同じ磁場の磁歪と磁化をプロットしてみたところ Fig. 15 のデータ点のようになった. これを (34) 式でフィットしたら, Fig. 15 の実線が得られた. x＝0 と x＝1.0 がフィッティングカーブから少しはずれているが, 他の組成は概ねフィットできている. つまり, 超磁歪材料においても他の強磁性体と同じく, 磁歪は磁化の 2 乗に比例することがわかった.

そこで, (35) 式の G が磁場に依存しないと仮定して, G の組成依存性をプロットすると Fig. 16 のようになる. なお $RFe_2(R = Tb, Dy, Ho)$ 系は混晶系も含めて $\lambda_{111} > 0$ であるので[18], (27) 式から $Q_{44} < 0$ である. Fig. 16 で, G は Dy 側では大きく Ho 側で小さくなる. その理由は次のように説明できる. Dy 側は $|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$ [31] であるので, G は λ_{111} でほとんど決まるのに対して, Ho 側では $\lambda_{100} < 0$ の寄与が大きく[18], その結果 G が小さくなる. MPB では λ_{111} だけが大きくなるので, 同じ論理で Fig. 12 の飽和磁歪と Fig. 14 の磁歪感受率の組成変化も説明できる.

なお, 弾性スティッフネス係数の磁場依存性について, Cullen らの音速測定の報告[32]がある. x＝0 近傍は $(C_{11}-C_{12})$ 成分の音速は磁場に対してほぼ一定であるが, C_{44} 成分の音速は 15 kOe で約 20%増大する. 磁歪定数 Q_{ij} の磁場依存性は小さいとすれば, Fig. 15 で x＝0 のデータ点がフィッティング曲線から少しずれるのは, 磁場印加で C_{44} が増大するためであろう.

以上のように, $(Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe_2)_{1-x}$ $(Tb_{0.12}Ho_{0.88}Fe_2)_x$ 系では, MPB 線に沿った試料を目指したが, 試料によって室温の MPB から少し外れており, 透磁率と磁歪の挙動が必ずしも一致しない. また, 磁歪と磁化のプロットから, 磁化の二乗の係数 G が得られた. そして, Ho 側では $\lambda_{100} < 0$ の寄与が大きくなり, G, 多結晶飽和磁歪, 磁歪感受率の組成変化が説明できることがわかった.

7. お わ り に

1970 年代後半に Clark らを中心とした実験と理論の研究グループがラーベス相混晶系で室温の超磁歪材料ターフェノール-D を発見したが, その後の非常に多数の超磁歪材料探索研究にもかかわらず, ターフェノール-D を凌ぐ新規超磁歪材料は見つかっていない. 一方, 1990 年代に始まった石橋善弘教授らによる MPB の理論によってペロブスカイト混晶系の強誘電体の大きなピエゾ効果やラーベス相混晶系の超磁歪を説明できることが示された. MPB 理論では MPB の組成依存性から, 感受率の発散を予測できる. 我々は, 磁気分極に起因する磁気弾性歪みの大きい合金系に MPB 理論を適用し, 新規超磁歪材料の設計指針を確立する目的で研究を開始した. 本報告は, その第一段階として行ったラーベス相混晶系の超磁歪現象を MPB 理論の立場から把握するための研究である.

まず, ターフェノール-D 系の $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 多結晶合金で残留磁化の温度依存性によって室温以上の MPB を初めて測定した. そして MPB における磁化過程のソフト化と超磁歪特性を確認した. 次に, $Tb_{0.3-w}Dy_{0.7}$-Ho_wFe_2 合金では, Ho 添加によって磁化過程がさらにソフト化し, これまでより優れた超磁歪特性を発現できることを見いだした. 今後は, この合金系の MPB 測定とその近傍の磁気特性を測定する. そして, 新規に (Tb, Dy) Fe_2 系の室温 MPB 組成と(Tb, Ho) Fe_2 系の室温 MPB 組成の混晶系として, $(Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe_2)_{1-x}$ ($Tb_{0.12}Ho_{0.88}$-$Fe_2)_x$ 系合金を研究した. その合金系では, 交流透磁率を測定し磁化過程のソフト化 (交流透磁率の増大) と多結晶の超磁歪現象が必ずしも同時には発現しないことがわかった. つまり, 理論では MPB において λ_{111} は大きくなるが, λ_{100} には大きな変化は起こらないので, 多結晶磁歪への両者の寄与度によって磁歪感受率が変化し, 透磁率とは低磁場挙動が異なることがわかった. また, 弾性率の磁場依存性も重要である.

今後は, さらに MPB とその近傍の詳細な磁気的・熱的特性の測定によって, ラーベス相合金の超磁歪特性の全貌を明らかにして, 同時に MPB 理論の磁性への新規展開による解析を行い, MPB と超磁歪現象発現の関係を明らかにする計画である.

謝辞　本研究は名古屋大学浅野秀文教授ならびに愛知淑徳大学石橋善弘教授と共同で行われた. 一部の試料作製ならびに高磁場磁歪測定, 磁化測定で名古屋大学大学院の浅野秀文教授ならびに研究室の速水宏晃氏, 福島宏樹氏のお世話になりました. MPB 理論とその磁性体への適用について愛知淑徳大学石橋善弘教授に適切なご助言をいただきました. 試料溶解・熱処理, X 線回折は豊田中央研究所のご担当の方々にお世話になり装置を使用させていただきました. 組成分析は豊田中央研究所の分析室で行われました. 豊田理化学研究所のテクニカルスタッフの方々に広範囲なご支援をいただきました. 以上, お世話になった方々に対しまして, 紙面をお借りして心より感謝申し上げます.

参 考 文 献

1) M. Matsui, K. Adachi, and S. Chikazumi, J. Appl. Phys., **51** (1980) 6319.
2) C. D. Kim, M. Matsui, S. Chikazumi, J. Phys. Soc. Jpn., **44** (1978) 1152.
3) 松井正顯, 安達健五, 豊田研究報告, **35** (1981) 53.
4) M. Matsui, K. Adachi, J. Magn. Magn. Mat, **31–34** (1983) 115.
5) A. E. Clark and H. S. Belson, Phys. Rev., **B5** (1972) 3642.
6) E. Burzo, Z. Angew. Phys., **32** (1971) 127.
7) U. Atzmony, M. P. Daniel, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik, and S. Ofer, Phys. Rev., **B7** (1973) 4220.
8) A. E. Clark, Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 642.
9) A. E. Clark, H. S. Belson, and R. E. Strakna, J. Appl. Phys., **44** (1973) 2913.
10) A. E. Clark, AIP Conf. Proc. **No. 18**, (1974), p 1015. A. E. Clark, Proc. 11th Rare Earth Research Conf., USAEC Tech Inf. Center, Oak ridge, (1974) p 972.
11) N. C. Koon A. I. Shindler, C. M. Williams, and F. L. Carter, J. Appl. Phys., **45** (1974) 5389.
12) A. E. Clark, R. Abbundi, H. T. Savage and O. D. McMasters, Physica, **86–88B** (1977) 73.
13) M. Williams and N. C. Koon, Physica, **86-88 B** (1977) 147.
14) J. J. Rheine, N. C. Koon, J. B. Milstein, and H. A. Alperin, Physica, **86–88B** (1977) 149.
15) A. Barbara, J. P. Giraud, J. Laforest, R. Lemaire, E. Siaud, and J. Schweizer, Physica, **86–88B** (1977) 155.
16) A. E. Clark, R. Abbundi, and W. G. Gillmor, IEEE Trans. Mag. **MAG-14**, (1978) p 542.
17) R. Abbundi and A. E. Clark, J. Appl. Phys., **49** (1978) 1969.
18) R. Abbundi, A. E. Clark, and N. C. Koon, J. Appl. Phys., **50** (1979) 1671.
19) M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, and A. E. Clark, **85** (1999) 6253.
20) J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, and A. E. Clark, J. Appl. Phys., **87** (2000) 5786.
21) M. Doi, J. Oikawa, A. Tsumura, H. Asano, M. Matsui, J. Magn. Magn. Mat., **272–276** (2004) 2062.

22) K. Fujita and Y. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 254.
23) K. Fujita and Y. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 5214.
24) Y. Ishibashi and M. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) L985.
25) Y. Ishibashi and M. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 800.
26) Y. Ishibashi and M. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 1454.
27) Y. Ishibashi and M. Iwata, J. Phys. Soc. Japan, **68** (1999) 1353.
28) M. Iwata and Y. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 5670.
29) M. Iwata and Y. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 5156.
30) M. Iwata, H. Orihara and Y. Ishibashi, Ferroelectrorics, **266** (2002) 57.
31) J. R. Cullen, S. Rinaldi, and G. V. Blessing, J. Appl. Phys., **49** (1978) 1960.
32) A. E. Clark, J. Cullen O. McMasters and E. Callen, AIP Conference Proc. **No. 24** (1976) 192.

ナノ多孔質 Aerogel 中の三重項 P 波超流動 ^{3}He のコヒーレント量子スピン運動 (Coherent Quantum Precession) の観測

水　崎　隆　雄*

First Observation of Coherent Quantum Precession of Magnetization of Triplet P-wave Superfluid ^{3}He in Nano-porous Material of Aerogel

Takao MIZUSAKI

We have investigated triplet p-wave superfluid ^{3}He in nano-porous material of aerogel. In this report, we show two typical samples of aerogel, one of which was deformed uniaxially when the sample was cooled down and the other was cooled down under a freely-suspended condition. These two samples showed a large difference in the cw-NMR spectrum but otherwise all other properties of superfluidity such as the A-like and B-like phases observed and their superfluid transition temperature T_c^{aero} and the A-B phase transition temperature T_{AB}^{aero} and even the critical velocity above which the quantized vortex was introduced were very similar with each other. The difference in textures observed by cw-NMR is caused by a slight deformation of the porous aerogel. This global anisotropy determined the texture. We studied the orientation effects of global anisotropy, comparing it with orientation effects of counterflow under rotation of the sample.

We first observed Coherent Quantum Precession (CQP) of magnetization in A-like phase in uniaxially deformed aerogel. The CQP has not been yet observed in bulk A phase. This observation indicates that the CQP is stabilized by global anisotropy of aerogel and A-like phase sustains spin supercurrent.

1. は じ め に

He には ^{4}He と ^{3}He の同位体があり, ^{4}He はボーズ粒子からなるボーズ流体, ^{3}He はフェルミ液体と云れており, 強い量子性によって絶対零度まで液体である (固体にならない) 唯一の物質である[1)2)]. ^{4}He は丁度 100 年前の 1908 年オランダの Kamerlingh-Onnes によって初めて液化され, 後に Kapitza によって飽和蒸気圧のもとでは 2.1 K で超流動になることが見出された. 一方, ^{3}He は 1971 年になって初めて Osheroff, Richardson と Lee[3)] によって超流動になることが発見されたが, 超流動転移温度は約 1 mK という超低温度であった. ^{4}He はボース粒子であるために超流動になるのは, ボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) が起こる事による. 一方, ^{3}He が超流動になる機構は金属電子が超伝導になる BCS 機構と全く同じものあり, フェルミ粒子が 2 個対になって Cooper 対を組み, Cooper 対が BEC を起こすことで ^{3}He が超流動に転移する[4)].

超流動 ^{3}He は三重項 P 波超流動である[2)~4)]. 従来の金属の BCS 超伝導は電子間の引力が格子振動 (フォノン) を通じてのものであり, Cooper 対の波動関数の軌道の対称性は S 波であるが, ^{3}He の場合原子間に短距離力で強い反発力が働くため S 波の対形成が不利になり P 波対が形成される. Cooper 対は粒子の交換に対して, 奇関数であることから軌道部分が P 波であれば, 核スピン ($I=1/2$) に対する対の波動関数の状態は $S=1$ であり, スピン三重項である. 超流動 ^{3}He は初めて発見された三重項 P 波超流動であるが, その後強相関電子系において, UPr_3 や Sr_2RuO_4 など多くの物質で三重項 P 波超伝導を示唆するものが見つかっているが, 三重項 P 波が決定的に確定されているわけではない.

本論文は, Aerogel と云う非常に高い空孔率 (空孔率

2008 年 2 月 12 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
(京都大学低温物質科学研究センター)

が 99% を越るものもある) を持つ多孔体中の ^{3}He の超流動がどのようなものであるかを研究したものである. バルクの超流動 ^{3}He に対する理解は確立している[4]が, Aerogel 中の超流動 ^{3}He に関しては, 超流動という巨視的量子凝縮状態がランダムな散乱ポテンシャルを持つ多孔質でどのようになるかという問題である. 後述の図 5 に示される様に, Aerogel は大体 5 nm 程度のサイズの SiO_2 の鎖状の骨格 (strands) がクモの巣のようにつながっている構造をした多孔質であるが, strands は超流動のコヒーレンス長約 100 nm 程度よりも十分に小さいので, SiO_2 の strands が超流動の不純物として働き, Aerogel 中の ^{3}He は不純な超流動 (dirty superfluid) として扱われている. その意味では S 波超伝導に磁性不純物を入れた問題と類似しており, 散乱に大変敏感である.

Aerogel 中の ^{3}He の超流動の問題として興味深い問題は, 系を記述する巨視的波動関数 (オーダー・パラメターという) が多自由度で, かつ連続的変数を持つことである. この様な連続的な多自由度を持つ秩序相がランダムなポテンシャルのもとで相転移すると, ランダムな揺らぎに対して不安定であり, 長距離秩序は破壊されドメインに分裂する状態になることが Larkin[5]と Emry と Ma[6] (LIM) によって予言されており, 超流動 ^{3}He の長距離相関が壊れている可能性がある. また多自由度をもつ超流動 ^{3}He の場合は多くの超流動の状態が微妙なエネルギー差で存在するので, aerogel 中の超流動は散乱の影響をうけて, Robust 相[7]や Planar 相[8][9]などバルクと全く異なる超流動になることが理論的に予言されている. S 波超流動における不純物効果やアモルファス超伝導の研究は数多く存在するが, Aerogel 中の超流動 ^{3}He は不純物効果に加えて, 上述したような P 波超流動に特徴的な興味深い問題がある.

この研究は, 超低温で Aerogel 中の超流動 ^{3}He を回転させて, 量子渦生成の問題, 回転による流れと巨視的波動関数の相互作用を調べることにより, Aerogel 多孔質が巨視的波動関数 (特に Texture) に与える影響を定量的に調べることを目的としている. 本論文では, 回転による流れとオーダー・パラメターとの相互作用を調べる事によって, Aerogel 中の超流動 ^{3}He では LIM 状態が存在せず長距離秩序を持つバルクの超流動と類似した秩序状態をもつこと, その原因が微小な Aerogel の異方性が Texture を制御し長距離秩序を安定化している事を明確する[10)~13)]. 最後に, 一軸性の異方性をもつ Aerogel 中の超流動 ^{3}He で初めて安定化された新しい磁化の運動, Coherent Quantum Precession (CQP) について述べる.

2. 三重項超流動 ^{3}He の基本的事項

三重項超流動 ^{3}He の基本的事項と Aerogel 中の超流動 ^{3}He について概略しておく[4].

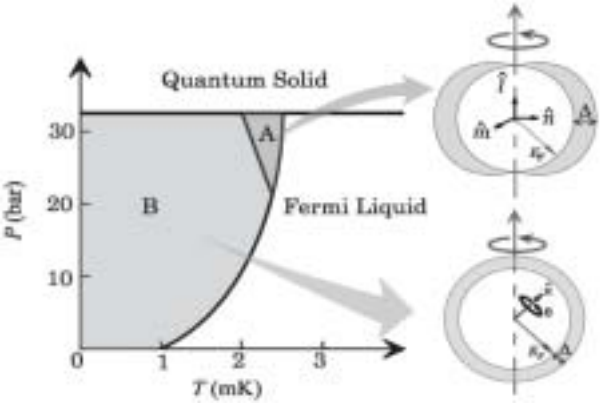


図 1. 超流動 ^{3}He の相図と A 相と B 相の秩序パラメター.

図 1 はバルクの超流動 ^{3}He の相図である. 超流動転移温度 T_c は液体の圧力により変化する. 三重項 P 波超流動のオーダー・パラメター (巨視的波動関数) はスピン $S=1$ の 3 成分 (三重項) と軌道 $L=1$ (P 波) の 3 成分の自由度をもつ 3 行 3 列のマトリックスで表され, 多自由度超流動である. 多自由度超流動の現れとして, 図に示されるように, 高温, 高圧側に A 相, 低温, 低圧側に B 相と云う二種類の超流動が存在する. これに磁場を掛けると新しいもう一つの相, A_1 相が出現するので, 現在までに見つかっているバルクの超流動は 3 種類である.

図中に A 相と B 相の状態を模式的に示しているが, A 相は超流動のエネルギーギャップが異方的で, 両極にノードをもつ. またスピン部分は $|\downarrow\downarrow>$ と $|\uparrow\uparrow>$ 対からなり $|\downarrow\uparrow>+|\uparrow\downarrow>$ 対はなく, Equal Spin Pairing 状態 (EPS) といわれている. A 相は軌道部分のギャップの両極間をつなぐ異方性軸 $\boldsymbol{l}$ とスピン部分の異方軸に関係した $\boldsymbol{d}$ の二つの単位ベクトルによってオーダー・パラメターが表される. 一方, B 相はエネルギー・ギャップとスピン部分は等方的であり, またスピンの状態は $|\downarrow\downarrow>$, $|\uparrow\uparrow>$ と $|\downarrow\uparrow>+|\uparrow\downarrow>$ 対を等しく含んでいる. B 相のオーダー・パラメターは, 軌道とスピンの空間を $\boldsymbol{n}$ ベクトルの周りに ϕ だけ回転させる回転マトリクス $R(\boldsymbol{n}, \phi)$ で表される. 超流動状態は A 相では $(\boldsymbol{l}, \boldsymbol{d})$, B 相では $(\boldsymbol{n}, \phi)$ に対して完全に縮退しているが, 双極子相互作用, 境界条件, 磁場, 流れ等によって縮退がとけ, 境界条件とその他の縮退を破る相互作用との競合により, $(\boldsymbol{l}, \boldsymbol{d})$ および $(\boldsymbol{n}, \phi)$ が空間的に非一様な織り目模様 (Texture) が出来る. このことは液晶に似たものであるが, オーダー・パラメターの内部自由度が大きいため, 大変興味深い Texture が出現する. $(\boldsymbol{l}, \boldsymbol{d})$ および $(\boldsymbol{n}, \phi)$ が量子化された渦 (quantized vortex) の構造をきめることになり, 磁場, 回転速度, 温度等を変えるとそれに応じて多彩な量子渦が出現する[2)14)]. ここで Aerogel 中の超流動 ^{3}He について概略しておく. Porto と Parpia[15]によっ

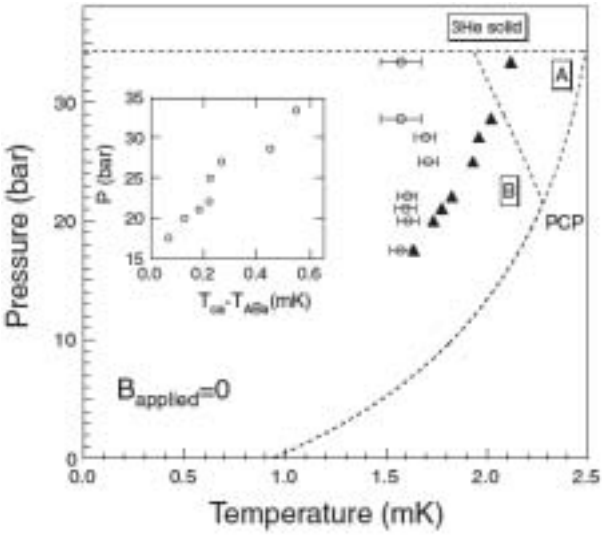


図 2. Aerogel 中の超流動 ^{3}He の相図. 点線はバルクの超流動 ^{3}He の T_c 及び T_{AB}.

て初めて Aerogel 中の ^{3}He が超流動になる事が見出されて以来, 捩じれ振り子法による超流動密度, NMR, 比熱, 超音波, 熱伝導等, 非常に多くの測定がなされて来た.

図 2 に Gervais 等[16]によって測定された空孔率 98% の Aerogel 中の超流動 ^{3}He の相図を示す. 点線は, バルクの ^{3}He の超流動転移 T_c と A 相と B 相の転移温度 T_{AB} である. Aerogel 中の T_c^{aero} は▲, T_{AB}^{aero} が○で示している. 但し Aerogel 中で観測されている 2 相は A-like 相, B-like 相と云い, 正確な相の同定は出来ていない. また, バルクと同様に Aerogel 中の A-like 相から B-like 相への転移は 1 次転移であり, 多孔質 Aerogel 中では容易に過冷却を起こす. 特に図中に示す Aerogel 中の T_{AB}^{aero} は冷却時に観測された値であり, 過冷却状態での転移温度であるので, 熱力学的な転移温度 T_{AB}^{aero} と区別して使う必要がある. 因に, 我々の実験[10)~13)23)]では昇温時に測定した場合は B-like 相は 2 次転移点の T_c まで存続し, A 相に転移することなしに T_c で常流動に転移することが観測される. Aerogel の不純物効果で T_c はバルクの T_c より低温側に移動し, また T_{AB} は過冷却の問題があるが, 少なくともバルクに比べて存在する領域は小さくなっている. 不純物効果は超流動を阻害するように働くが, その効果は A 相の方が B 相よりも大きい.

3. 高速回転超低温冷凍機実験装置と Aerogel サンプルについて

超流動 ^{3}He のオーダー・パラメターは前述したように磁場や種々の外部変数によって制御されるが, その一つは回転である. 超流動 ^{3}He の回転の役割は, 金属の超伝導における磁場と等価である. 臨界速度を越えて試料を回転下させると, 種々の量子渦が試料に導入される. 二流体モデルによれば超流動速度 $\boldsymbol{v}_s$ と常流動速度 $\boldsymbol{v}_n$ の

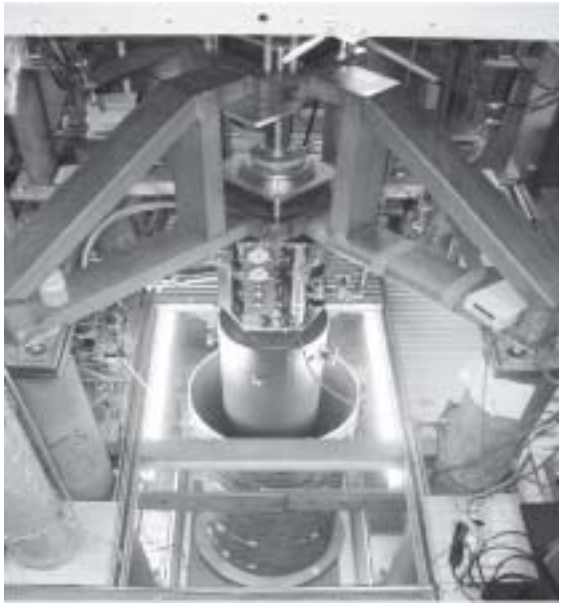


図 3. 高速回転超低温冷凍機.

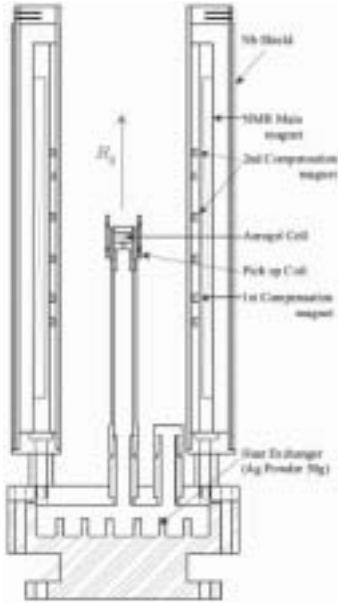


図 4. 超低温試料室. Aerogel Cell の部分に種々の形状の Aerogel のサンプルがセットされる.

差 $\mathbf{u}$ による対向流（$\mathbf{u} = \boldsymbol{v}_s - \boldsymbol{v}_n$）が生じ, オーダー・パラメターと相互作用するので, 流れによって巨視的波動関数を制御することが出来る.

図 3 は回転する超流動 ^{3}He の量子流体力学研究のために京大, 市大と物性研で共同開発した超低温回転冷凍機の写真である[17]. 現在, 超低温回転冷凍機は世界の 4 ヶ所で運転されている. 核断熱消磁冷凍機と核磁気共鳴測定用磁場中の金属の振動や, 地球磁場中で超低温の金属部分が回転することから来る渦電流による発熱を抑えることが重要である. 本冷凍機は, 一度の断熱消磁で 1 回転/秒の回転速度下で, 1 mK 以下の温度に 1 ヶ月程度連

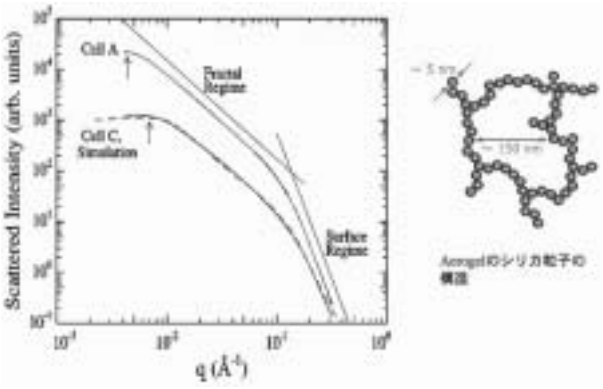


図 5. 空孔率 98% の Aerogel の粒子間距離相関長の分布と Aerogel の SiO_2 粒子の構造の模式図.

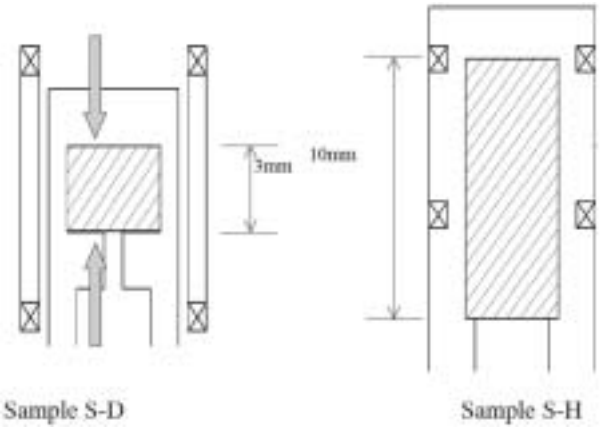


図 6. 2 種類の Aerogel サンプル, S-D と S-H.

続的に冷却して実験することができる.

図 4 に超低温部分の試料室を示す. 磁場と回転軸は **z**-軸方向に平行である. Aerogel Cell の部分に種々の Aerogel のサンプルがセットされる. Aerogel 中の液体 ^{3}He は 5 mmϕ の液体 ^{3}He コラムを通じて熱交換器につながり, 断熱消磁冷凍よって冷却され, ^{3}He はサブ mK の温度に冷却される.

本実験で用いた Aerogel は N. Mulders によって制作された空孔率 98% の Aerogel であり, 世界中で用いられている多くの試料と同じである. Porto と Parpia[16] の X 線小角散乱によって測定された空孔率 98% の Aerogel の粒子間相関長の分布を示す. Aerogel は直径 5 nm 程度の糸状の鎖 (Strand) がクモの巣状につながった多孔質物質であり, Strand 間の距離は大体 150 nm 程度と考えられている. しかしながら図 5 の粒子相関長分布に示される通り広い分布をもち, フラクタル構造をもつ. 超流動 ^{3}He のコヒーレント長 ξ は圧力で大きく変るが, 大体 100 nm 程度であるので, 5 nm$>\xi>$150 nm であり, Aerogel が超流動 ^{3}He にとって不純物をして扱われている.

1 種類の散乱長を考慮して不純物効果を取り入れた Homogeneous Scattering Model (HSM)[18] と典型的な 2 種類の入れこになった散乱長 R と l を導入した Isotropic Inhomogeneous Scattering Model (IISM)[19] があり, 後者は超流動密度の温度変化を含め,半定量的に超流動の振る舞いを説明している. 特に ξ は転移点で発散するので, 後者のモデルでは超流動転移温度は一つに定まり, 散乱長の長い方が主に T_c を決め, 短い方が超流動密度の温度変化に影響している. Aerogel 中の超流動 ^{3}He は, 空孔率や粒子相関長の分布に非常に敏感であるが, Mulders のサンプルは空孔率が同じであれば T_c^{aero} や T_{Ab}^{aero} の圧力依存性の再現性は良い.

4. 2 種類の Aerogel と cw-NMR の結果

三重項 P 波超流動 ^{3}He の研究には, NMR は非常に有力であり, P 波超流動を確証する決定的な実験結果を与えた[3]. NMR の共鳴周波数 f は, スピンに双極子相互作用が働くのでラーマー周波数 f_L ($=\gamma H$, γ は ^{3}He の磁気回転比, H は外部磁場) から大きくシフトする. A 相の場合, 磁場 H とオーダー・パラメターの $\boldsymbol{l}$-ベクトルのなす角度を β として,

$$\Delta f = f - f_L = -(f_A^2/2f_L)\cos 2\beta \qquad (1)$$

ここで f_A は A 相での双極子相互作用の大きさを周波数で表したのもである.

B 相の場合は, 双極子相互作用を最小にすることからオーダー・パラメターの $(\boldsymbol{n}, \phi)$ の内の ϕ は, $\phi=104^\circ$ に固定され, 共鳴周波数は磁場 $\boldsymbol{H}$ と $\boldsymbol{n}$-ベクトルとの成す角を β とすると,

$$\Delta f = (f_B^2/2f_L)sin^2\beta. \qquad (2)$$

ここで, f_B は B 相における双極子相互作用の大きさである.

$\boldsymbol{l}$ や $\boldsymbol{n}$-ベクトルは空間的に分布し Texture を作っている時, cw-NMR のスペクトルから試料の Texture を推定することが出来る. 今までの多くの Aerogel 中の超流動 ^{3}He cw-NMR が測定されてきたが, T_c などは再現されても, cw-NMR スペクトルは試料毎にほとんど再現性がなく超流動の相の同定には大きな問題になっていた.

本論文では, 2 種類の典型的な Aerogel 試料の NMR の結果を示し, いままで考慮されていなかった Global 異方性の効果について述べたい. 図 6 に, 図 4 に示した Aerogel Cell の拡大図を示す.

試料室はスタイキャストで出来ており, 斜線部分は Aerogel である. S-D[10)~13)] の Aerogel は直径 5 mm ϕ, 厚み 3 mm である. 全体は液体 ^{3}He で満たされ, 1 mm ϕ の細いチャンネルでバルクの液体につながっている. バルクの液体は熱交換器を通じて, 断熱消磁冷却器につながっている. Aerogel は上下はスタイキャストで押さえられているので, 冷却時には Aerogel とスタイキャスト

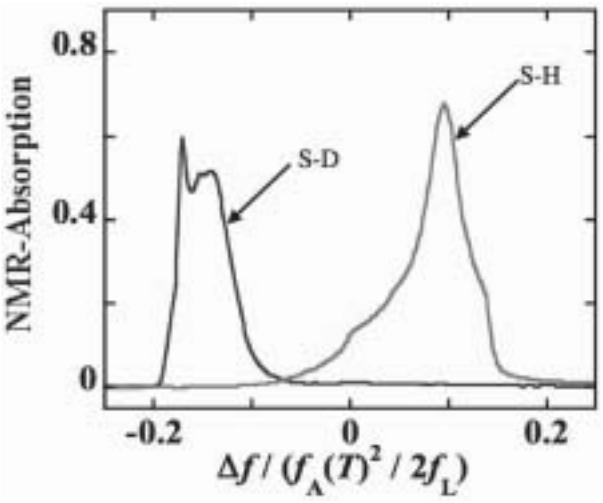


図 7. S-H と S-D の cw-NMR スペクトル. P＝3.0 MPa, H＝290 Gauss, T＝0.89 T_c^{aero}.

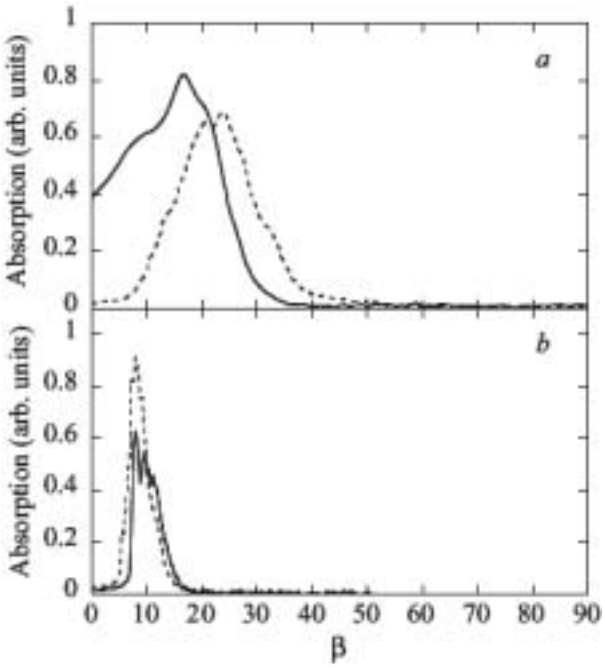


図 8. a: S-D Aerogel の図 6. の A 相の cw-NMR より求めた $\boldsymbol{l}$-ベクトルの分布 (実線).
b: S-D の B 相の NMR から求めた $\boldsymbol{n}$-ベクトルの分布 (実線).

との熱収縮の差によって図中の矢印に示す方向に約 2% 程度圧縮される. 半径方向には Aerogel とスタイキャストの熱収縮の差を緩和する程度のギャップがある. 一方サンプル S-H[23]は直径 5 mm, 長さは 10 mm で, 一方の端が直接バルクの液体につながっており, 熱収縮の差をうける事は少ない.

図 7 に, A 相における S-H と S-D のそれぞれのサンプルの cw-NMR スペクトルを示す[10)~12)]. 圧力 3.0 MPa, 磁場は約 290 Gauss, 温度 T ＝0.86 T_c^{aero} である. この 2 種類のサンプルの T_c^{aero} は何れも 2.0 mK である. また 6 章に示す様に, 回転に対して量子渦の侵入する臨界回転 Ω_c もほぼ等しいので, サンプルとしては同じものといえる. しかしながら, cw-NMR スペクトルは大きく異なり, S-D は大きな負のシフトが観測され, S-H はシフトの絶対値は S-D よりは小さく, 線幅は広く, かつシフトは正である.

このスペクトラムの差を $\boldsymbol{l}$-ベクトルの分布 (Texture) の差と考えて, S-D の場合に $\boldsymbol{l}$ の分布を求めたのが図 8a である. 図 8a は, 図 7 の横軸の Δf から (1) 式を用いて β を求め, 縦軸は同じ NMR の吸収でプロットしたものである. ある角度 β をもつ $\boldsymbol{l}$-ベクトルの分布関数と看做すことが出来る. このプロットでは双極子相互作用の大きさ f_A が必要であるが, ここではバルクで観測された f_A の 1/2 の値を用いた. f_A はギャップの 2 乗に比例するので, Aerogel 中の超流動のギャップがバルク場合に比べて 30% 程小さくなっていることを考慮すれば[20)], 矛盾はない. $\boldsymbol{l}$-ベクトルの分布は β＝15° ぐらいの所に大きな分布を持っている.

なお, 点線のデータは S-D Cell から Aerogel を取り出して, S-H と似た状況で測定したものであり, $\boldsymbol{l}$ の分布は β の大きい方にシフトしているのが読み取れる. 今まで報告されて来た多くの NMR のデータは NMR のスペクトルは正にシフトしているの場合が多く, S-D Cell のデータが極めて特異なデータである. 磁場中では, $\boldsymbol{d}$-ベクトルは磁場に垂直, $\boldsymbol{l}$-ベクトルは双極子相互作用を最小にするため $\boldsymbol{d}$-ベクトルに平行, 従って磁場と垂直になるので, S-H のサンプルに見られる様に β が 90° もしくはそれに近い値をとるのが普通である. S-D のサンプルは双極子相互作用よりももっと強い力で $\boldsymbol{l}$-ベクトルを磁場平行にする力が働いていると考えられる.

図 8b は同様のサンプルの B 相のデータから求めた $\boldsymbol{n}$-ベクトルと $\boldsymbol{H}$ の角度 β の分布である. β＝0 近傍に集中しているが, Δf＝0 の所に NMR のスペクトルがないことに注意されたい. これは S-D の B 相ではスピン波がたっているためであるが, 本論文では触れない. 点線のデータは図 8a の点線と同じ条件の B 相のデータである.

5. Aerogel の Global 異方性から来る方位異方性効果[12)]

Aerogel は粒子相関長に広いフラクタル分布をもつランダム系多孔質であり, 超流動 ^{3}He も不純物―アモルファス超流動と云えるが, この分布は等方的と考えられて来た. 始めの章で述べた様に, 三重項 P 波超流動のオーダー・パラメターは多くの自由度をもち, 例えば A 相の $\boldsymbol{l}$-や $\boldsymbol{d}$-ベクトルのように状態が連続的である. この様に縮退した自由度は, サンプルに極微小でも歪みによる分布の異方性があれば, 容易に縮退がとけて, $\boldsymbol{l}$-ベクトルに方位異方性 (orientation 効果) が出てくる. 今, サンプル S-D

の様に冷却による熱収縮率の差によって Aerogel が一様に軸方向に圧縮されたとしよう. そうすれば半径方向に比べて縦軸方向の粒子相関長が短くなり異方的になる. 通常, この変形は小さく, T_c などを変える程ではないが, 縮退している多自由度を持つオーダーパラメターに対しては大きな orientation 効果になる. 変形は, 短いスケールでの変形やランダムネスはコヒーレンス長の範囲で平均化され異方性の効果として現れないが, 熱収縮のような試料全体のスケールで生じる Global な異方性は異方性エネルギーとして大きな影響を与える.

超流動 ^{3}He-A 相の Global 異方性の効果は, 理論的に Volovik[21] によって初めて考察された. Aerogel が一軸性の変形をうけて, strands 間の平均距離 L_0 からある方向に ΔL だけ分布がずれた (短くなった) としよう. その場合, 超流動のギャップは非等方に変形をうけ, その結果ギャップの極の方向を示す $\boldsymbol{l}$-ベクトルはその変形の方向をむく. これを Global 異方性による $\boldsymbol{l}$-ベクトルの orientation 効果という. その時の A 相の $\boldsymbol{l}$-ベクトルに対する単位体積当たりの orientation エネルギー $N\delta E$ は,

$$N\delta E \cong \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)\left(\frac{k_F^2 R\Delta^2}{L_0 T_c}\right) \tag{3}$$

で与えられる[21]. ここで, N は単位体積あたりの Cooper 対の数, δE は対当たりの orientation エネルギー, k_F はフェルミ波数, Δ は超流動のギャップ, R は Aerogel の strands の半径で 5 nm である. 双極子相互作用の大きさは Δ の 10^{-3} 程度で非常に小さい. $\Delta L/L_0 > 10^{-3}$ (0.1%) 程度であれば, 歪みによる (3) 式の orientation エネルギーは双極子相互作用と同じオーダーになる. ここでは一軸性の歪みを仮定しその方向を z とすると, A 相の global 異方性による単位体積あたりの orientation エネルギー ΔF_a^A は,

$$\Delta F_a^A \approx -N\delta E(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{z})^2 \tag{4}$$

超流動の流れがあれば, $\boldsymbol{l}$-ベクトルは流れ $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{v}_s - \boldsymbol{v}_n$ に平行に配列する傾向にあり, 流れによる orientation エネルギー ΔF_f^A は,

$$\Delta F_f^A \approx -\frac{1}{2}\left|\rho_{sII} - \rho_{s\perp}\right| u^2(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{u})^2 \tag{5}$$

$\Delta L/L_0 \sim 10^{-2}$ 程度にとると, (4) 式の Orientation エネルギーは双極子相互作用よりも 1 桁程度大きくなり, $\boldsymbol{l}$-ベクトルは global 異方性によって方向付けられることが分かる. その場合 (5) 式から, $u < 10$ mm/s であれば, ΔF_a^A の方が大きくなる. 1 回転/秒の範囲であれば $u < 10$ mm/s の範囲であるので, 回転による orientation 効果よりは Global 異方性が $\boldsymbol{l}$-ベクトルを決めることになる.

A 相において, S-H と S-D の両方のサンプルで回転数をゼロから 1 回転/秒の範囲で調べたが, cw-NMR のスペクトルは回転に対して変化しなかった. 回転数依存性は, 超流動転移点 T_c^{aero} を回転させた状態で冷却した場合 (量子渦がトラップされており, $u=0$ の状態) や, 静止下で冷却した場合を比較したが, いずれの場合も A 相においては cw-NMR のスペクトルに変化はなかった. このことは $\boldsymbol{l}$-ベクトルが Global 異方性によって強固に固定されていることを示している. また, 1 回転/秒の回転状態や回転させながら冷却した場合では, 量子渦は試料に入っている状態が実現している. しかしながらバルクで観測されているような量子渦 (A 相の渦は $\boldsymbol{l}$-と $\boldsymbol{d}$-ベクトルの自由度を持つので, 渦芯まで波動関数が連続な soft core vortex という渦が存在する)[14] の NMR シグナル[22]が観測出来なかった. 渦が入っているにも関わらずバルク見られているような NMR のシグナルが観測できないことは, Aerogel 中の渦はバルクのものと異なっている事を意味する. Aerogel 中では $\boldsymbol{l}$-ベクターが Global 異方性によってピンされていて, soft core vortex が出来ない. 従って, Aerogel 中の量子渦は中心部分の波動関数がノードをもつ singular vortex であると推測する.

ここで A 相での議論を B 相に拡張して, B 相の Global 異方性の orientation 効果を議論する. B 相は等方的な超流動であり, A 相で述べたような orientation 効果はない. B 相のオーダー・パラメターの $(\boldsymbol{n}, \phi)$ を決めるは双極子相互作用であり, 双極子相互作用を通じて orientation 効果が入ってくる. 磁場 $\boldsymbol{H}$ (z 軸方向に印下) の下では, 磁場による orientation エネルギー ΔF_H^B は,

$$\Delta F_H^B = -E_D(\left|\delta\Delta\right|/\Delta_0)(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{z})^2 \tag{6}$$

で与えられる. ここで

$$\delta\Delta = \Delta_{\|} - \Delta_{\perp} \propto (H^2), \tag{7}$$

$\Delta_{\|}, \Delta_{\perp}$ は, それぞれ磁場に平行と垂直方向のギャップの大きさである. この効果から $\boldsymbol{n}$ は磁場方向に向く. Global 異方性がある場合, ギャップは一軸性の歪みの方向に歪むので, 磁場と同じ効果が期待される. (7) 式を応用して $\delta\Delta$ を (3) 式の δE に置き換えれば, Global 異方性による orientation エネルギー ΔF_a^B は,

$$\Delta F_a^B = -E_D(\delta E/\Delta_0)(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{z})^2. \tag{8}$$

これは E_D を通じて入ってくるので, A 相の (4) 式の orientation エネルギーに対して非常に小さいものであるが, B 相においては (6) 式の磁場の効果などを含めて全て orientation エネルギーは小さい.

流れ $\boldsymbol{u}$ による orientation エネルギー ΔF_f^B は,

$$\Delta F_f^B = -1/2(\left|\delta E\right|/\Delta_0)(\rho_s u^2/2)(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{z})^2 \tag{9}$$

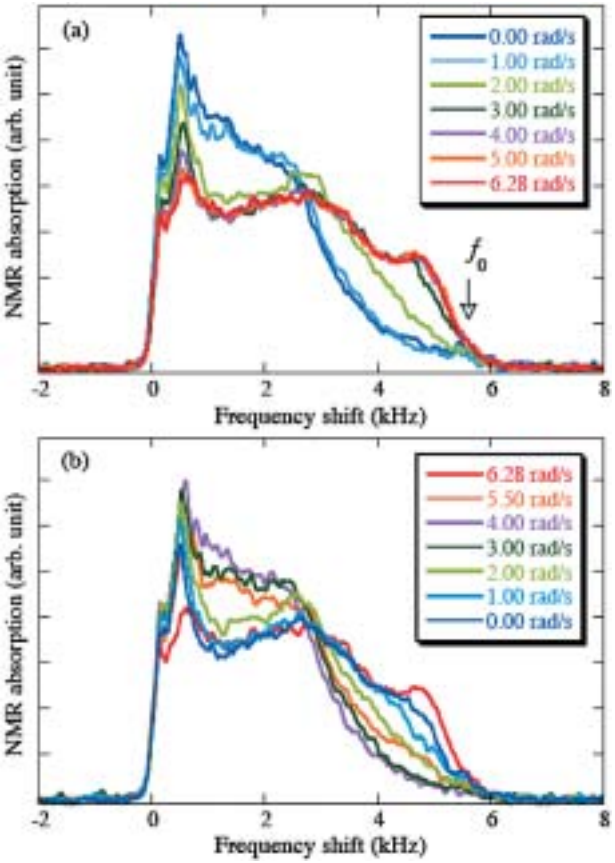


図 9. S-H Cell の cw-NMR の回転変化.

(8) と (9) 式を比較すると, 共に δE を含んでいるので, Global 異方性も流れによる orientation エネルギーも同じ様に強調される. 即ち一軸性の Global 異方性のもとでは非常に強磁場中の超流動 B 相と同じ振る舞いをする.

6. 回転下の B 相の cw-NMR

A 相は S-D と S-H 共に $\boldsymbol{l}$-ベクトルが強くピンされており, 回転させても Texture は流れ $\boldsymbol{u}$ に応答しない. このことは S-D は一軸性異方性であるが, S-H は異方軸があるがランダムな方向に向いていることを意味する.

一方, B 相はこの前の章で述べた様に, global 異方性の orientation 効果は流れに対しても同じ様に効き, 一軸性の異方性がある場合は異方性からくる orientation 効果は $\boldsymbol{n}$-ベクトルを z 方向に向けるが, 流れはそれに直角な回転角方向である. その効果は互いに競合しているので, 回転に対して texture は敏感に反応する. ここでは, 回転下のサンプル S-H について述べる[23].

図 9 は S-H サンプルの B 相における cw-NMR スペクトルの回転変化である. 図 (a) は静止下で T_c^{aero} を通過して冷却後, $T=0.89\ T_c^{aero}$ で回転を始めた. データは, 0.0 rad/s から始まり, 6.28 rad/s まで上げながら取ったものである. 図 (b) は (a) のデータを取った後, 6.26 rad/s から回転数を下げながら取ったものである. 図 (a) より, 0.0 rad/s から 1 rad/s までは変化がなく, 3.0 から 4.0 rad/s と次第に変化し, その後は変化は飽和する. 図 (b) の減速時には, 6.28 から 4.0 rad/s に回転数が減速するにつれて急速に変化し, その後 2.0 から再び変化し, 0 rad/s の静止下になっても, 初期の状態に戻らない. 式 (2) を用いて, $\boldsymbol{n}$-ベクトルの向きを求め, そこから流れ (対交流の流速 u(r)) の大きさを求めることが出来る[22)24)].

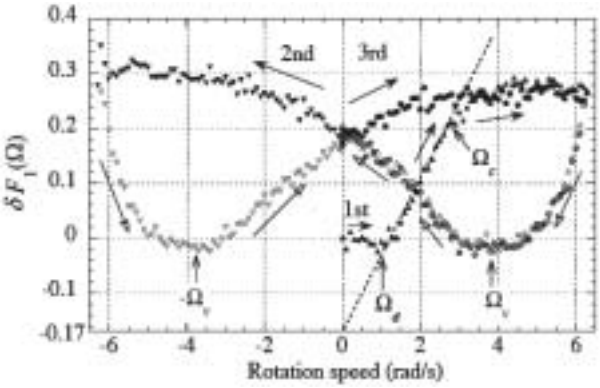


図 10. 平均流速 δF_1 の回転数 Ω 依存性.

図 10 は $u(r)$ の r で平均した平均流速 δF_1 の回転数変化である. ここでは r は円筒容器の中心からの距離で, 解析には円筒対称な流れを仮定している. この解析結果より, Ω_d までは磁場あるいは Global 異方性によってロックされていた $\boldsymbol{n}$-ベクトルは, 回転数が上がることによって増加する $\boldsymbol{u}$ によって流れの方向に傾き始め (一種の Freedericksz 転移), 更に回転数を上げると臨界角速度 Ω_c で量子渦がサンプルに入り始め, 流れ u の増加が減少する様子が分かる. そこから回転数を下げていった場合は, ピンされた量子渦の Flux creep モデルによって理解される. ここで観測された Ω_c は渦の増殖する速度であり, Glaberson-Donnelly[26] 機構によって決まる. 出発点の 0.0 rad/s のデータと, 一連のデータを取った後の 0.0 rad/s のデータが異なるのはトラップされた渦による永久流の存在を示すものである. 永久流は静止下に放置しての日のオーダーで安定であり, 減衰せず永久流である.

7. 非線形 NMR とコヒーレント量子スピン運動の観測[27]

超流動 ^{3}He の NMR はパルス NMR や共鳴高周波磁場を増加させて核スピン系をポンピングすることによって平衡状態から大きく外れた磁化 $\boldsymbol{M}$ の運動を励起する事ができる. 高磁場中では, 双極子相互作用は摂動として扱うことが出来, 磁化は (10) 式で与えられるように, 磁場 H の周りにチップ角 β_p を持って歳差運動をする.

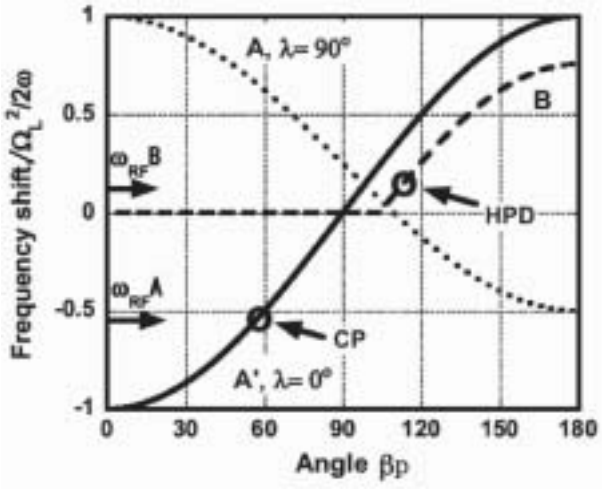


図 11. チップ角 β_p の磁化の角周波数 ω. Ω^L は A 相, B 相の Leggett 周波数で, 双極子相互作用の大きさを表す. 実線と点線は A 相で, λ は磁場と l-ベクトルの成す角 (4 章では β を用いた). 破線は B 相の共鳴周波数.

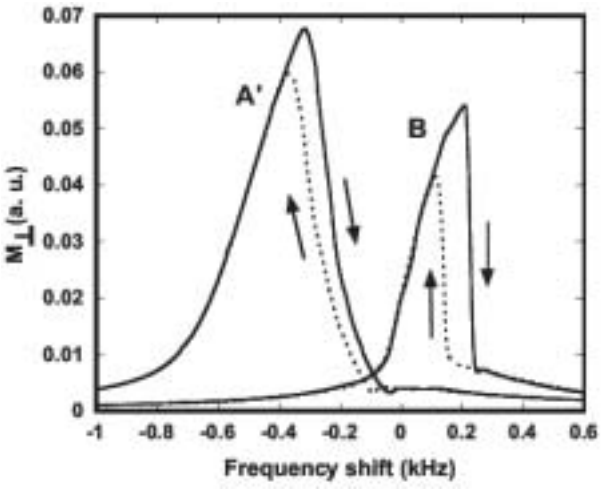


図 12. S-D の A 相で初めて観測された CQP と B 相の HPD.

$$M_\perp = |M| sin\beta_p sin(\omega t + \phi_0), \qquad (10)$$

ここで $M_\perp$ は磁化の磁場に対する垂直成分. 双極子相互作用 V_D は歳差運動の軌道の上で平均化され, β_p の関数として与えられる. (10) 式で与えられる磁化の運動の NMR の共鳴周波数 ω は,

$$\omega = \omega_L - \partial V_D/\partial(|M| \cos\beta_p) \qquad (11)$$

で与えられる. 図 11 に (11) 式で求められる ω の β_p 依存性を示す. 実線は A 相で, $\boldsymbol{l}$ と $\boldsymbol{H}$ が平行, 点線は $\boldsymbol{l}$ と $\boldsymbol{H}$ が直角の場合, 破線は B 相の場合である.

図 12 に S-D の Cell で測定した大きな高周波磁場で励起した時の cw-NMR の結果を示す. 縦軸は NMR シグナルの振幅 (cw-NMR の in phase と out of phase を V_{in} と V_{out} として $(V_{in}^2+V_{out}^2)^{1/2}$), 横軸は周波数シフトであるが, 実際は NMR 周波数を 980 KHz に固定して磁場を掃引した. A'のデータは $T=0.8\ T_c^{aero}$, B は $T=0.7\ T_c^{aero}$ のデータであり, A' は A 相, B は B 相である. A' は一様磁場, B は弱い磁場勾配 (2.8 μT/mm) をかけて測定した. 実線は周波数掃引を上げながら, 点線は下げながらとったものである. ヒステリシスを持つ (掃引の向きに依存する). この大振幅の磁化の運動は図 13 に示す様な運動をしている.

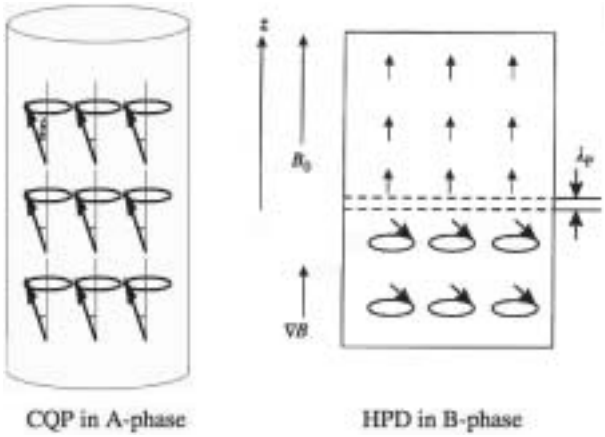


図 13. A 相における Coherent Quantum Precession (CQP). B 相における Homogeneously Pressing Domain (HPD).

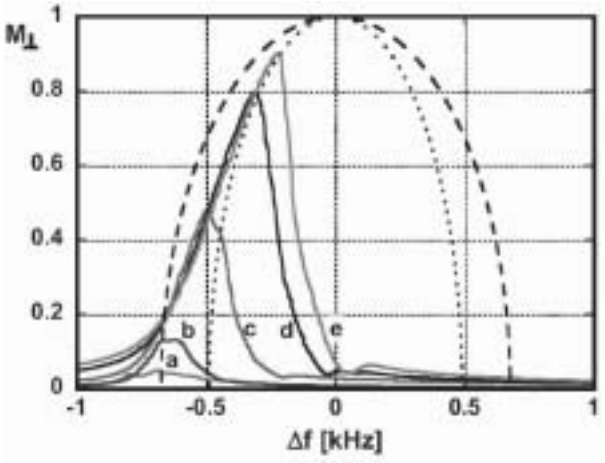


図 14. 高周波磁場を変えて測定した CQP. 縦軸の $M_\perp$ は既知の HPD のシグナルを規準に較正したもの.

図 11 に示したように, 磁化の角周波数 ω はチップ角 β_p の関数である. 一般に, l-Texture や磁場の不均一性から磁化の角周波数は試料の場所によって異なり, 位相緩和時間 T_2^* で位相が不均一になりシグナルは消える. 超流動 ^{3}He においては磁化にコヒーレントな双極子トルクが働き, トルクの大きさは β_p に依存する. そのため, 磁化の運動に周波数の不均一があれば, チップ角 β_p を場所ごとにスピンが自動的に調節して, 試料全体が一様な磁化になって運動することが可能である. B 相の場合, β_p が 104° 以上でないと ω に β_p 依存性が出てこないので, 図 13 の右図に示す様に β_p を試料の一部で 104° 以上に,

他の部分はβ_pがゼロにしてドメインを作って磁化の一様運動を安定化する. そのために, B 相ではこの磁化のコヒーレントな運動を Homogeneously Recessing Domain (HPD) という[28].

もし $M_\perp$ の位相 $(\omega t+\phi_0)$ が空間的に一様でなければ,

$$J_s \propto \nabla(\omega t+\phi_0), \qquad (12)$$

で与えられるスピン超流動 J_s が流れて, β_p を調整し, ω を一様に保つ. 従って, CQP 又は HPD が励起されていれば, 周波数シフトから自動的に β_p が分かる.

A 相における CQP は初めての観測である. B 相の HPD は良く知られた既知の現象[28]であるので, B 相で測定したシグナルが HPD であるとして感度を較正し, 種々の励起用の高周波磁場の大きさ変えて $M_\perp$ vs. 周波数シフトをプロットしたのが図 14 である. $M_\perp=1$ は $\beta_p=90^\circ$ に対応する, 破線は理想的な CQP の理論値である (点線は異なる f_A を選んでプロットしたもの). ラベル a に示されたシグナルは, 図 6 に示した cw-NMR の 1/5 倍の大きさのシグナルを示したものであり, CQP がいかに巨大なコレーレントの磁化の運動であるかがわかる. シグナル e の場合は試料全体の磁化が 60° 以上チップして図 13 の “CQP in A-phase” で示すような一様運動をしている.

バルクの A 相では CQP が存在せずに, Global 異方性をもつ Aerogel 中の A 相でのみ観測された. CQP が観測されたと云うことから, A 相でも (Mass 超流動ではなく) スピン超流動が確認された. バルクの A 相で CQP が安定化しない理由は, 図 11 に示された様に, バルクの場合は $\lambda=0^\circ$ であり, 一軸異方性の Aerogel 中の A 相では $\lambda=90^\circ$ であることが CQP の安定性に決定的な役割を果たす. $\lambda=0^\circ$ の場合, 双極子ポテンシャルが不安定な極値をとり, 一方 $\lambda=90^\circ$ の場合は安定点である. スピン流 J_s の流れて, β_p を調節して磁化の周波数一様にしようとする時に, $\lambda=0^\circ$ の場合は J_s が正帰還として働き, $\lambda=90^\circ$ の場合は負帰還として働くことが原因になっている. Global 異方性の効果であり, また A 相のスピン超流動性を示す重要な結果である.

謝辞　この研究は京都大学大学院理学研究科 K. Kunimatsu, A. Matsubara, 東京大学物性研究所 T. Sato, K. Izumina, M. Kubota, フランス CNRS-MCBT の Yu. Bunkov との共同研究である. この間日本学術振興会とフランス CNRS の日仏 2 国間共同研究の援助を受けた.

引 用 文 献

1) J. Wilks, The properties of Liquid and Solid Helium, Clarendon Prss, Oxford (1967).
2) E. R. Dobbs, Helium Three, Oxford University Press, Oxford (2001).
3) D. D. Osheroff, R. C. Richardson and D. M. Lee, Phys. Rev. Lett. **28**, (1972) 885 and **29** (1972) 920. 1996 年, ノーベル物理学賞.
4) D. Vollhard and P. Wolfle, The Superfluid Phases of Helium 3, Taylar & Fransis, London (1990).
5) A. Larkin, JETP **31**, (1970) 784.
6) Y. Imry and S. K. Ma, Phys. Rev. Lett. **35**, (1975) 1399.
7) I. A. Fomin, JETP Lett. **77**, (2003) 240.
8) K. Aoyama and R. Ikeda, Phys. Rev. **B73**, (2006) 060504.
9) G. Narton and M. S. Moore, J. Low Temp. Phys. **21**, (1975) 489.
10) K. Kunimatsu *et al*., J. Low Temp. Phys. **148**, (2007) 591.
11) K. Kunimatsu *et al*., JETP Lett. **86**, (2007) 216.
12) K, Kunimatsu *et al*., J. Low Temp. Phys. **150**, (2007) 435.
13) K. Kunimatsu *et al*., to be published in Physca B (2008) (Proc. of Int. Symp. on Vortex-V).
14) O. V. Lounasmaa and E. V. Thuneberg, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **96**, (1999) 7760.
15) J. V. Porto and J. M. Parpia, Phys. Rev. Lett. **74**, (1995) 4667.
16) G. Gervais *et al*., Phys. Rev. Lett. **87**, (2001) 035701.
17) M. Kubota *et al*., Physica **B329-333**, (2003) 288.
18) E. V. Thuneberg *et al*., Phys. Rev. Lett. **80**, (1998) 2861.
19) R. Hamminen and E. V. Thuneberg, Physica **B 284-288**, (2000) 303, Phys. Rev. **B67**, (2003) 214507.
20) V. V. Dmitriev *et al*., AIP Conf. Proc. **850**, (2006) 229.
21) G. E. Volovik, JETP Lett. **84**, (2006) 455, Private comminication.
22) M. Krusius, J. Low Temp. Phys. **91**, (1993) 233.
23) M. Yamashita *et al*., Phys. Rev. Lett. **94**, (2005) 075301.
24) P. J. Hakonen *et al*., J. Low Temp. Phys. **76**, (1989) 225.
25) V. M. H. Ruutu *et al*., J. Low Temp. Phys. **107**, (1997) 93.
26) W. I. Glarberson and R. J. Donnelly, Phys. Rev. **141**, (1966) 208.
27) S. Sato *et al*., to be published.
28) Yu. Bunkov, in Progress in Low Temp. Phys. Ed. byW. Halperin, Elsevier, Amsterdam (1995) Vol. **14**, p. 65

ジアリールエテンのフォトクロミズム

入　江　正　浩*

Photochromism of Diarylethenes

Masahiro IRIE

The molecular shape changes in biological systems, for example, in muscles are successfully used to drive one fiber past another and generate mechanical power. In contrast, science has produced few artificial analogues. In most cases, man-made molecular devices failed to produce large scale motion. Here we report that molecular crystals based on photochromic diarylethene chromophores and with size ranging from 10 to 100 micrometers exhibit rapid and reversible macroscopic changes in shape and size induced by ultraviolet and visible light. The crystals can move microscopic objects, making them promising materials for possible light-driven actuator applications.

1. はじめに

生物は光を検出するのに物理作用ではなく，光化学反応 (フォトクロミズム) をもちいる巧妙な仕組みを作り上げているが，人工系においては，まだ，フォトクロミズムを利用した光機能素子はできていない．その理由は，フォトクロミズムを示す有機分子の性能が不十分なことによる．光機能素子へ応用するには，フォトクロミック分子は次の条件を備えていることが求められる．

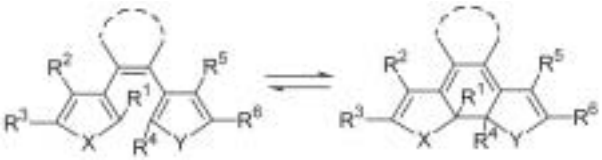
1. 2つの状態がともに長期に安定である
2. 2つの状態間の繰り返し耐久性がある
3. 光反応効率 (光反応量子収率) が高い
4. 光変換速度が十分に速い
5. 固体状態においても上記の性能を示す

われわれは，条件を吟味し，これらの性能を付与するための分子設計指針を明らかにし，新規フォトクロミック分子の開発を進めた．その結果，これらすべての条件をほぼ備えたフォトクロミック分子—ジアリールエテン—を開発することに成功した．ここでは，このジアリールエテンの性能を概説するとともに，最近見出された新しい機能—結晶フォトクロミズム—を紹介する．

2. ジリールエテンのフォトクロミズム

上記の5つの条件の内，最も基本的な性能は1の長期保存安定性である．どちらかの状態が不安定であると，光記録，光スイッチなど主要な光機能素子への応用は期待できない．しかし，この性能付与は容易でなく，長い間フォトクロミック研究において最大の課題であった[1]．

ジアリールエテンのフォトクロミズムは，スキーム1の一般式で書ける．左の状態に紫外光を照射すると光閉環反応により右の状態へ変換し，右の状態は光を受けない限り安定に存在する．右の状態に可視光を照射すると，光開環反応により元の状態へ戻る．



スキーム1

芳香族安定化エネルギーの低いアリール基をもちいると2つの状態間のエネルギー障壁が大きくなり，長期保存安定性が付与される．フェニル基置換チアゾールをアリール基とするジアリールペルフルオロシクロペンテンは，着色閉環体の半減期として150℃において400時間が得られ，室温では47万年が推定されている．

2つの状態間での光変換の繰り返し耐久性も重要な条件である．ジアリールエテン誘導体では構造を最適化すれば10万回程度繰り返すことが可能である．光反応効率 (光反応量子収率) も高く，結晶状態ではほぼ100%の効率で光閉環反応する．光変換速度も過渡ラマン吸収スペクトル測定によるとps領域であり十分に速い．

実際に応用する際に重要となる条件は，上記の性能を維持したまま固体状態においてもフォトクロミック反応性を示すことである．固体状態の中でも特に結晶状態に

2008年2月1日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
(立教大学理学部化学科)

おいて反応がすすめば, 耐久性, 反応効率の向上が期待され, 理想的である. ジアリールエテン誘導体の多くは, 幸運にも, 単結晶状態においてもフォトクロミック反応性を示すことが見出された. 分子構造を変えることにより, 黄色, 赤色, 紫色, 緑色に光着色する. このように, ジアリールエテン誘導体は, 先に示した 1〜5 の条件をすべて備えている.

3. 単結晶フォトクロミズム[2)3)]

結晶フォトクロミズムを示す有機分子は限られており, 熱不可逆フォトクロミック反応性を示す分子結晶はジアリールエテン結晶のみである. なぜ, ジアリールエテン誘導体はフォトクロミック反応性を示すのであろうか. このことは, X 線構造解析により, 光反応に伴う分子構造変化を追跡することにより明らかとなった. チオフェンをアリール基とする 1,2-ビス (2,5-ジメチル-3-チエニル) ペルフルオロシクロペンテンの X 線構造解析結果によると, 反応前後において, チオフェン原子と光反応により化学結合が生じる位置の炭素原子を除いて, 原子位置がほとんど動いていない. 確かに光反応により結合様式は変化している (すなわち電子状態は変化している) が, ほとんどの原子が位置を変えないため, この分子は結晶状態においてフォトクロミック反応が可能になったといえる. X 線構造解析から開環体と閉環体の分子構造を比較すると, 末端基間の距離は短くなり, 分子厚みも薄くなっていることが見出された. 結晶を構成している個々の分子が光により収縮/膨張していることになる. このことは, これらの分子により構成されているバルク結晶の形も光反応により収縮/膨張する可能性を示唆している. バルク結晶の変形は, まず表面形状変化として現れる. そこで, 単結晶表面のモルフォロジーを原子間力顕微鏡により計測した[4)]. その結果, 単結晶表面に分子レベルのステップが紫外光照射により現れ, 可視光照射により消失することが観測された. このことは, 光反応により分子は動くことを示しており, これまでの分子は結晶格子に固定されており動くことはないという固定概念が破られた. 光反応により結晶を構成している分子の幾何構造が変化すると, それに伴い分子間の van der Waals 力が摂動を受け, 系全体が安定化する特定の方向に分子が位置を変えたと考えられる. それでは, 結晶表面だけでなくバルク結晶の形も変わりうるであろうか. そのことを次に検討した.

4. フォトメカニカル機能[5)]

これまで, 数多くの分子機械あるいは分子モーターと称する超分子が合成され, 分子レベルにおいてメカニカルな動きをしたと報告されてきているが, それらは溶液中において NMR などの手段により確認されたのみで, マクロなレベルの動きあるいは力として取り出された例はない. 生物においては, 組織化されたアクチンーミオシン分子の変形が, マクロな筋肉の動く機能として取り出されている. マクロな動きを実現するには, この生物系ように, 超分子を合目的的に自己組織化することが必須の要件となる. しかし, どのように自己組織化させれば良いのかが不明で, 人工系では分子レベルの動きをマクロなレベルの動きにつなげる課題に答を出せていない.

分子結晶は, この未解決の課題を解決する優れた手段となりうる. 分子結晶は, 自己組織体の究極の形態と捉えることができる. 適切な分子配列をもった結晶を作ることが出来れば, 個々の分子の変形をマクロなレベルの動きにつなげる可能性が出てくる. 図 1a に示すように, 10–100μm サイズの 1,2-ビス (2-エチル-5-フェニ-3-チエニル) ペルフルオロシクロペンテン単結晶を作製し, その光応答を顕微鏡下において観測し[5)]. 紫外光照射により無色正方形の結晶が青く着色すると同時に菱型に変形し, 可視光を照射すると元の無色の正方形結晶にもどることが認められた. 1,2-ビス (4-メチル-2-フェニル-3-チアゾイル) ペルフルオロシクロペンテンの棒状単結晶では, 異なった光変形が認められた. この棒状結晶では紫外光照射により屈曲し, 可視光照射により元の真っすぐの棒状にもどることが認められた (図 1b). これは, 光照射された面がその反対側の面よりも, より大きく光収縮

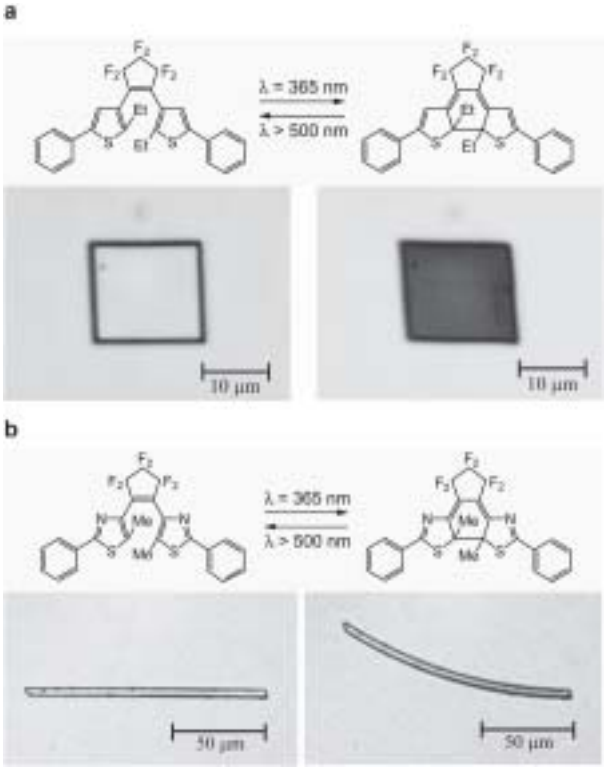


図 1. ジアリールエテン単結晶の光誘起変形

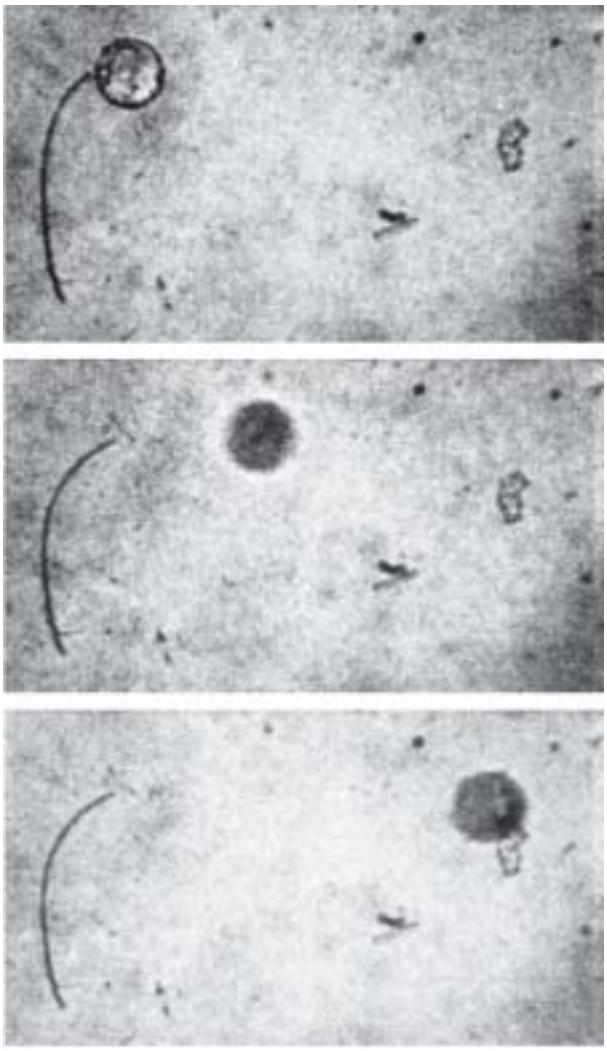


図 2. シリカ球を棒状結晶の光誘起変形により飛ばす
シリカ球の直径: 80 μm

したためである. この現象は 80 回以上繰り返すことが可能であった. 結晶であるため弾性率が大きく, ものを飛ばすことができる. 図 2 に, 棒状結晶によりシリカ球をはじき飛ばす様子を示す. 棒状結晶の一端をガラス基板に固定し, 約 80 μm のシリカ球を棒状結晶の前に置く. この棒状結晶へシリカ球の方向から紫外光パルスを照射すると, 結晶は瞬間的に屈曲する. それにより, シリカ球ははじき飛ばされた. 屈曲の速度は, 25 μs 程度と見積もられた.

5. おわりに

ジアリールエテン単結晶は, 光により色を変えるのみならず, マクロなレベルで形まで変えることが明らかとなった. 結晶は様々の興味ある物性 (電気的性質, 誘電的性質, 光学的性質など) をもつ. これらを, いずれも光により高速にかつ可逆的に制御する可能性が出てきており, これまでに考えられなかった光化学反応により固体物性を制御するという新しい分野の展開がはじまると期待される.

参考文献

1) M. Irie, Chem. Rev., **100** (2000) 1685–1716.
2) S. Kobatake, M. Irie, Bull. Chem. Soc. Jpn, **77** (2004) 195–210.
3) M. Morimoto, M. Irie, Chem. Commun., (2005) 3895–3905.
4) M. Irie, S. Koabtake, M. Horichi, Scienece, **291** (2001) 1769–19772.
5) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, Nature, **446** (2007) 778–781.

代数曲線符号の符復号化に対する離散フーリエ変換を用いた簡略化

松　井　一*

Complexity Reduction of Encoding and Decoding for Algebraic-Geometric Codes by Discrete Fourier Transforms

Hajime MATSUI

In the last ISIT, we proposed a unified scheme for encoding and decoding by Gröbner bases and two-dimensional discrete Fourier transforms (DFTs) for algebraic-geometric codes. In this study, the scheme is improved and reduced for a class of algebraic-geometric codes including Hermitian codes. We often employ the recursive formula from the Gröbner bases of locator ideals for some sets of rational points and employ two types of DFTs that satisfy the Fourier inversion formula. We generalize the functioning of the generator polynomial for Reed-Solomon codes and develop effective systematic encoding for Hermitian codes. Our encoding has linear-order computational complexity and is efficiently compatible with the entire decoding that includes error-location and error-evaluation.

1. INTRODUCTION

The author proposed in 6) a unified system of encoding and decoding via Gröbner bases and two-dimensional discrete Fourier transforms (DFT) for algebraic geometric codes. As for the encoding for Hermitian codes, Chen-Lu proved that Heegard-Little-Saints' encoding, which utilizes Gröbner basis of modules, had linear-order computational complexity. On the other hand, Agarwal-Koetter-Popovici realized different linear complexity encoding, which consists of Reed-Solomon (RS) encoders and matrix multiplications by using cyclic structure among the rational points on Hermitian curves, in their ISIT 2007 paper. These two results focus on the encoding side of Hermitian codes.

In this research, we improve all these results for Hermitian codes and integrate encoding with decoding efficiently. We exploit two different types of one-dimensional DFTs and their inversion formulae without matrix multiplication. First, we establish simple but non-systematic encoding for Hermitian codes that generalizes the encoding for RS codes by using one-dimensional inverse DFT (IDFT), that is, the Mattson-Solomon polynomial. Since syndromes correspond to the partial values of DFT, we also obtain concise decoding via Berlekamp-Massey-Sakata (BMS) algorithm together with the estimation of error-values. Next, we establish systematic encoding for Hermitian codes in the sense of the separation of given information and generated redundant part in a resulting codeword. We often use the recursive formula from Gröbner bases of locator ideals for some sets of rational points such as the locations of redundant symbols or those of errors. These types of Gröbner bases generalize the generator polynomial with its $(n-k)$ consecutive roots and the error-locator polynomial for RS codes. Our systematic encoder has linear-order computational complexity and can be combined with decoder including the location and evaluation of errors.

Furthermore, we propose a novel encoding and decoding system for RS codes as an application of our efficient encoding scheme for algebraic geometric codes by Gröbner bases and DFT. Our proposed system is based on the extension of syndromes by the feedback shift-resister synthesis constructed

2008年2月5日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(豊田工業大学工学部)

from error-locater polynomial. Then the error values are computed from the inverse DFT of the extended syndromes. The computational complexity of DFT on finite Galois fields can be reduced by employing fast prime factor DFT. Since the calculator of syndromes for 64-error correctable RS codes over GF(2^{10}) has the same circuit scale as ($2^{10}-1$)-point DFT processor, our proposed method has the advantage of eliminating the Chien-search and error-evaluator parts in the conventional decoder. The circuit scale of the proposed encoding and decoding system is estimated as approximately 40% reduction except RAM part in comparison with that of the conventional system for 30-error correctable RS code over GF(2^{10}).

2. HERMITIAN CODES

Let $\mathbf{X}$ denote a Hermitian curve over $K:=\mathrm{F}_{q^2}$ defined by the equation $Y^q+Y=X^{q+1}$, where q is a power of a prime integer. The genus of $\mathbf{X}$ is given by $g:=q(q-1)/2$, and $\mathbf{X}$ has only one K-rational point P_∞ at infinity. We fix a primitive element α of K. Consider a trace map $\mathrm{Tr}:\mathbf{F}_{q^2}\to\mathbf{F}_q$ ($\mathrm{Tr}(y):=y^q+y$). This Tr is $\mathbf{F}_q$-linear, its image is $\mathbf{F}_q$, and kernel is $y_0\mathbf{F}_q$ with $y_0^{q-1}+1=0$. Then we have

$$\mathrm{Tr}^{-1}(1)=y_1+y_0\mathbf{F}_q \text{ with } y_1^q+y_1=1$$

and obtain a representation of all K-rational points of Hermitian curve. Since $x^{q+1}\in\mathbf{F}_q$ for all $x\in\mathbf{F}_{q^2}$, we can see that finite q^3 K-rational points have the form

$$(X,Y)=(x,x^{q+1}(y_1+y_0y)) \text{ or } (0,y_0y)$$

for $x\in\mathbf{F}_{q^2}^\times$ and $y\in\mathbf{F}_q$. For later use, the part y_1+y_0y is indexed as follows:

$$\beta_{-1}:=y_1,\ \beta_j:=y_1+y_0\alpha^{(q+1)j},\ j=0,\cdots,q-2.$$

In this paper, we mainly consider shortened Hermitian codes of length $n:=q^3-q$ on K-rational points with non-zero X. Then, we represent all data concerning to the codewords by the array of type (c_{ij}), $c_{ij}\in\mathbf{F}_{q^2}$ for

$$(i,j)\in\Phi:=\{0\le i\le q^2-2,\ -1\le j\le q-2\},$$

and we regard c_{ij} as the symbol on $(\alpha^i,\alpha^{(q+1)i}\beta_j)$.

To define Hermitian codes in terms of DFT, we define *horizontal DFT* ($\tilde{c}_{kl}$) and *horizontal IDFT* ($\hat{c}_{kl}$) *by*

$$\tilde{c}_{kl}:=\sum_{j=-1}^{q-2}c_{kj}\beta_j^{l+1},\ \hat{c}_{kl}:=\sum_{j=-1}^{q-2}c_{kj}\beta_l^{q-2-j}+c_{k,-1}.$$

Then, just as the ordinary discrete Fourier transforms, these two transforms are inverse each other, i.e., $\tilde{\hat{c}}_{ij}=\hat{\tilde{c}}_{ij}=c_{ij}$. Furthermore, we define *vertical DFT* ($\bar{c}_{kl}$) and *vertical IDFT* ($\check{c}_{kl}$) by

$$\bar{c}_{kl}:=\sum_{i=0}^{q^2-2}c_{il}\alpha^{ki},\ \check{c}_{kl}:=-\sum_{i=0}^{q^2-2}c_{il}\alpha^{-ki}.$$

Then we again have inversion formula $\check{\bar{c}}_{ij}=\bar{\check{c}}_{ij}=c_{ij}$. Now, Hermitian codes can be defined as follows. Let

$$\Phi_m:=\{(i,j)\in\Phi\mid qi+(q+1)(j+1)\le m\}\subset\Phi,$$

and note that the value $qi+(q+1)(j+1)$ corresponds to the pole order at the infinity of Hermitian curve.

Definition 1 1 *We call the following* $\mathbf{C}(m)$ *Hermitian code:*

$$\mathbf{C}(m):=\{(c_{ij})\in K^n\mid d'_{ij}=0,(i,j)\in\Phi_m\},$$

where $d'_{ij}:=d_{i'j}$ with $i':=i+(q+1)(j+1)$ mod (q^2-1) and $d_{ij}:=\tilde{c}_{ij}$.

This definition is equivalent to that for the ordinary Ω-type one-point Hermitian codes. Note that it does not depend on the order of two DFTs, i.e., $\tilde{\bar{c}}_{ij}=\bar{\tilde{c}}_{ij}$.

Now we have $n-k=\sharp\Phi_m$, where k is the number of information symbols. For simplicity, we often assume $m>2g-2$; then, we obtain $\sharp\Phi_m=m-g+1$.

Definition 2 2 *Let* $(c_{ij})\in K^n$ *be any array.*

Syndromes of (c_{ij}) *are defined as* $(n-k)$ *values* $(d'_{ij})_{(i,j)\in\Phi_m}$.

In other word, a codeword of $\mathbf{C}(m)$ is equivalent to an array having all-zero syndromes.

3. NON-SYSTEMATIC ENCODING BY VERTICAL AND HORIZONTAL DISCRETE FOURIER TRANSFORMS

In this section, we provide an example of a Hermitian code over $K:=\mathbf{F}_9$ with defining equation $Y^3+Y=X^4$ of genus $g=3$, the minimal pole order (first non-gap) $a=3$, and 24 K-rational points of $xy\neq0$ and finite. The primitive element α is fixed to satisfy $\alpha^2+\alpha=1$, and the non-zero element $\alpha^i(0\le i<8)$ is simply denoted as i (respectively, $(0\in\mathbf{F}_9$ as ∞).

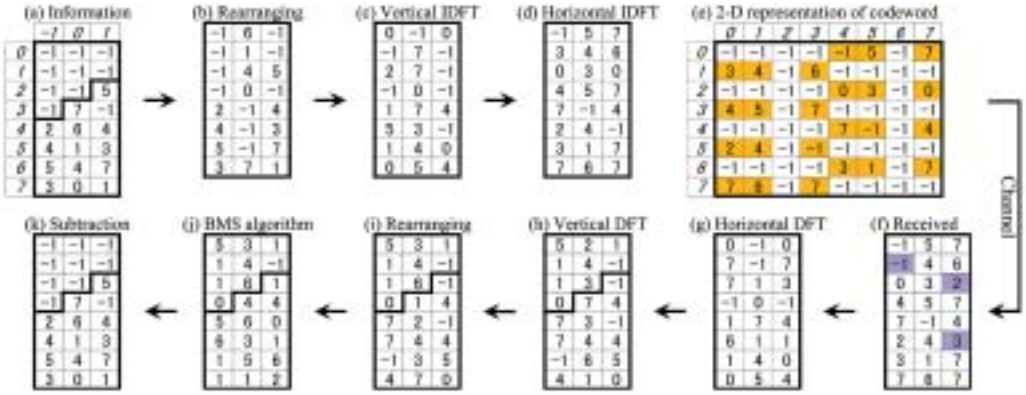


Fig. 1. Flow chart of non-systematic encoding by vertical and horizontal IDFTs and decoding by BMS algorithm with DFTs for Hermitian code over GF(9); the orange squares in (e) indicate the values on the K-rational points with non-zero coordinates, and the purple squares in (f) indicate the erroneous symbols in the received word. Array (d) represents the codeword encoding information (a) and array (k) indicates that three errors have been corrected.

To demonstrate three-error correction, we set $m := 11$. Actually, for t-error correction, we may set $m := 2t+2g-1$ with the determination of unknown syndromes.

Non-systematic encoding of $\mathbf{C}(m)$ is immediately obtained in the notion of Fourier transforms, namely, the IDFTs of an array that vanishes at Φ_m. Moreover, this encoding is unified with the decoding via Berlekamp-Massey-Sakata (BMS) algorithm and syndrome extension. We describe these procedures along Fig. 1. Step (a) is giving an information array, say (I_{ij}), with $I_{ij} = 0$ for $(i,j) \in \Phi_m$. The leftmost column indicates the index i and the top row indicates j. Since $n = 24$ and $n-k = 9$, we can give arbitrary 15 information symbols. Step (b) is rearrangement $(\grave{I}_{ij})$ with $\grave{I}_{ij} := I_{i_{ij}}$, $\grave{\imath} := i-(q+1)(j+1) \bmod (q^2-1)$, which is the reverse of (I'_{ij}) in Definition 1. Step (c) is the vertical IDFT $\check{Y}_{ij}$ of the rearranged array of (b). Step (d) is the horizontal IDFT of the array (c). The resulting array $(c_{ij}) := \hat{\check{Y}}_{ij}$ of (d) is a non-systematic codeword in $\mathbf{C}(11)$, since the syndromes of (c_{ij}) are all zero by the inversion formulae. This encoding generalizes the Mattson-Solomon polynomial encoding of Reed-Solomon codes.

Step (d) is not a part of the algorithm but is the correspondence between Φ and the rational points for convenience. We can see that the codeword symbols in (d) are one-to-one to symbols in (e). Since the Y-axis $\alpha^{(q+1)i}\beta_j$ of non-zero K-rational points are equal to

$$\alpha^4,\ \alpha^5,\ \alpha^7 \quad (i \equiv 0 \bmod 2)$$
$$\alpha^0,\ \alpha^1,\ \alpha^3 \quad (i \equiv 1 \bmod 2)$$

for $j = -1,0,1$, we obtain this correspondence.

Step (f) represents a received word $(r_{ij}) := (c_{ij}) + (e_{ij})$ through a channel. The three shadowed values includes errors $e_{ij} \neq 0$ but are still not known by receiver. The following steps are for decoding to correct these faults. We see that all random three errors can be corrected by DFTs and BMS algorithm.

Step (g) is the horizontal DFT $(\tilde{r}_{ij})$ at array (f). Step (h) is the vertical DFT $(\bar{r}_{ij})$ at array (g). Step (i) is rearrangement $((\bar{r})'_{ij})$. By the linearity and inversion property of DFTs, we have $(\bar{r})_{ij} = I_{ij} + (\bar{e})_{ij}$. Thus the nine values $\{(\bar{r})'_{ij}\}_{(i,j) \in \Phi_m}$ are the syndromes that agree with $\{(\bar{e})'_{ij}\}_{(i,j) \in \Phi_m}$ since $I_{ij} = 0$ for $(i,j) \in \Phi_m$. The other 15 values on $\Phi \backslash \Phi_m$ are the information *plus* the extended syndromes $\{(\bar{e})'_{ij}\}_{(i,j) \in \Phi \backslash \Phi_m}$, which will be calculated at the next and removed.

Step (j) consists of two operations. First, from the nine syndromes, we compute the error-locator polynomials, that is, the Gröbner basis of error-locator ideals. Next, we extend syndromes $((\bar{e})'_{ij})_{(i,j) \in \Phi_m}$ to the whole $((\bar{e})'_{ij})_{(i,j) \in \Phi_m}$ by the recurrences from this basis. This enlargement is basically the linear feedback shift register synthesis and is done by the same architecture as that of BMS algorithm. The array (j) is the resulting enlarged syndromes.

The last step (k) is the subtraction $(\bar{r})'_{ij} - (\bar{e})'_{ij}$ of

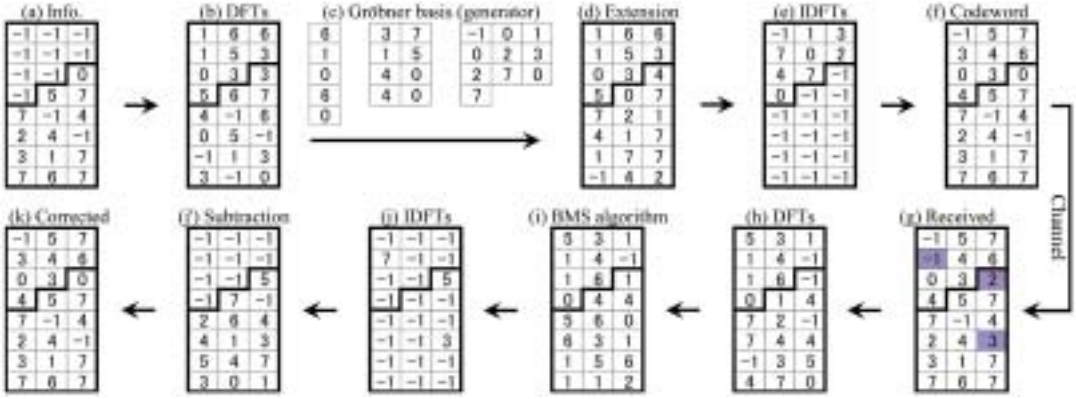


Fig. 2. Flow chart of systematic encoding by DFTs and Gröbner basis and decoding by DFTs and BMS algorithm for Hermitian code; array (f) represents a systematic codeword and array (k) indicates that the the correct information has been obtained.

array (h) from (g), and we obtain the correct information (I_{ij}) identical with (a). Note that the error-value formula such as the Forney formula is *not* used in our decoding. This well-known evaluation of errors is compatible with our IDFT encoding well.

This non-systematic codec (both encoding and decoding) scheme, which is based on two different Fourier-type transforms on $\mathbf{F}_{q^2}^{\times}$ and $\mathbf{F}_q$, specializes that of 6) to Hermitian codes. While the two-dimensional DFT in 6) requires only one (q^2-1)-point DFT processor (and double processing), our codec requires not only this processor but also another q-point (I)DFT processor on $\mathbf{F}_q$. However, our codec can decrease the total complexity by reducing the computational area $(\mathbf{F}_{q^2}^{\times})^2$ to $\mathbf{F}_{q^2}^{\times}\times\mathbf{F}_q$. Thus, we can see that the computational complexity for encoding part has been reduced to q^3-order, that is, linear order with respect to the code length. Note also that all finite-field multiplications are constant in our encoding.

4. SYSTEMATIC ENCODING

For practical purpose, we next consider effective systematic encoding and its decoding for Hermitian codes. Similarly as in 6), we can obtain a satisfactory solution.

As preliminaries, we choose $\wp$ and $\wp'$ so that $\wp\cup\wp'$ agrees with all q^3-q non-zero rational points of Hermitian curve, $\wp\cap\wp'=\Phi$, and $\sharp\wp=n-k$. We regard $\wp$ as the redundant-point set and regard $\wp'$ as the information-point set. We calculate, in advance, the Gröbner basis of the locator ideal $I_\wp$ at $\wp$. In an example of Fig. 2, the boxes at the array (a) indicate $\wp$, and we obtain the Gröbner basis (by, e.g. BMS algorithm) as in Fig. 2(c). We chose $\wp$ from Φ_m, and indeed $\wp$ has ambiguity and only has to satisfy that the support of the Gröbner basis for $I_\wp$ is generic, that is, the support agrees with Φ_m. Our basis of (c) satisfies this assumption, which is not particular since the generic support has the probability $(q^2-1)/q^2$. These types of Gröbner basis generalize the generator polynomial of Reed-Solomon codes.

After these preliminaries, we describe our systematic codec along Fig. 2. Step (a) represents $k=15$ information symbols. To obtain the same codeword (c_{ij}) at (c) in Fig. 1, we choose the part $(I_{ij}:=c_{ij})_{(i,j)\in\Phi\setminus\Phi_m}$ of (c) in Fig. 1 and $(I_{ij}:=0)_{(i,j)\in\Phi_m}$. Step (b) is the horizontal and vertical DFTs $((\bar{I})'_{ij})$, and the nine values on Φ_m are the syndromes of information array (a). Step (d) is the extension of syndromes in (b) by the recursive formulae from the generator (c). This step is similar to the second half of step (j) in Fig. 1. At the step (e), we obtain the redundant part of a codeword as the array after IDFTs of extended syndromes (d). Then the values outside Φ_m automatically become zeros. At the step (f), by subtracting the redundant (e) from the information (a), we obtain a codeword, since the syndromes of ((a) minus (e)) are all zeros from its construction.

Step (g) represents a received word (r_{ij}). Step (h) is syndromes $((\bar{r})'_{ij})$ after the two DFTs. Step (i) is composed of BMS algorithm and syndrome-extension by the error-locators. This step is

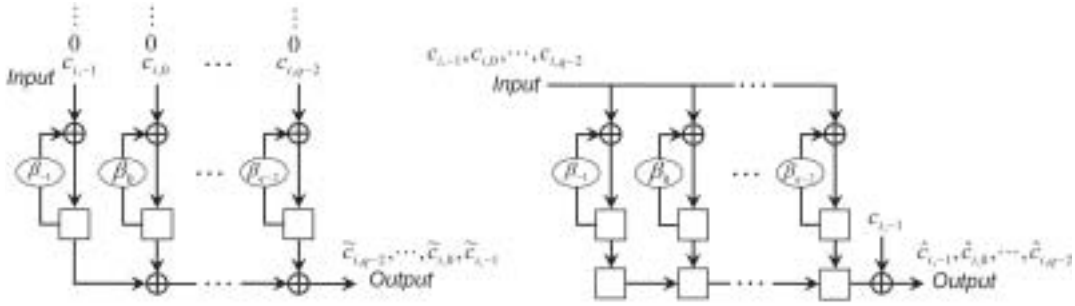


Fig. 3. A processor for computing the horizontal discrete Fourier transform (DFT), where the ellipse indicates a constant multiplier and the square indicates a shift register with multiplexer. It also shows that the same processor can be used for computing the horizontal inverse discrete Fourier transform (IDFT).

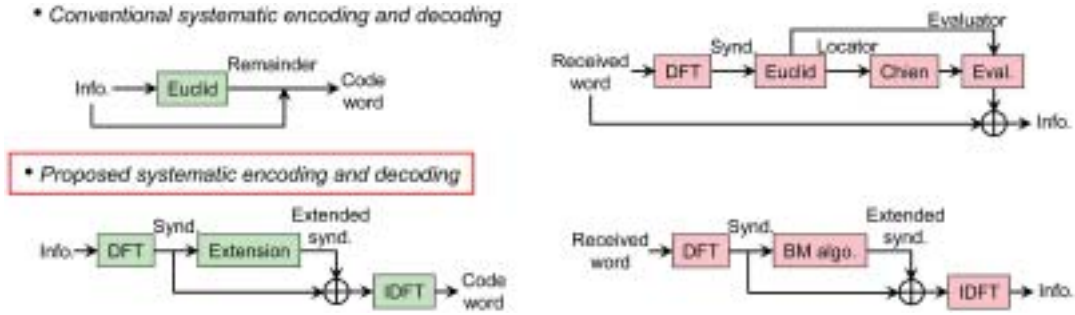


Fig. 4. Outline of encoding and decoding for Reed-Solomon codes.

completely equivalent to that of the non-systematic case. At the step (j), the error vector (e_{ij}) is obtained after two IDFTs, or we may compute the DFTs of the codeword by subtraction as (j′). Finally, by subtracting (j) from (g), the correct codeword and information are obtained at the step (k).

Thus, we have seen that the procedure (b,d,e) of our systematic encoding has the identical flow as that (h,i,j) of our decoding, similarly in 6). This fact implies that our encoding can be proceeded on the common circuit of our decoding in practical implementation. In addition, we notice that each IDFT can be also performed in each DFT processor; it is well-known for the vertical (ordinary) DFT and is described in Fig. 3 for the horizontal DFT. One can apply the fast prime factor DFT[10] to the vertical (q^2-1) -point DFT to reduce its circuit size. While, in the study[1] by Agarwal *et al.*, the systematic encoder is made up of RS encoders and matrix-multiplications, our construction has made use of the common structure between encoder and decoder.

5. APPLICATION: LOW-COMPLEXITY ENCODER AND DECODER FOR REED-SOLOMON CODES

As an application of the previous result, we obtain a novel encoding and decoding architecture for RS codes. The proposed encoding and decoding method has the possibility of reducing the circuit-scale of the conventional RS decoders. Recall that the conventional encoding for RS codes is performed by polynomial division with generator polynomial as shown in the upper left part of Fig. 4, and that the conventional decoding for RS codes is performed by extended Euclidean algorithm to calculate error-locator polynomial, Chien search for locating errors, and Forney formula for error-evaluation, as shown in the upper right part of Fig. 4. If we have received a code-polynomial $r(x) = c(x)+e(x)$ containing an error polynomial $e(x)$ from a channel, the values of syndromes $\{e(\alpha^{\kappa})\}$ $(0 \le \kappa < n-k)$ can be computed as $\{r(\alpha^{\kappa})\}$ by substituting the roots of the generator polynomial into the received code-polynomial. We notice that $\{r(\alpha^{\kappa})\}$ can be also considered as the part of the DFT of vector (r_h).

In Fig. 4, we show the proposed systematic en-

Table 1. Comparison between the coventional system and our proposed one for 30-error correctable Reed-Solomon code over GF(1024).
The rightmost table indicates the total number of NAND gates composing each system.

Conventional system

Element	Number of elements					Total
	Encoder	Synd.	Extended Euclid	Chien search	Error-eval.	
Addition	60	60	1	60	2	183
Multiplication	0	0	2	0	0	2
Constant	60	60	0	90	2	212
Shift register	60	60	128	60	5	313
2-in multiplexer	0	0	11	1	6	18
4-in multiplexer	0	0	3	60	6	69

Proposed system

Element	Number of elements		Total
	DFT	BM algo.	
Addition	128	1	129
Multiplication	0	2	2
Constant	128	0	128
Shift register	128	128	256
2-in multiplexer	0	11	11
4-in multiplexer	0	3	3

System	Total number of gates
Conventional	83282
Proposed	48802

coding and decoding applied to RS codes, where "Ext." in the lower left part of Fig. 4 indicates the extension by Gröbner basis that is the generator polynomial in the RS-code case. We can see that our decoding procedure does not require Chien search and Forney formula, where Berlekamp-Massey (BM) algorithm is appropriate for this decoding system instead of the extended Euclidean algorithm. Thus, our systematic encoding method corresponds to another calculation for the remainder by the Euclidean division. Although IDFT and DFT in this systematic encoding and decoding require large computational complexities, these processor is reduced by fast prime factor DFT similar to fast Fourier transforms (FFT). Thus, we have shown the process of reducing decoding system for RS codes by using our proposed encoding method.

In Table 1, the circuit scale of the proposed encoding and decoding system is estimated as approximately 40% reduction except RAM part in comparison with that of the conventional system, for 30-error correctable RS code over GF(2^{10}).

REFERENCES

1) R. Agarwal, R. Koetter, E. M. Popovici, "A low complexity algorithm and architecture for systematic encoding of Hermitian codes," *IEEE Int. Symp. Inf. Theory*, **24–29** June (2007) pp. 1336–1340.
2) J.-P. Chen, C.-C. Lu, "A serial-in-serial-out hardware architecture for systematic encoding of Hermitian codes via Gröbner bases", *IEEE Trans. Communications*, **vol. 52**, no. 8, Aug. (2004) pp. 1322–1332.
3) C. Heegard, J. Little, K. Saints, "Systematic encoding via Gröbner bases for a class of algebraic-geometric Goppa codes," *IEEE Trans. Inf. Theory*, **vol. 41**, no. 6, Nov. (1995) pp. 1752–1761.
4) H. Matsui, S. Mita, "Inverse-free implementation of Berlekamp-Massey-Sakata algorithm for decoding codes on algebraic curves", *IEEE Int. Symp. Inf. Theory* (*ISIT*), **9–14** July (2006) pp. 2250–2254.
5) H. Matsui, S. Mita, "Inverse-free Berlekamp-Massey-Sakata algorithm and small decoders for algebraic-geometric codes", Submitted to *IEEE Trans. Inf. Theory*, arXiv: 0705.0286.
6) H. Matsui, S. Mita, "Encoding via Gröbner bases and discrete Fourier transforms for several types of algebraic codes", *IEEE Int. Symp. Inf. Theory (ISIT)*, **24–29** June (2007) pp. 2656–2660.
7) H. Matsui, "Efficient encoding and decoding via discrete Fourier transforms and Gröbner bases for Hermitian codes", *Proc. 30th Symp. Inf. Theory and Its Applications (SITA)*, **27–30** Nov. (2007) pp. 110–114.
8) R. Matsumoto, M. Oishi, K. Sakaniwa, "Fast encoding of algebraic geometry codes", *IEICE Trans. Fundamentals*, **vol. E 84-A**, no. 10, Oct. (2001) pp. 2514–2517.
9) S. Sakata, H. E. Jensen, T. Høholdt, "Generalized Berlekamp-Massey decoding of algebraic geometric code up to half the Feng-Rao bound," *IEEE Trans. Inf. Theory*, **vol. 41**, no. 6, Part I, Nov. (1995) pp. 1762–1768.
10) T. K. Truong, I. S. Reed, I.-S. Hsu, H.-C. Shyu, H. M. Shao, "A pipeline design of a fast prime factor DFT on a finite field", *IEEE Trans. Computers*, **vol. 37**, no. 3, Mar. (1988) pp. 266–273.
11) T. Yaghoobian, I. F. Blake, "Hermitian codes as generalized Reed-Solomon codes", *Designs, Codes and Cryptography*, **vol. 2** (1992) pp. 5–17.

超高真空中の清浄な表面をもつ強誘電体の分域構造の研究

渡　部　行　男*

Study of Ferroelectric Domains Having Clean Surface in Ultra High Vacuum

Yukio WATANABE

Standard 180° ferroelectric domain theories are theoretically examined in conjunction with the permittivity for the depolarization field. The polarization induced by the depolarization field, the domain width and the energy change are estimated simultaneously. This estimation indicates the inconsistency of the theory with experiments. The examinations of the inconsistency suggest that non-dielectric electrical screening mechanisms, which are located at least partly inside the ferroelectric, should exist. Alternatively, for the theory to be valid, we need to assume the premise that the 180° domains emerge due to the substantially screened polarization and the high permittivity represents the screening at least partly by free charges. A preliminary revision of the theory by use of a screening factor is proposed and shown to agree with the experiments. To examine this conclusion of the existence of the non-dielectric electrical screening mechanisms, we have studied experimentally the electrical properties of clean $BaTiO_3$ surface in ultra high vacuum. Indeed, we have found that the $BaTiO_3$ surface exhibits a finite conductance even at stoichiometric and oxygen excess composition. This finding implies an intrinsic existence of electron and hole layers on clean ferroelectric surface, which is a verification of the existence of non-dielectric electrical screening mechanism indicated by the analysis of 180° ferroelectric domain theories.

1. 背景と目的

強誘電体や磁性体では, “分域” と呼ばれるメゾスケール (nm-μm) で秩序パラメーターが揃った領域がある. 分域は, 基本単位である原子スケールの構造と同様に, 強誘電体の基本的な巨視的物性として重要で, その理解や制御は応用にも不可欠である. このため, 数多くの理論的と実験的な分域の研究が古くから国内外で報告され, 十分理解されていると思われてきた.

強誘電体の分域の代表的なものは, 非強誘電性結晶の双晶に対応する *ac* 分域 (90° 分域) と, 強誘電体に特有な *cc* 分域 (180° 分域) が知られている (図 1). さらに, 分域境界に正または負の分極電荷が生じ, 静電気学的には不安点と考えられる head-to-head または tail-to-tail 分域も報告例がある. 最近, 分極から生じる電場 (反電場) を考えると 180° 分域は不安定で, 90° 分域をつなげたような環状分域 (磁性体では知られている) が存在するという第一原理計算を応用した理論結果もある.

2008 年 2 月 1 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(九州大学理学部物理科学)

90° 分域は, 主に応力や結晶歪によると考えられ, 結晶学的異方性をもつため, 偏光顕微鏡, X 線回折, ラマン分光等の様々な古典的な方法も測定できる[1]. 一方, 180° 分域は主に静電気によると考えられ, 従来は, エッチングなどの間接的方法や電子線回折非線形応答等の測定法に限定された. 近年は, 様々な走査プローブ顕微鏡と放射光によりナノスケールの分域まで測定が可能になった. 従来, 安定な分域の幅や分域壁幅などが比較され, 実験と理論の一致はよいと考えられていた. しかし過去の 90° 分域壁幅の理論値に比べ, 近年の薄膜での実験結果は桁違いに薄いことが報告されている.

また, 180° 分域の理論は, 水分等の吸着物がない場合に提出されているが[2)~4)], これを実現できるのは超高真空の清浄表面であるが, そのような実験は報告されていない. この意味では, 理論を証明するような実験はなかったとも言える. このような厳密な実験と理論の比較の不在の背景には, 強誘電体中の欠陥の影響が大きいためそもそも実験と理論の比較は無理という考えもあると推測される. さらに, 理論の検証には, 分域幅, 分域壁幅の比較だけでなく, 分域形成による安定化エネルギー, 誘起

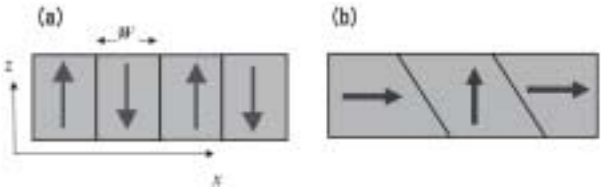


図 1. 典型的な強誘電体分域
(a) *cc* 分域 (180° 分域) (b) *ac* 分域 (90° 分域)

分極の大きさ, 分域内の分極分布等を総合的に検討する必要があるが, 従来なされていなかった.

このため, 本研究では, 特に 180° 分域に注目して, 理論的および実験的に再検討を行った. 上記の理由で, 実験上には, 超高真空の清浄表面を使うことが必須であり, その特性を研究した.

2. 理　　論

強誘電体の自発分極が表面に垂直で表面が十分広い場合, 分極電荷が正負に並ぶ 180° 分域 (cc 分域) を形成して安定すると考えられている (図 1 (a))[2)~4)]. この理論は磁性体の Kittel 理論を強誘電体に適用し, 分極電荷から生じる電場 (反電場) と分域壁エネルギーのバランスで説明する. このため, 磁性の分域理論と同様に, 遮蔽電荷が存在しないことを要請して定式化する. 静電ポテンシャル ϕ を用いた定式化 $\varepsilon_x\partial^2\phi/\partial x^2+\varepsilon_z\partial^2\phi/\partial z^2=0$ では, 強誘電体の線形誘電率 $\varepsilon_x, \varepsilon_z$ を用いているが, その整合性の報告はないので, これを理論的に検討した.

ここで, 強誘電体は完全な絶縁体と仮定する. 180° 分域理論の問題点の一つは, 反電場に線形誘電率を用いる点であるが, まず, 1 次元 (単一分域) の場合に, 線形誘電率の使用は不適切であることを証明した. 次いで, 帯状と千鳥格子型の 180° 分域での安定性の差は小さいため, 180° 分域の場合を検討した. 線形誘電率 $\varepsilon_x, \varepsilon_z$, 強誘電体厚み $2l$, 吸着層厚み t に対する, 安定な分域幅 W, 全エネルギー $E_{ew}(\Delta T_c)$, 誘起分極 ΔP_x (もとの分極方向に垂直な成分＝面内で分域壁に垂直な成分), ΔP_z (もとの分極方向＝表面に垂直な成分) を計算した (図 1 (a)).

実験では, 180° 分域の有無で相転移温度が 10℃ 変わることはない. このためには, 図 2 (a) から, 誘電率は, 少なくとも, 通常の線形誘電率 500, 2000 程度が必要である. また, 結晶の厚みが 20-100μm の場合, 実験で観測される 180° 分域の幅は, 1μm 前後なので, 同様に 500, 2000 程度が必要であり, これらは, 従来の分域理論やその適用例の通りである. しかし, このような大きな誘電率を用いると, 誘起される分極 $\Delta P_x/P_{S0}=\chi_x\varepsilon_0E_x/P_{S0}$ がもとの分極より大きくなり, $\Delta P_z/P_{S0}=\chi_z\varepsilon_0E_z/P_{S0}$ が殆ど元の分極と同じ大きさで逆向きになるため, もとの分極が消失する. この結果は, 環状分域の存在を示唆し, 最近の第一原理計算の 1 報告とは一致する. しかし, 通常

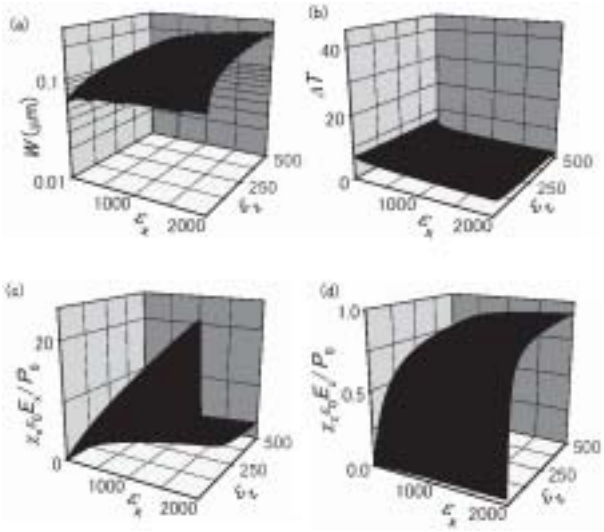


図 2. 20 μm 厚の $BaTiO_3$ の分域幅 W
(a), キュリー温度の変化 ΔT_C で表した全エネルギー増加量 (b), 誘起分極 $\Delta P_x/P_{S0}=\chi_x\varepsilon_0E_x/P_{S0}$ (c) $\Delta P_z/P_{S0}=\chi_z\varepsilon_0E_z/P_{S0}$ (d) の $\varepsilon_x\varepsilon_z$ 依存性. ΔP_x の値は $(x, z)=(0.5\ W, l)$, ΔP_z の値は $(x, z)=(0.95\ W, l)$ の値 ($2l$ が強誘電体厚み). 無限に厚い水吸着層があるとしている. もし, 吸着層がないとするとさらに実験と矛盾する.

の強誘電体では実験で報告がなく, また応力が巨大になるので考えにくい. 尚, 図 2 では, 無限に厚い水の吸着層を仮定しているが, 超高真空の清浄表面に対して計算とすると, より合わなくなる.

このため, これらの量全てが物理的に意味のある値をとるには, 吸着層が必要なだけでなく, 吸着層が非現実的に高濃度の自由電荷を含有する必要があることがわかる. 即ち, 従来の 180° 分域理論の枠組みでは, 安定な分域幅, 全エネルギー, 誘起分極を自己無撞着に説明することができない.

また, 分域理論と同様の問題として, 線形誘電率を用いて薄膜のサイズ効果を議論している例[5)]が散見される. これは, 理論的に自己矛盾しており, 一方自己無撞着に非線形誘電率を用いると実験よりも不安定な結果しかでないという問題がある.

これらの問題で, もし線形誘電率 $\varepsilon_x, \varepsilon_z$ が, 分極の変化でなく, 自由電荷による遮蔽を実効的に表していると考えれば, 全て整合する. 即ち, 分域理論や反電界理論を従来の枠組みの中で検討すると, 強誘電体表面の自由電荷の存在の必要性が示唆される. 実際, 強誘電体を同一構造の半絶縁体に強誘電体の自発分極で持続的に伝導層を誘起することを報告者らが世界で最初に発見しているので[6)], もし, 強誘電体に接するものがなければ, 強誘電体が自分自身内に電荷を誘起することは十分期待できる. 尚, 上記の第一原理計算で環状分域ができるのは, 自由電子の効果をいれていないためではないかと考えられる. この電荷が実験で検証できるかが課題であるが, このよ

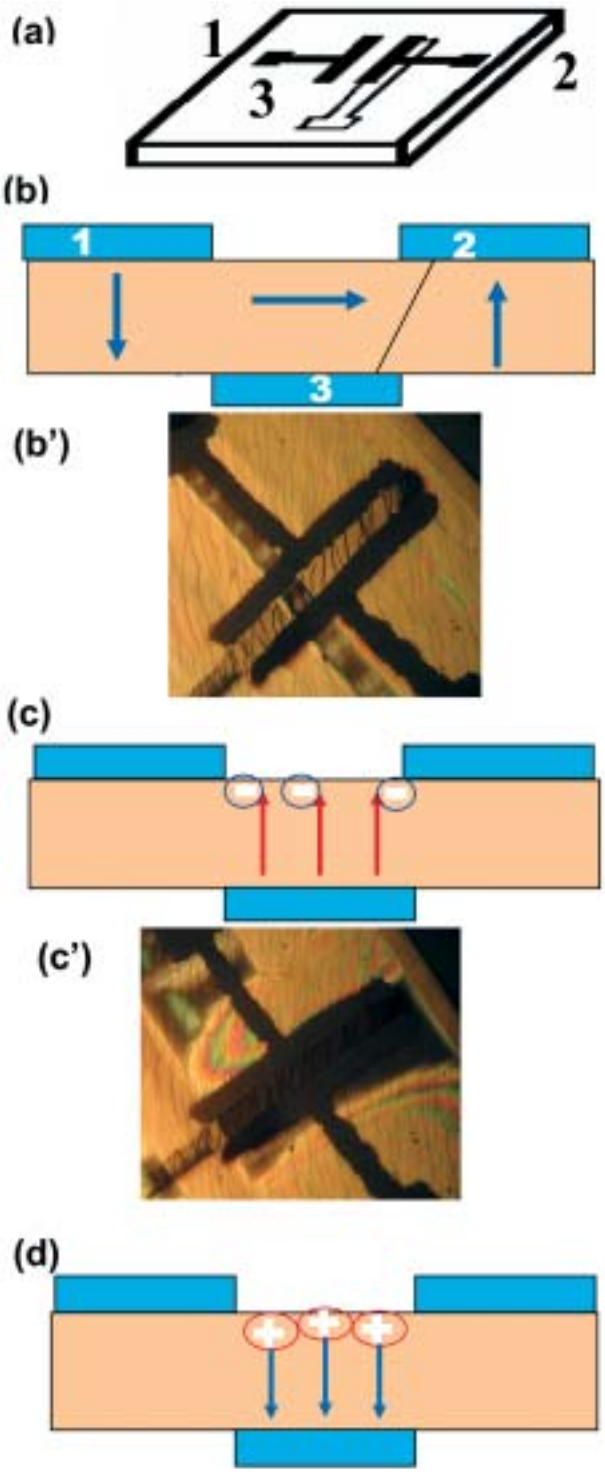


図 3. 実験法: (a) 試料と電極 1-3 の配置, 表面伝導は 1-2 間に電圧印加し電流測定, 分極制御は 1, 2-3 間に電圧を印加. 分極がランダム (b), 上向き $P_S\uparrow$ (c), 下向き $P_S\downarrow$ (d) での表面のホール⊕電子⊖の蓄積状. (b') (c') 夫々の状態の偏光顕微鏡による分極状態確認.

うな電荷を議論するには, 表面の吸着層を除くために超高真空での清浄表面の研究が必要である. 以下に, 自由電荷の検証には表面伝導率を用いた実験を報告する.

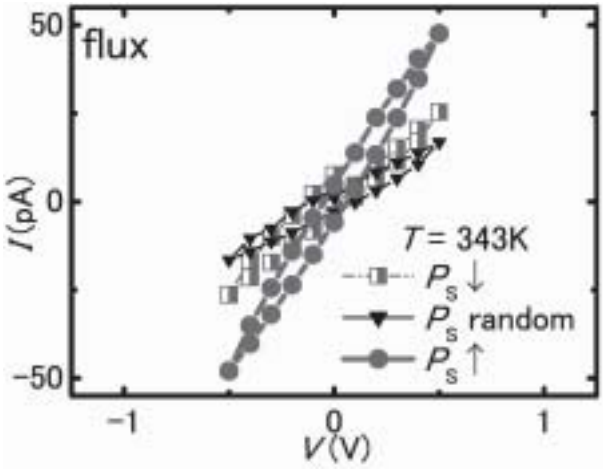


図 4. 純酸素中 900℃ でアニール処理した $BaTiO_3$ 単結晶 (flux 法作製) の超高真空中での表面伝導の IV 特性. 電気伝導度は, $P_S\downarrow$, $P_S\uparrow$ ランダムの順に高い. $P_S\downarrow$ はホール蓄積, $P_S\uparrow$ は電子蓄積の上表面に対応する.

3. 実　　験

試料に, バルク伝導が無視で絶縁体とみなせる $BaTiO_3$ の as-grown 単結晶を用いた. その表面の原子力間顕微鏡で測定では, 規則正しい原子ステップを確認した. 試料には, 図 3 (a) のような電極をつけて, 分極の制御 (図 3 (b)-3 (d)) と表面伝導の測定を行った. 尚, 表面伝導測定中は, 電極 3 の電位は浮いている.

これらの試料の表面の電気特性を超高真空中で測定では, 自発分極が電子を誘起する方向に揃っている時のみ, 高い表面伝導を示した. 尚, 表面の水分の寄与は, 超高真空中で 130℃ 加熱処理, −180℃ でも伝導が顕著という点から排除できる. 表面の酸素抜けは, 分極が伝導を決めること, 超高真空中の長期保持で伝導低下, 超高真空 130℃ 加熱の繰り返しで表面伝導が不変, 高温還元処理し茶黒化した $BaTiO_3$ 単結晶以上に表面伝導を示すこと等から排除できことから, 世界初の強誘電体上の自発的電子層の発見として報告した[7].

しかし, 酸素抜けでも起こる電子層の伝導のみ見え, ホール層の伝導が見えない. 即ち, 分極上向きでは伝導高いが, 下向きでは低いので, 酸素の欠陥という非本質的要因の排除が不十分に思える. この点とキュリー点をよぎる伝導の変化の検証をさらに行った. 酸素欠巻の効果を可能な限り排除するため, $BaTiO_3$ 単結晶を純酸素圧中 1000℃ でアニール処理した.

この試料 (flux 法で作製) では, 電子蓄積を示す $P_S\uparrow$ でなく, 従来伝導率が低かったホール蓄積の状態 $P_S\downarrow$ が最も高い電気伝導率を示した (図 4). 酸素以外の不純物の効果でないことを確認ですするため, 純度が高いことが保障されている TSSG (Top seed solvent growth) 法で作製した $BaTiO_3$ 単結晶を用いた. 但し, 切断加工のため, flux 法のように原子ステップを表面に確認できる程

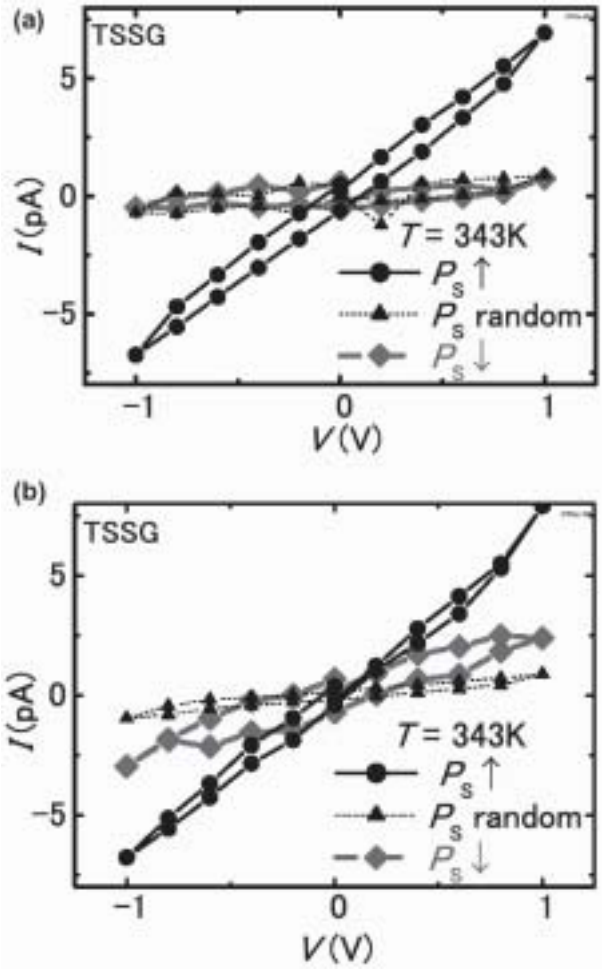


図 5. 純酸素 350℃ アニール処理前 (a) 後 (b) の $BaTiO_3$ 単結晶 (TSSG 法作製) の, $P_S\downarrow$, $P_S\uparrow$ ランダム状態の超高真空中での表面伝導の IV 特性.

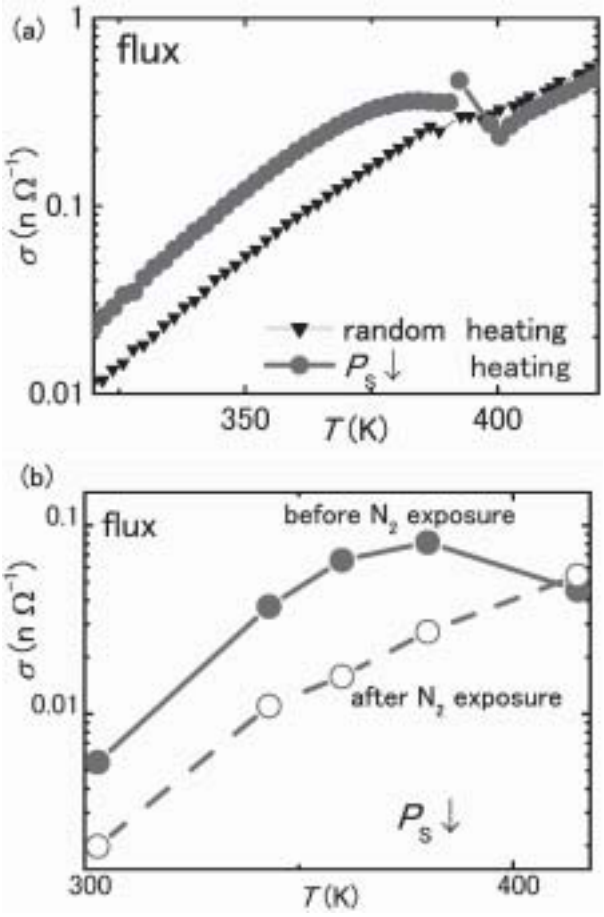


図 6. 純酸素中 900℃でアニール処理した $BaTiO_3$ 単結晶 (flux 法製) の超高真空中での (a) ランダムと $P_S\downarrow$ 状態の表面伝導度の温度依存性と (b) $P_S\downarrow$ 状態の表面伝導度の窒素暴露前後の温度依存性.

には平坦でないとい欠点がある. この結果も, flux 法に比べて電気伝導度が低い以外は, flux 法の結果と整合し, 酸素アニールにより, $P_S\downarrow$ の電気伝導率が増加することが確認できた (図 5)[8].

さらに, ホール蓄積状態の $P_S\downarrow$ の電気伝導度は, キュリー温度 (約 390 K) から急激に低下し, キュリー温度以上ではランダム状態のものと同じになる (図 6 (a)). このことは, 酸素欠陥でなく分極が伝導の原因であることを示す. また, ホール蓄積状態の $P_S\downarrow$ の表面伝導度は, 窒素に暴露すると, 暴露前の 5 分の 1 程度まで低下するので, 極く表面のホールによる伝導であることが示される (図 6 (b)). 尚, 表面伝導は, 10 日以上安定に存在する[7]ので, 通常の 180° 分域理論に反して, 単一分域が準安定でありえることを示す.

4. 結　　論

従来の確立した 180° 分域理論自体の枠組みの中で, この理論には自由電荷による遮蔽が必要であることを示した. このことを, 実験的に検証するため, 超高真空中で清浄な強誘電体の表面状態を測定した. この手段として, 典型的強誘電体として $BaTiO_3$ 単結晶を選び, 分極と表面伝導の関係を調べ, 世界ではじめて電界効果により酸化物内に電子層とホール層の両方が持続的に誘起できることを示すと共に, 分域理論の検討結果の妥当性を証明した.

謝辞　本研究の一部は科学研究費補助金　基盤研究 B 19340084 の支援を受けましたのでここに謝辞いたします. また, 豊田理研研究嘱託に厚く感謝いたします.

参 考 文 献

1) Y. Ishibashi and E. H. Salje, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **71** (2002) 2800.
2) T. Mitsui and T. Furuuchi, *Phys. Rev.*, **90** (1953) 193.
3) A. Kopal *et al.*, *Ferroelectr.*, **223** (1999) 267.
4) S. K. Streiffer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002)

06760.
5) D. J. Kim *et al*., *Phys. Rev. Lett*., **95** (2005) 237602.
6) Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett*., **66** (1995) 1770; Y. Watanabe, *Phys. Rev*., **B57** (1998) 789; Y. Watanabe, US Patent USP (1995) 5418389.
7) Y. Watanabe *et al*., *Phys. Rev. Lett*., **86** (2001) 332.
8) Y. Watanabe, *Ferroelectrics*., **355** (2007) 13–18.

高次脳機能解析による記憶再認時の脳内ネットワークの研究

—虚偽検出への応用の検討—

斎　藤　恵　一*

Cortical Network during Deception Detection by Functional Neuroimaging

Keiichi SAITO

We examined the coherence of cortical network during deception detection. First, we performed combined EEG-MRI experiments during the Guilty Knowledge Test (GKT) using number cards which has been used to model deception and 5 right-handed healthy participants performed the experiment. The superior frontal gyrus, the anterior cingulate cortex and the inferior parietal lobule were activated and the P 300 event-related brain potential (300–450 ms) was detected at only "Lie" card. Secondly, we measured magnetoencephalography (MEG) data during GKT and the other 5 right-handed healthy subjects participated in the next experiment. The coherence between the superior frontal gyrus and the inferior parietal lobule showed significant differences between "Lie" card and "truth" cards during P 300 emerging. This result indicates that the coherence of cortical network is useful for GKT.

1. は　じ　め　に

虚偽検出は, 皮膚抵抗反応, 呼吸運動, 脈波といった末梢神経系活動を指標としてこれまでおこなわれてきた. これらの末梢神経系反応は, 中枢での認知情報処理の結果に起因することから, 中枢神経系の活動が注目されている. その指標の 1 つである事象関連脳電位 (Event related potentials: ERP) は有効性が認められてきている[1]. たとえば, 模擬窃盗課題を行わせた被検者に対し, 盗んだ品物 (裁決刺激) と盗んでいない品物 (非裁決刺激) の画像を無作為に呈示した場合, 盗んだ品物の画像に対して, ERP の 1 つである P300 が生起することが報告されている.

虚偽検出時の脳活動部位を特定する基礎的研究も始められている[2]. 頭皮上の電極から計測される脳波は, 神経細胞外部の電位を反映してはいるが, 髄膜, 髄液, 骨, 筋肉, 皮膚など導電率の異なるいくつもの介在組織の影響を受けている. そのため, 実際の脳電位活動の正確な部位を特定することは難しい. そこで虚偽検出時の活動部位を特定するために, 電気的神経活動に付随して起きる血流や代謝の変化を測定する機能的磁気共鳴画像法 (functional Magnetic Resonance Imaging: fMRI) に注目が集まっている. fMRI は, 時間分解能は高くはないが空間分解能に優れているため活動部位を特定するのに適している. 近年では脳波計測装置の改良によって, 高時間分解能を有し神経細胞の電気的活動を観察することができる脳波と高空間分解能を有する fMRI を同時に測定することができるようになり, 特徴的な電気的神経活動が発生したときの脳活動部位を同定する試みが始められている[3].

脳波と同様に時間分解能が高く, かつ脳波よりも電気的神経活動を局在的に捉えることができる方法に脳磁界計測がある. 脳磁界は, 脳波に比べ介在組織の影響を受けにくいため, センサ近傍の脳神経細胞の電気的活動に対して選択的に感度が高くなることが知られている. そのため, 例えばコヒーレンス解析のように離れた脳皮質間の律動的活動の同期性を調べることで, さまざまな認知課題を遂行しているときの脳内ネットワークの同定がおこなわれている[4].

本研究では, まず, 虚偽検出においてその有効性が認められている P300 を測定する虚偽検出パラダイムに準じて, 時間分解能に優れた脳波と空間分解能に優れた fMRI を同時計測し, 裁決刺激に対する P300 の生起を確認する. 次に, この脳波と同時計測された fMRI から

2008 年 2 月 21 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東京電機大学先端工学研究所)

虚偽検出時の電気的神経活動にともなう脳活動部位の同定を行う. 特定された活動部位を参考に, 脳波にコヒーレンス解析を施し電極間のつながりを把握する. さらに, P300 を測定する虚偽検出パラダイムに準じて, 脳波よりも局在性に優れる脳磁界を, 多チャンネル計測装置を用いて計測し, fMRI で特定された活動部位を参考にしてコヒーレンス解析を施し, 活動部位間の事象関連コヒーレンスの時間—周波数変化を調べ, コヒーレンス解析による虚偽検出の可能性について検討する.

2. 有罪知識検査

本邦では, 虚偽検出の方法として有罪知識検査 (guilty knowledge test: GKT) と呼ばれる質問法が用いられている. GKT は, 当該犯罪事実に対する被検者の認識の有無を調べる情報検出をおこなっている. この方法では, 犯罪事実に関連した情報 (裁決刺激) とこれと類似した内容で犯罪とは直接関係ない情報 (非裁決刺激) とを呈示し, 各刺激に対する被検者の生理反応の違いから判定をしていく. GKT は, 諸外国で主に実施されている CQT (control question test) よりも, 心理学の理論に基づく科学的な方法であるという調査結果が報告されている[5]. CQT では,「お店の金庫からお金をとりましたか」というように直接的な質問の仕方をするのに対して, GKT では,「盗まれたのがネックレスなのを知っていますか」,「盗まれたのが腕時計なのを知っていますか」,「盗まれたのが指輪なのを知っていますか」,「盗まれたのがイヤリングなのを知っていますか」,「盗まれたのがブローチなのを知っていますか」というように, 1 つだけ犯罪事実が入っている多岐質問をおこなって, 事件への関与を間接的に質問する. GKT では, 被検者が犯人でない場合, どの質問が犯罪事実なのかわからないため, どれだけ緊張していても犯罪事実にのみ特異的な生理反応が生起することはないといわれており優れた検査として諸外国からも評価が高い.

代表的な ERP の 1 つである内因性成分の P300 を測定する方法に, 標準オッドボール課題がある. この課題は, 呈示頻度の低い刺激と高い刺激を無作為な順序で次々と呈示して, 低頻度刺激を標的として検出させる課題である. P300 は, 反応が大きく安定的に出現し, 被検者の課題への関連が深く, 課題実行中に呈示する頻度が低い刺激に対して振幅が大きくなる性質があり, これを利用した巧妙な虚偽検出パラダイムが確立され使われている. 例えば, 裁決刺激を 1 種類, 非裁決刺激を 4 種類としすべての刺激を等頻度で呈示したとする. このとき, 犯罪に関連した質問というカテゴリーからすると, 裁決刺激は低頻度刺激, 非裁決刺激は高頻度刺激となる. したがって, 裁決刺激に対する P300 の振幅の増加は, 被検者がこの刺激を事件に関連した刺激と認識している証拠となる. 本研究でも, このオッドボール・パラダイムに準じた方法を適用する. なお, 本研究では, 5 枚の数字カードから 1 枚のカードを選んで記憶し, その数字を他者に検出されないように求めるカードテストで実験を行った.

3. 方　　法

3. 1. 脳波と fMRI の同時計測

被検者: カードテストの経験がない 20 代学生 5 名 (右利男性, 平均年齢: 22.0 歳) である. 倫理的配慮として, 実験内容, 注意事項を事前に説明し同意書を得た.

刺激: 1 から 6 までの 6 種類の数字を 1 つずつ呈示した. 裁決刺激は数字の 5, 非裁決刺激は 1, 標的刺激は数字の 6 で各刺激の出現頻度はそれぞれ 20%である. また数字の 2, 3, 4 を標準刺激とした. 刺激呈示回数は全部で 105 回である. 刺激呈示時間は 3 s, 刺激間間隔は 12 s で, 刺激呈示順序は無作為とした.

手続き: 被検者は, 数字カードが 1 枚ずつ入った 5 つの封筒から 1 つを選び, 検査者にわからないように中身のカード (裁決刺激) を確認し記憶した. 被検者には測定中の課題として, 標的刺激が呈示されたら, 右手人差し指でスイッチをできるだけ速く正確に押すよう教示した.

装置: 心電 2 ch, 眼電 1 ch のほか脳波 63 ch をサンプリング周波数 5000 Hz で表皮電極により計測した. fMRI は超伝導磁石型 1.5[T]MRI 装置を使用し, スキャン開始を刺激呈示時刻と同期させた. 撮影条件は, FOV＝240 mm, Thickness＝5 mm, Interval＝5 mm, 1 volume＝18 slices, TR＝3 s 撮像間隔は 6 s とした.

データ処理と解析: 脳波は刺激呈示時刻を基準として, その前後－100 ms〜1000 ms の期間を 1 つのセグメントとした. MRI 装置内では, 体の動き, MR 撮像時の RF パルス照射, 左心室から大動脈への血液の放出 (心拍に伴った血液の流れ) が原因で脳波にアーチファクトが混入する. そのためまず, セグメントごとにこれらのアーチファクトを専用ソフトウエア Brain Vision Analyzer で除去した. さらに, 瞬目による眼電アーチファクトが混入したセグメントを取り除いたのち, 刺激呈示時刻を基準に刺激ごとに同期加算平均処理をおこない ERP 波形を求めた. さらに, 刺激の種類ごとに ERP 波形を求めた各セグメントを 100 ms ごとに区切って, その期間におけるコヒーレンスを求めた[6]. また, fMRI のデータ処理には SPM 99[7][8]を用い, 画像位置合わせ, 空間的正規化, 平滑化を行ったのち, 一般線形モデルを用いて統計検定を行い, 裁決刺激と非裁決刺激を比較して裁決刺激でのみ有意に賦活する部位を抽出した.

3. 2. 脳 磁 界 計 測

被検者: カードテストの経験がない, fMRI 実験とは異なる 20 代の学生 5 名 (右利男性, 平均年齢: 22.0 歳) を被検者とした. 倫理的配慮として, 実験内容, 注意事項を

事前に説明し同意書を得た.

刺激: 刺激は, 被検者との距離約 1 m に設置した液晶ディスプレイ画面上に 6 種類の一桁の数字を等頻度で無作為に呈示した. 反応刺激は, 予告刺激を表示したのち 250 ms 後に呈示した. 刺激呈示時間は 300 ms, 刺激間間隔は 2500 ms とした. 各刺激の加算回数が 80 回以上に達するまで刺激呈示を継続した. 標的刺激と裁決刺激の組合せは無作為に決めた.

装置: Neuromag 122 チャンネル全頭型脳磁計を用いて, 磁気シールドルーム内で計測した. 計測データは, 0.03–100 Hz のバンドパスフィルタを通し, サンプリング周波数 0.5 kHz で記録した. 刺激呈示前 100 ms から呈示後 1000 ms までの波形を記録した.

手続き: 被検者は, 刺激用カードが 1 枚だけ入った 5 つの封筒から 1 つを選び, 検査者にわからないように中身のカード (裁決刺激) を確認し記憶した. 脳磁図測定中の被検者の課題は, 標的刺激が呈示されたらスイッチに乗せている右手人差し指をできるだけ速く正確に上げることである. 被検者には,「画面に数字が呈示されます. 標的刺激が出たらできるだけ速くスイッチに触れている右手人差し指を, スイッチから離してください.」と教示した.

データ処理と解析: 事象関連コヒーレンスは, EEG/MEG 解析用ソフトウエア BESA[9]を用いた. 刺激の種類ごとに 80 回分の反応波形を使ってコヒーレンスを求めた.

4. 結果と考察

fMRI と同時測定された ERP 波形の 1 例を図 1 に示す. 裁決刺激では 300 ms から 400 ms の期間に陽性のはっきりした振幅の変化が確認された. 一方, 非裁決刺激ではその期間に陽性の振幅変化は見られなかった.

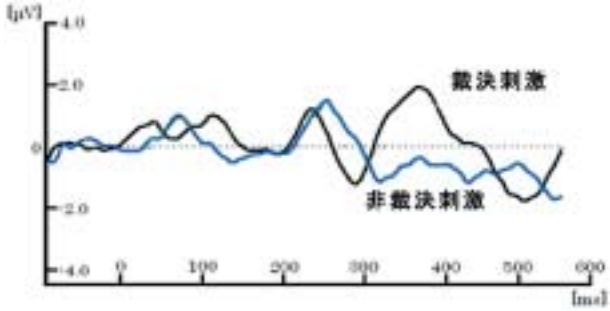


図 1. fMRI との同時計測時の ERP 波形

fMRI のグループ解析 (n＝5) の結果 ($p<0.05$) を図 2 に示す. 図は裁決刺激と非裁決刺激の差で, 裁決刺激で特徴的あるいはより強く活動した部位を示している. 活動部位の Brodmann 領野を表 1 にまとめた. 前頭前野では, 左の上・中前頭回から前部帯状回および運動前野の活動が見られた. さらに, 左下前頭回の活動も見られた. 頭頂葉では左下頭頂小葉, 角回, 縁状回の活動が見られた. 側頭葉では, 左上・中側頭回の活動が見られた.

最後に, fMRI により特定された活動部位のうち左前頭前野の領域に相当する電極を基準にして, 図 1 と同じ脳波データに対してコヒーレンス解析を行った結果を図 3 に示す. 図は α 波帯域の解析結果で, 上段が裁決刺激, 下段が非裁決刺激である. コヒーレンスの値が大きいほど電極間をつなぐ線の色が濃くなっている.

脳磁界波形を使った事象関連コヒーレンス解析は, fMRI の解析結果をもとに, 図 4 に示すような左前頭前野後方のセンサ (Ref.) を基準として, 左頭頂葉領域のセンサ (1〜6) との関連を調べた. 解析結果の例を図 5 に示す. 縦軸は周波数, 横軸は時間である. 青色の部分はコ

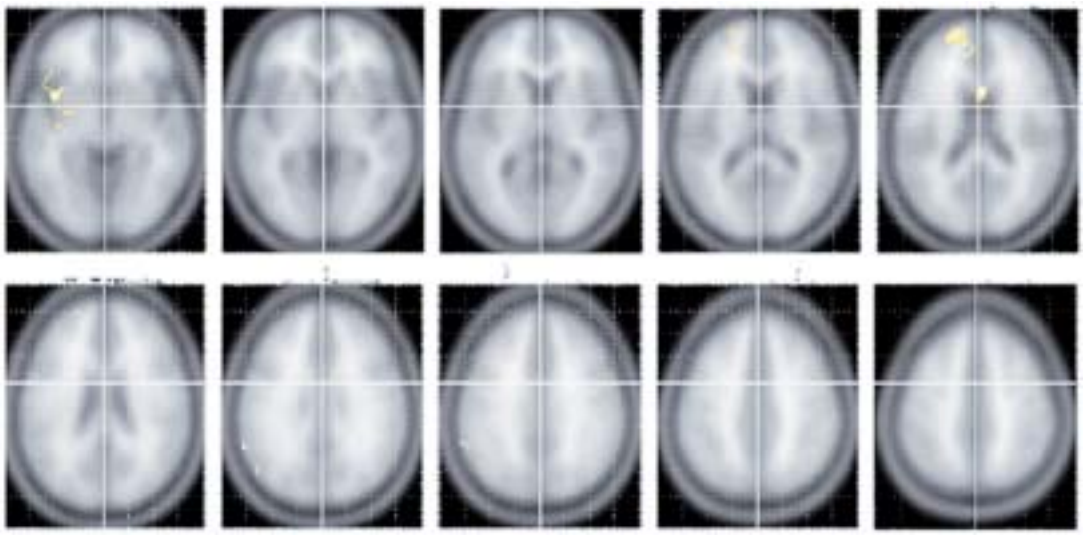


図 2. 虚偽検出時の脳活動領域

表 1. 虚偽検出時の脳活動部位

Cluster-size	Talairach coordinates			活動部位		
K_E	x	y	z	領域		BA
201	10	46	14	右前頭葉	内側前頭回	9, 10
				右辺縁葉	前部帯状回	32
	-18	56	16	左前頭葉	上前頭回	10
				左前頭葉	中前頭回	10
	-20	44	12	左前頭葉	内側前頭回	9, 10
				左辺縁葉	前部帯状回	10
				左辺縁葉	前部帯状回	42
76	-34	14	-6	左前頭葉	下前頭回	47
39	-58	-48	34	左頭頂葉	縁上回	40
				左側頭葉	上側頭回	39
				左頭頂葉	角回	39, 40
	-54	-56	40	左頭頂葉	角回	39, 40
				左頭頂葉	下頭頂小葉	40
				左頭頂葉	縁上回	40
24	-6	44	38	左前頭葉	内側前頭回	6, 8
				左前頭葉	上前頭回	8
23	-48	-68	32	左頭頂葉	角回	39
				左側頭葉	中側頭回	39

BA: Brodmann's area

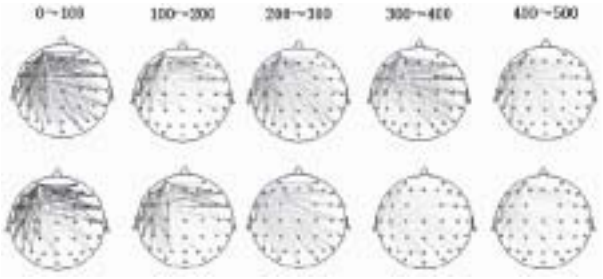


図 3. 脳波コヒーレンスの時間変化
上段: 採決刺戟, 下段: 非採決刺戟
上が前, 単位: ms

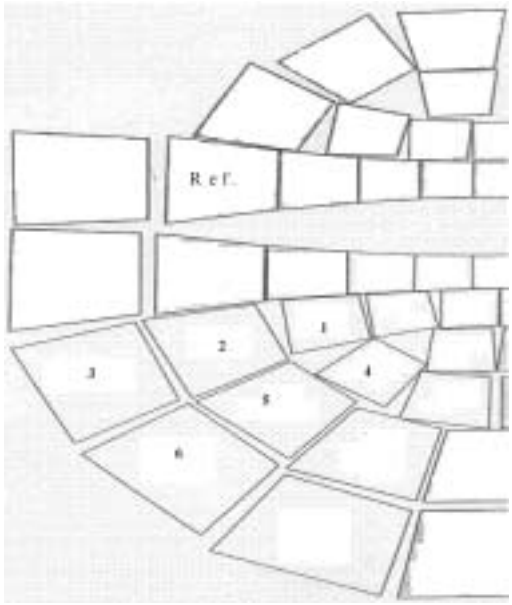


図 4. 脳磁界計測装置の左半球センサ配置 (上が前)

ヒーレンスが低く, 黄色, 赤の順にコヒーレンスの値が大きくなることを示している. この図は今回の実験における裁決刺激の典型的なパターンである. 図 6 に α 波帯域 (10 Hz) での変化の 1 例を示す. P 300 が生起する 300 ms から 400 ms の期間のコヒーレンス値が非裁決刺激より裁決刺激で大きくなっているのがわかる.

数字を刺激として行った今回の fMRI の結果は, トランプを使った D. D. Langleben ら[2]のカードテストで報告された脳活動部位とほぼ重なるものであった. そこで, 活動部位の 1 つである左前頭前野の 3 つの電極を基準として脳波のコヒーレンス解析を行った. 左頭頂部領域との関連をみると, 裁決, 非裁決ともに刺激呈示後 100 ms までは値が高いが, P300 のピークがある 300 ms から 400 ms の期間をみると裁決刺激が非裁決刺激よりも電極間の関連性が高いことがわかる.

一方, この期間の α 帯域の脳磁界コヒーレンスでも, 裁決刺激が非裁決刺激より値が大きくなることから, センサ直下の領域間の関連性が高いと考えられる. おおまかにではあるが, 例えば 10 Hz の 300 ms から 400 ms

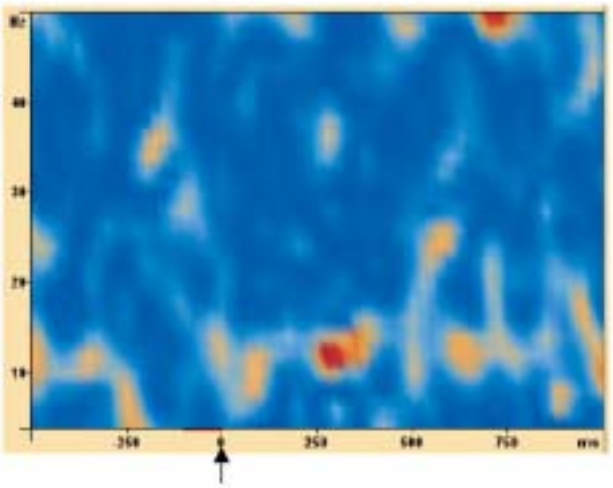


図 5. 脳磁界のコヒーレンス解析の結果
縦軸: 周波数　横軸: 時間　矢印: 刺激呈示時刻
(図 4 のセンサ No. 4)

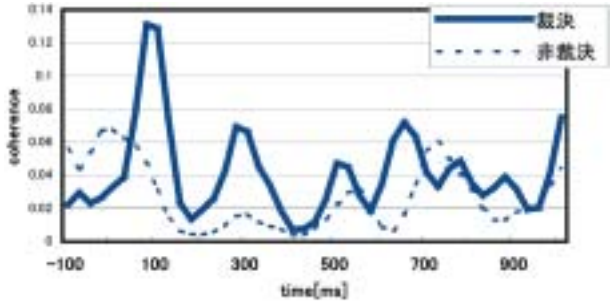


図 6. α 帯域 (10 Hz) コヒーレンスの比較
300 ms から 400 ms の期間では，裁決刺激 (実線) が非裁決刺激 (点線) より値が大きい．(図 4 センサ No. 4)

の区間を 4 等分する 5 点の時刻におけるコヒーレンスの値を使った t 検定 ($p<0.05$) の結果は，全ての被検者で，裁決刺激と非裁決刺激とに有意な差があるという結果となった．このことは，中枢反応を使った虚偽検出に新たな指標を提供する可能性を示唆するものであると考えた．

5. お わ り に

本研究では，まず，fMRI により虚偽検出時の皮質活動部位を特定した．次に，同時計測した脳波より P300 の生起時間と活動部位間の大まかつながりを把握した．最後に，多チャンネル脳磁界計測から事象関連コヒーレンスの時間-周波数変化を調べた．その結果，P300 が生起する期間の α 帯域コヒーレンスは，裁決刺激で大きくなることがわかり，虚偽検出への応用の可能性が示唆された．

謝辞　本研究を進めるにあたり，脳磁界計測に協力してくれた東京電機大学先端工学研究所の田中慶太助手に感謝いたします．

引 用 文 献

1) 平　伸二, 事象関連脳電位による虚偽検出日本鑑識科学技術学会誌, 3, (1998) 21–35.
2) D. D. Langleben, *et al*., Brain Activity during Simulated Deception: An Event-Related Functional Magnetic Resonance Study, NeuroImage **15**, (2002) 727–732.
3) H. Mizuhara, *et al*., Long-range EEG phase synchronization during an arithmetic task indexes a coherent cortical network simultaneously measured by fMRI, NeuroImage, **27**, (2005) 553–563.
4) Anli K. Seth, Single-trial discrimination od truthful form deceptive responses during a game of financial risk using alpha-band MEG signals, Neuro Image, **32**, (2006) 465–476.
5) W. G., & D. T. Lykken, The validity of the lie detector: Two surveys of scientific opinion. Journal of Applied Psychology, **82**, (1997) 426–433.
6) 鶴　紀子, 臨床脳波と脳波解析, 新興医学出版社, (2000).
7) K. Friston, *et al*., Spatial registration and normalization of images, Hum. Brain Mapping, **2**, (1995) 165–189.
8) K. Friston, *et al*., Statistical parametric maps in functional imaging: A general linear approach. Hum. Brain Mapping, **2**, (1995) 189–210.
9) http://www.cortechsolutions.com/BESA.htm, (2008. 2. 18. accessed)

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

Although cellular traction forces are believed to play an important role in the interactions between cells and their substrates, little is known of the effect of mechanical environment on the magnitude and direction of traction forces and hence how intracellular structures contribute to traction forces. In this study, microfabricated substrates, array of micropillars with different spacing, were used to estimate cellular traction forces of smooth muscle cells, particularly exploring the contribution of microtubules to traction forces. A significant increase in traction forces from 15.2±1.4 to 22.4±1.8 nN was found by increasing the spacing of the microposts from 6 μm to 10 μm, although organization of stress fibers was less observed. This result indicates that, for the 10 μm spacing, acto-myosin interactions may be activated, producing higher traction forces per microposts. In addition, when microtubules were disrupted, a 30% increase in traction forces was observed in cells plated on both sets of microposts. This result suggests that the increase in traction forces after disruption of microtubules is mainly not due to an activation of actomyosin interactions but possibly due to structural changes caused by the loss of microtubules networks.

1. はじめに

細胞にとって細胞外基質と接着することは単に足場を固定し形態を安定化さているのみならず, 接着によって細胞は生理機能を維持している. 細胞は基質に対して面ではなく焦点接着斑と呼ばれる点で接着している. 焦点接着斑ではインテグリンが細胞外基質と直接結合しており, 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が複数の接着斑会合タンパク質を経由してインテグリンに間接的に連結している. 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機能に密接に関係すると考えられるため, 細胞の形態の違いに伴う牽引力を測定することは細胞のバイオメカニクスを理解する上で重要である.

牽引力を考える上で, 細胞の構造から細胞内部の力学場を併せて考える必要がある. Ingber[1] 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. 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に加えて牽引力も力学バランスに寄与していると考えられている. これまでに, マイクロピラーのたわみから細胞の牽引力測定を行う方法により細胞内の力学バランスを検討した報告はいくつか見られるが[2)3)], 現在, 牽引力に果たす細胞骨格の力学的役割は十分に解明されていない.

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形態と牽引力の関係を評価した. 特にマイクロピラーの作製領域を制限することで細胞の形態を制御して実験を行った. また, 微小管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.

2008 年 1 月 31 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東北大学大学院工学研究科)

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. 1 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

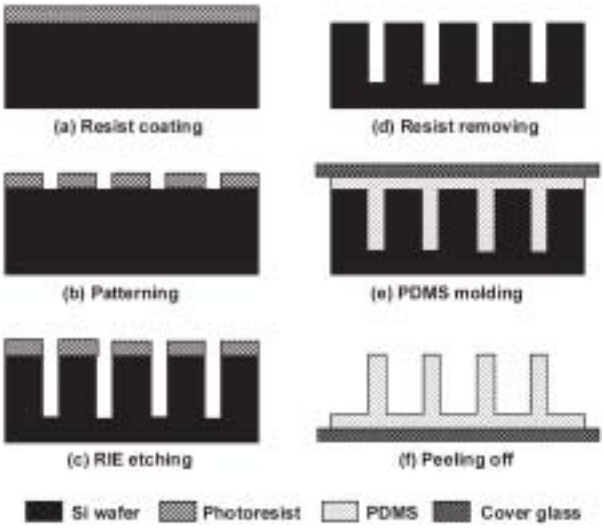


Fig. 1. Fabrication process of arrays of micropillar.

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 時間) (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サイズの一例はおよそ直径 3 μm，高さ 10 μm，中心間距離 8 μm である. また，30 μm×30 μm の領域内において中心間距離 6 μm および 10 μm の 2 種類の基質を作製し細胞の接着面積を制御した. 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.

2.2. 細胞培養および遺伝子導入

試料には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. 培養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 0.05% ゼラチン水溶液でコートした後に細胞を播種した. また，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 40〜50% 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，1 日経過した後，牽引力測定実験を行った.

また，いくつかの細胞についてはアクチンフィラメントおよびビンキュリンを rhodamine-phalloidin および抗マウス IgG-TRITC で免疫染色した.

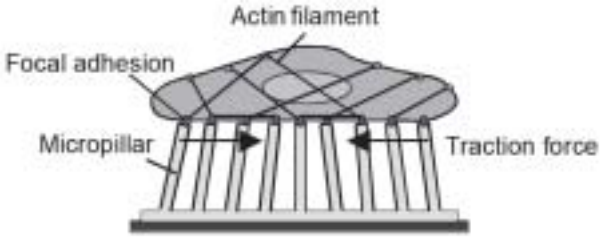


Fig. 2. Schematic diagram of cell adhesion and traction forces on the micropillar array.

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. 2 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.

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. 3 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ー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.

作製面積を制限したマイクロピラー基質の模式図とその電子顕微鏡写真を Fig. 4 に示す. 作製領域は 30 μm×30 μm であり，マイクロピラーの中心間距離は (a, c) 6 μm および (b, d) 10 μm である. また，それぞれの基質上で培養された細胞のアクチンフィラメントとビンキュリンの蛍光像を Fig. 5 に示す. 細胞は制限された基質上に十分に接着しており形態が制御できていることがわかる.

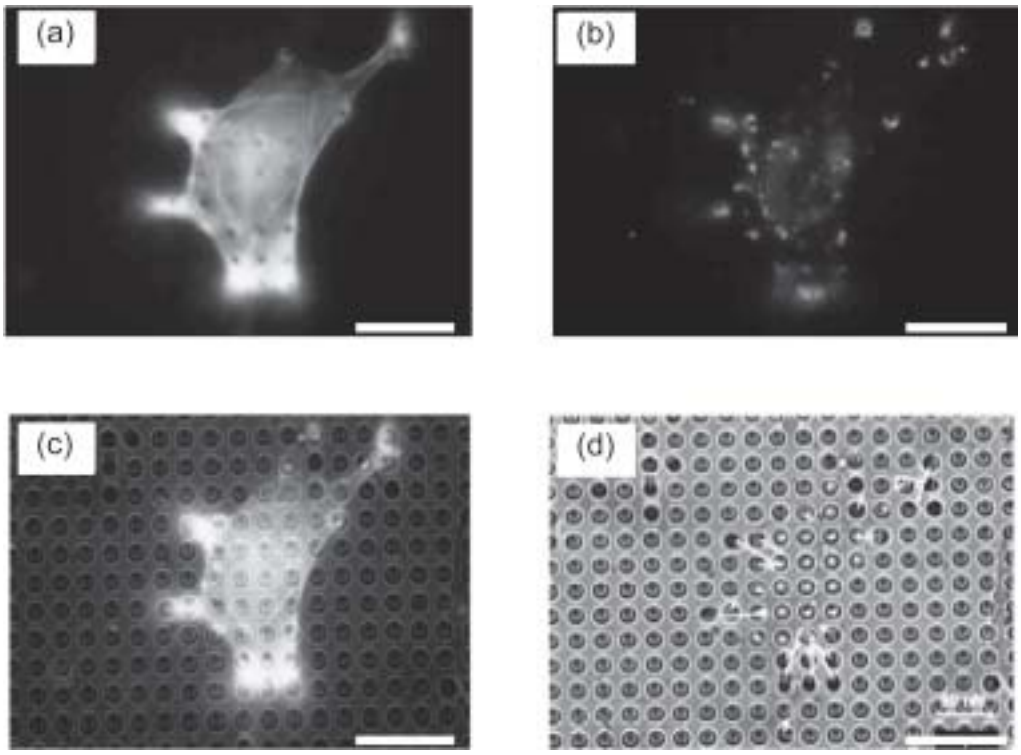


Fig. 3. Fluorescence images of GFP-actin (a), RFP-FAT domain (b), overlay image of (a) and (b) (c) and traction forces estimated by deflection of micropillars (d). In (d), arrows show direction and magnitude of traction forces. Bar＝30 μm.

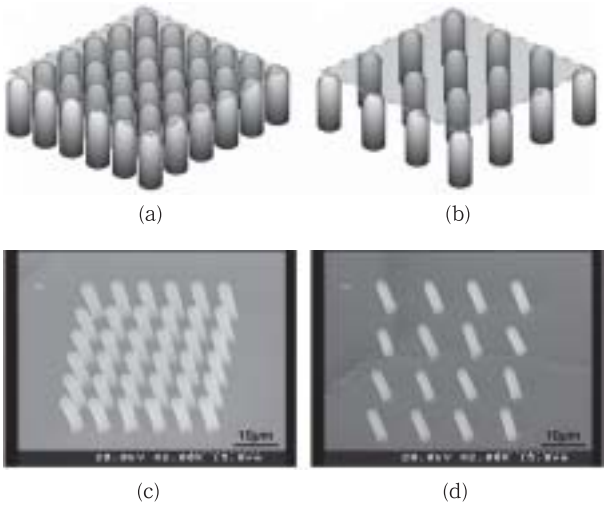


Fig. 4. Schematic diagram and SEM images of island-type substrate. (a, c) 6 μm and (b, d) 10 μm in spacing.

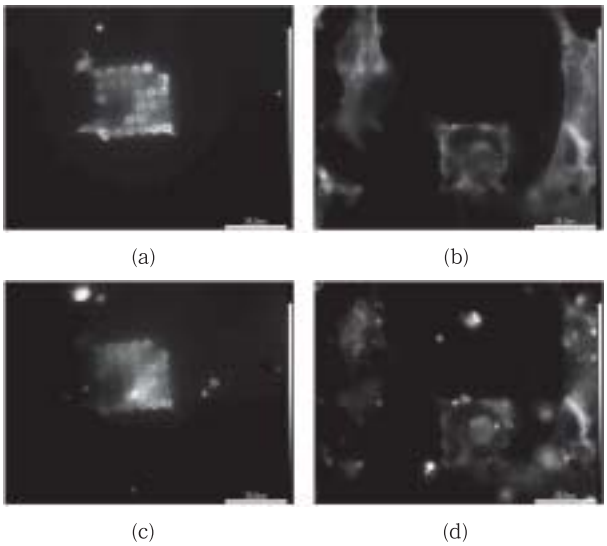
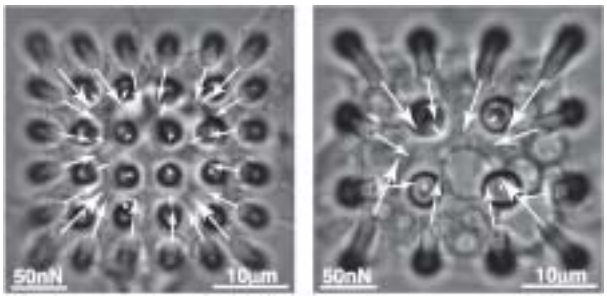


Fig. 5. Immunofluorescence images of smooth muscle cells on the island-type substrates. (a, b) actin filaments and (c, d) vinculin for 6 μm and 10 μm in spacing, respectively.

マイクロピラー基質上で測定した細胞牽引力の結果を Fig. 6 に示す. 牽引力によりマイクロピラーはたわみ, ほとんどの牽引力ベクトルは細胞周縁部から中心部に向かっていることがわかった. 特に, 牽引力ベクトルの大きさは細胞周縁部に向かうほど増加しており, 細胞核下部ではほとんど牽引力を発生していなかった. 牽引力ベクトルを合成した結果, 中心間距離 6 μm の基質ではほぼ釣り合った状態にあるが, 中心間距離 10 μm の基質では力の偏りが存在していた. これは中心間距離 10 μm の場合, 細胞はある特定の方向へ運動を行おうとしているとしている可能性も示唆されるが現在のところ原因は不明である.

マイクロピラーの中心間距離の違いによる細胞牽引力の変化を Fig. 7 に示す. 中心間距離 6 μm の平均牽引力



(a) (b)

Fig. 6. Traction forces of smooth muscle cells using two different micropillar substrates. (a) 6 μm and (b) 10 μm in spacing.

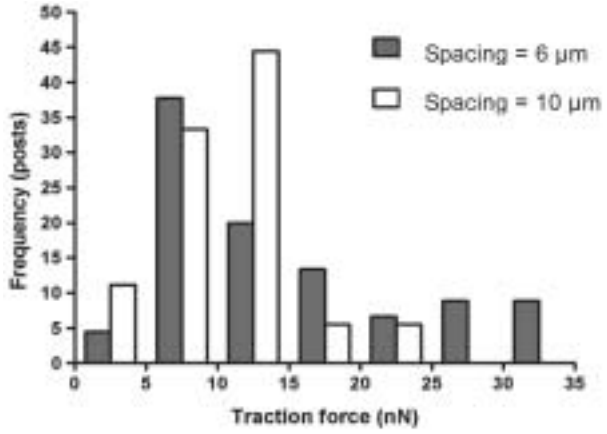


Fig. 7. Histogram of traction forces of smooth muscle cells on two different micropillar substrates.

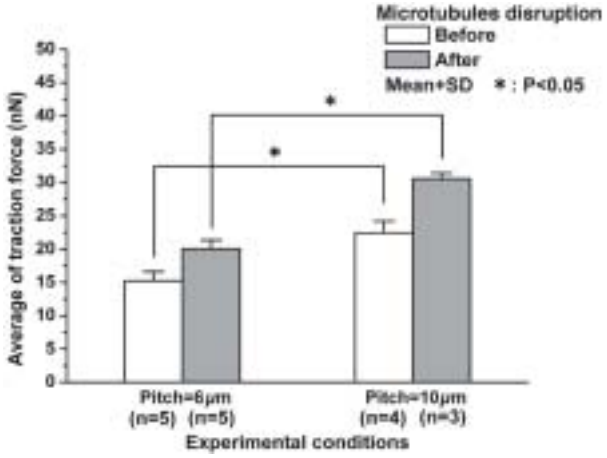


Fig. 8. Change in traction forces of smooth muscle cells on two different micropillar substrates after treatment with nocodazole.

は 15.21 nN であり, 中心間距離 10 μm では 22.4 nN であった. この結果から, マイクロピラーの中心間距離が大きくなるに伴い, 細胞は一つの焦点接着斑に作用する牽引力を大きくすることで自らの形態を維持しようとする傾向が見られた. 中心間距離 10 μm の場合, ストレスファイバーの発達は顕著に認められなかったため, これはアクトーミオシン系の活性化によるものと示唆される.

また, 微小管の破壊による牽引力の変化を Fig. 8 に示す. 微小管破壊実験において, 中心間距離 6 μm では 20.1 nN に, 中心間距離 10 μm では 30.6 nN にそれぞれ約 1.3 倍に増加していることが明らかとなった. ノコダゾールを投与して微小管を破壊した際の牽引力を観察した Kolodney ら[4]は, この牽引力の増加を同様にミオシン調節軽鎖のリン酸化によって説明している. 微小管を破壊することによってミオシンが活性化され, ストレスファイバーの張力が増加する可能性を示唆している. また, 亀田[5]も微小管の破壊前後において牽引力ベクトルの方向性に変化が見られなかったことからストレスファイバーの発生する張力の増加が原因であると考察している. これらの報告はアクチンフィラメントの張力が微小管破壊の刺激を受けて副次的に増加するというものである. 仮にミオシンの活性状態に差が生じているとすると, 微小管破壊によって同じ割合だけ張力が増加する可能性は低いと考えられる. 一方, Wang ら[6]は牽引力の増加はもともと発生していたアクチンフィラメントの張力が圧縮成分として働いていた微小管が破壊されたことで解放された結果であると報告している. 今後は微小管の破壊実験を行いながらミオシンのリン酸化を観察していく予定である.

4. おわりに

本研究では, 微細加工技術によりマイクロピラーを有する基質を製作し平滑筋細胞の牽引力を測定した. マイクロピラーの作製面積を制限して細胞の形態が制御できることを示した. 牽引力計測の結果, 焦点接着斑の面積を減少させると平均牽引力は増大することがわかった. また, 微小管を破壊すると細胞の形態に拘わらず, 牽引力は等しく増大することがわかった.

引用文献

1) D. E. Ingber, I. Tensegrity, Cell structure and hierarchical systems biology, J. Cell Science, **116** (2003) 1157–1173.
2) 大橋俊朗, 亀田憲史, 佐藤正明, 平滑筋細胞の牽引力に及ぼす骨格構造の力学的役割, 日本機械学会第 18 回バイオエンジニアリング講演会講演論文集, **05-66** (2006) 43–44.
3) J. L. Tan, J. Tien, D. M. Pirone, D. S. Gray, K. Bhadriaju, C. S. Chen, Cells Lying on a bed of microneedles: An approach to isolate mechanical force, Proc. Natl. Acad. Sci., **100** (2003) 1484–1489.
4) M. S. Kolodney and E. Elson, Contraction due to microtubule disruption is associated with increased phosphorylation of myosin regulatory

light chain, Proc. Natl. Acad. Sci., **92** (1995) 10252–10256.
5) 亀田憲史, 微細加工マトリックスデバイスを用いた平滑筋細胞の牽引力発生メカニズムに関する研究, 東北大学修士学位論文, (2004).
6) N. Wang, K. Naruse, D. Stamenovic, J. J. Fredberg, S. M. Mijailovich, I. M. Tolic-Norrelykke, T. Polte, R. Mannix, D. E. Ingber, Mechanical behavior in living cells consistent with the tensegrity model, Proc. Natl. Acad. Sci., **98** (2001) 7765–7770.

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*　高橋和也**　升谷五郎**

Study of Dependence of Extinction Limit of Premixed Flame on Pressure

Kenichi TAKITA*, Kazuya TAKAHASHI** and Goro MASUYA**

Effects of unburned gas temperature (T_u) and mole fraction of oxygen ($C(O_2)$) in a mixture on the extinction limit of lean hydrocarbon/air premixed counterflow flames were experimentally and numerically investigated. Increments of extinction stretch rates with increases in unburned gas temperature and in oxygen mole fraction were measured at wide ranges of 300 K$<T_u<$700 K and 17%$<C(O_2)<$22%, respectively. The extinction stretch rate of mixtures with low oxygen mole fraction decreased with pressure. This decreasing trend changed into an increasing trend with increasing unburned temperature or increasing oxygen mole fraction. Moreover, applicability of the local Karlovitz number and the density-weighted stretch rate to global description of behavior of stretched flames in various conditions was also investigated in this study. The local Karlovitz number remained at almost unity in wide ranges of T_u and $C(O_2)$. The density-weighted extinction stretch rate gradually increased with the unburned gas temperature.

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, 前報[2)3)]において, メタン, プロパン, DME 等の炭化水素系燃料の対向流予混合火炎の消炎伸長率の圧力依存性を調べ, 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とを明らかにした. また, 並行して実施した数値計算により, 伸長火炎の局所燃焼速度および局所火炎帯厚さを基に算出した反応の特性時間の逆数が消炎伸長率にほぼ等しくなることも明らかにした. 前報[2)3)]に引き続く本研究では, 代表的な低公害ガス排出燃焼法である排ガス再循環燃焼に見られる, 酸素濃度の低減と混合気初期温度の上昇が消炎限界に及ぼす影響を実験及び数値計算により調べた.

2008 年 1 月 28 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東北大学大学院工学研究科)
** 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二枚の火炎を形成する. ノズル出口径は 9 mm, 上下ノズル間隔は 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 (N_2) を流すことで周囲酸素の影響を除くと共に, 火炎の尾を消している. また, 上部副流バーナの外周には銅管を巻きつけ冷却水による冷却を行っている. 燃料としてメタンを使用し, メタン/空気予混合気は高圧容器外側に設置されたヒーターによって予熱される. 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. 安定な対向流火炎を形成させたあと, ノズル噴出速度を増大させて消炎させ, 消炎時の流速 (U) とバーナ間距離 (L) から火炎伸長率 $K=2U/L$ を求め, 消炎伸長率 (K_{ext}) とした. 高温試験ではヒーター出口とノズル入口にそれぞれ K 型および T 型熱電対を設置し, 流量の変化によらず温度一定となるように温度調節コントローラにてフィードバック制御を行った.

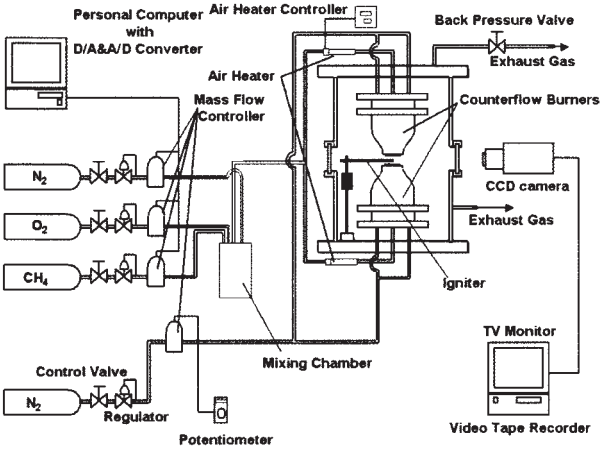


図 1. 実験装置概略図

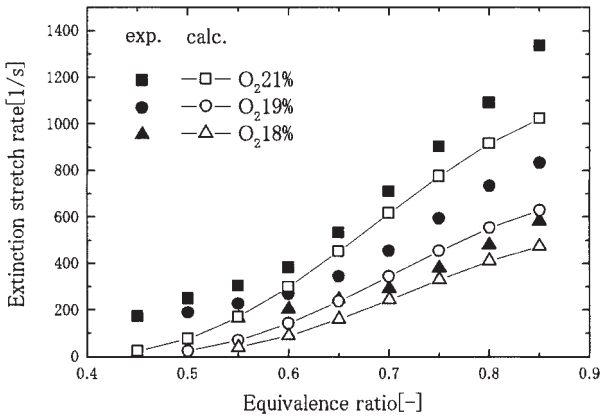


図 2. 消炎伸長率に及ぼす酸素濃度の影響

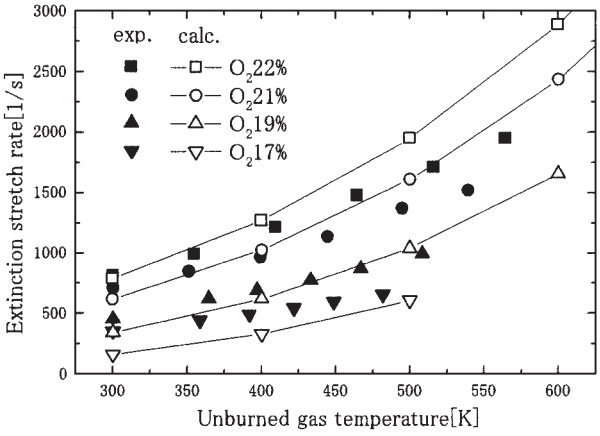


図 3. 消炎伸長率に及ぼす未燃混合気温度の影響

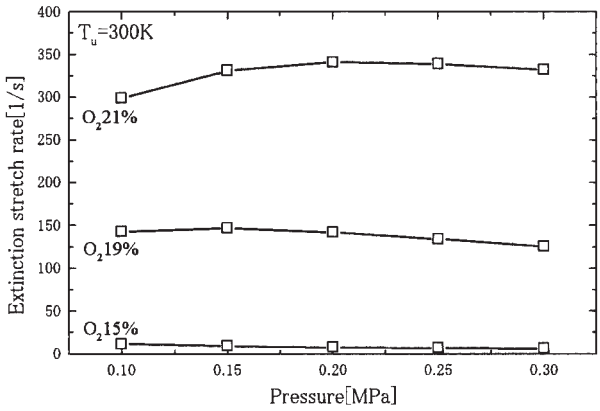


図 4. 消炎伸長率と圧力の関係 (T_u=300 k)

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_T) の計算には Kee et al. の開発した PREMIX コード[4], 対向流火炎の消炎限界の計算には Ju et al. により PREMIX を対向流火炎用に改良されたコード[5]を用いた. 物性値・輸送係数は CHEMKIN II で算出した. 計算におけるバーナ間隔は実験と同じ 10 mm に設定した. 火炎帯厚さは (1) 式に示す温度勾配に基づく手法[6]を用いた. また, 対向流火炎の層流燃焼速度の決定には (2) 式に示す速度勾配法[7]を用いた.

$$\delta_T = (T_{ad} - T_u)/(dT/dx)_{max} \quad (1)$$

$$S_L = v(x)[|dv/dx|_{min}] \quad (2)$$

上式において, T_{ad} は断熱火炎温度である. メタンの反応機構には GRI mech 3.0[8] を用い, 53 化学種, 325 素反応を考慮した.

4. 結果及び考察

4.1. 消炎限界に及ぼす酸素濃度の影響

図 2 に大気圧下におけるメタン/空気対向流予混合火炎の消炎伸長率に及ぼす酸素濃度の影響を示す. 図には, 数値計算結果についてもプロットしてある. 酸素濃度の低下は消炎伸長率を減少させ, 当量比が大きいほど減少率が大きくなった. 当量比が 0.6 以上の混合気に対して, 3% の酸素を窒素に変換するだけで, 50% の消炎伸長率の低下が起こる. 当量比が小さい混合気における消炎伸長率の低下は大きくないが, 酸素濃度の減少が火炎の安定限界を狭める結果となった. 数値計算結果は実験値より全般に小さい消炎伸長率となっているが定性的な傾向はよく一致している.

4.2. 消炎限界に及ぼす未燃混合気温度の影響

図 3 に消炎伸長率に及ぼす未燃混合気温度の影響を示す. 図には数値計算結果も併せてプロットしてある. 未燃混合気温度の上昇は消炎伸長率の増加をもたらす. 増加率は混合気酸素濃度にわずかに依存しており, 酸素濃度が高いほど, やや急激に消炎伸長率が増大する傾向を示した. 計算結果も実験値によく一致している.

4.3. 高圧雰囲気下における酸素濃度, 未燃混合気温度の影響

異なる雰囲気圧力における消炎限界に及ぼす混合気酸素濃度および未燃混合気温度の影響を調べる. しかし, 高温・高圧雰囲気における伸長消炎実験が困難なことや

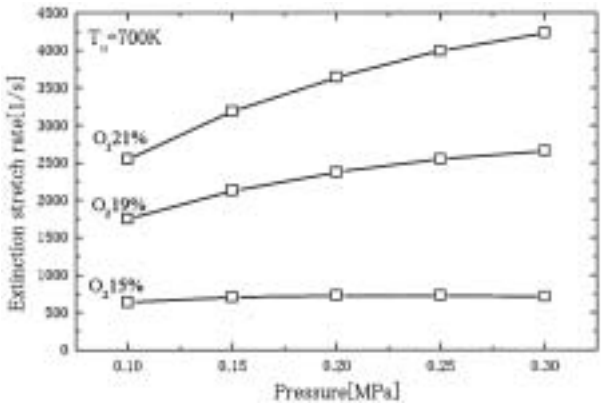


図 5. 消炎伸長率と圧力の関係 (T_u＝700 k)

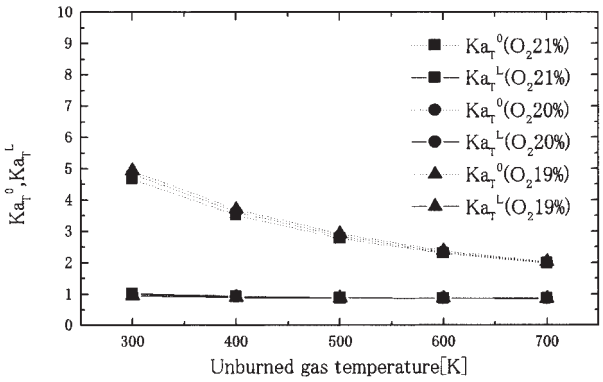


図 6. 消炎時の局所 Ka 数とグローバル Ka 数の比較

大気圧下における消炎伸長率の実験値の傾向を数値計算が正しく再現できていることを考慮し, 主に数値計算により圧力の影響を調べた.

図 4 には未燃混合気温度 T_u＝300 K, 混合気当量比 0.6 における消炎伸長率の圧力依存性を示す. 酸素濃度が低い場合 ($C(O_2)$＝15%), 消炎伸長率は圧力の増加と共に単調に減少している. 酸素濃度が増加すると, 圧力に対する減少傾向は横ばい, そして増加傾向に転じる. このような圧力に対する変化は, 著者らの前報[2)3)]における消炎伸長率に対する混合気当量比の影響の圧力依存性と同じである. 図 5 には未燃混合気温度 T_u＝700 K, 混合気当量比 0.6 における消炎伸長率の圧力依存性を示す. 未燃混合気の温度が高い場合, Tu＝300 K においては圧力に対して減少傾向を示した低酸素濃度 ($C(O_2)$＝15%) の混合気の消炎伸長率も圧力の増加と共に増加している. このような傾向は非予混合対向流火炎の消炎伸長率においても見られることが Sohn et al.[9] により報告されている.

4.4. 局所カルロビッツ数

著者らは前報[2)3)]にて, 消炎間際の伸長火炎の燃焼速度 (S_L) と火炎帯厚さ (δ) から算出した反応の特性時間 ($\tau=\delta/S_L$) の逆数が消炎伸長率に一致すること, つまりは局所カルロビッツ数 (Ka^L)[10] が 1 の時に消炎が起こること

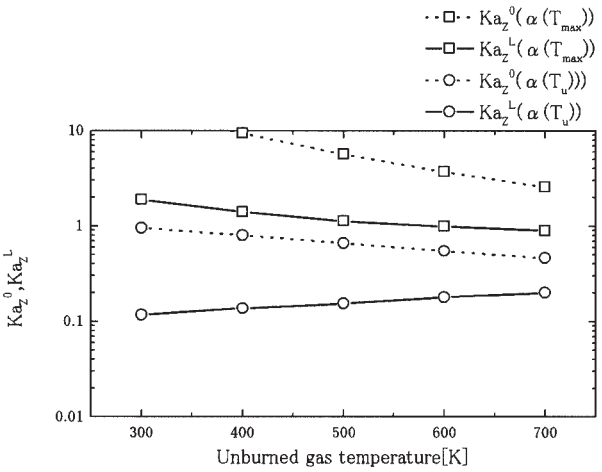


図 7. 局所 Ka 数に及ぼす α の算出方法の影響

を示した. 本節では,混合気酸素濃度や未燃混合気温度が異なる場合にも, 局所 Ka 数が伸長火炎の消炎クライテリオンとなるかを調べた.

図 6 は異なる酸素濃度および広範囲の未燃混合気温度において, 消炎時の局所 Ka 数とグローバル Ka 数の比較を行った結果である. 添え字の T は火炎帯厚さを (1) 式の温度勾配を用いて算出したことを意味する. グローバル Ka 数の算出には非伸長火炎の燃焼速度, 火炎帯厚さを用いた. 図から, 混合気条件によらず消炎時の局所 Ka 数がほぼ 1 であることがわかり, 混合気の酸素濃度や未燃混合気温度が変化した場合でも局所 Ka 数の妥当性が示されている. 一方, グローバル Ka 数は比較的, 広い範囲の値をとる.

図 6 において局所 Ka 数の有効性は示されたが, その算出には火炎近傍の流速分布および温度分布が必要である. それらを求めるのは数値計算であれば容易であるが, 実験において同時に求めるのは極めて困難である. そこで, 次のようなゼルドビッチ特性長さを用いて火炎帯厚みを求めることを試みた.

$$\delta_z = \alpha / S_L \qquad (3)$$

上式において, α は熱拡散率であり, 温度に依存する物性値である. (3) 式を用いることにより, 速度場のみの情報で局所 Ka 数を求めることが出来るが, α を算出する温度に任意性がある. そこで, 最大火炎温度 (T_{max}) および未燃混合気温度を用いてαを算出し, それらを基にした Ka_z を求め比較を行った. 添え字の z は Zeldovich 特性長さを基にした Ka 数であることを示す. 図 7 にその結果を示すが, 図にはグローバル Ka 数についてもプロットした. Zeldovich 特性長さを基にした Ka 数においても局所 Ka 数の有利性は変わらない. また, 最大火炎温度を用いて算出した α を基にした局所 Ka 数 ($Ka_z^L(\alpha(T_{max}))$) が 1 から 2 の間の値であるのに対し,

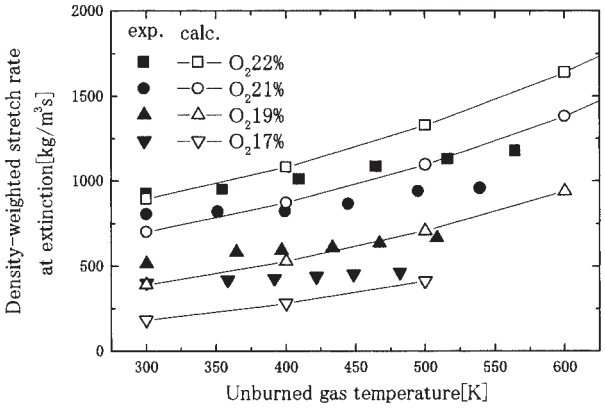


図 8. 未燃混合気温度と密度重みつき消炎伸長率の関係 (p＝0.1 MPa)

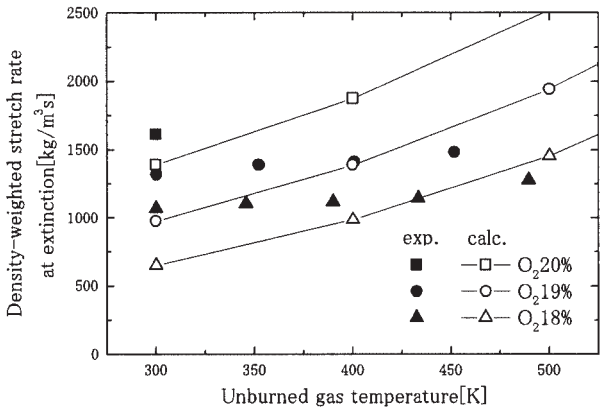


図 9. 未燃混合気温度と密度重みつき消炎伸長率の関係 (p＝0.2 MPa)

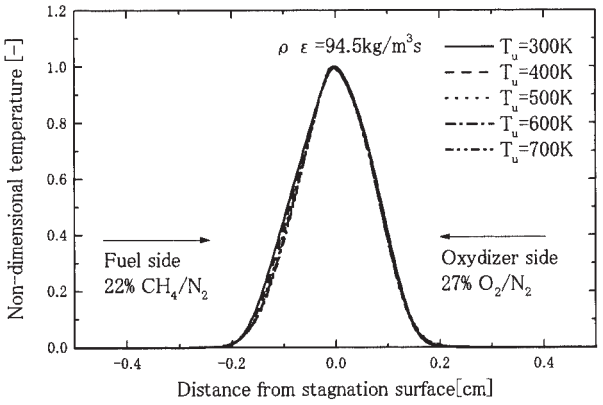


図 10. 密度重みつき伸長率による火炎構造の整理 (非予混合火炎の場合)

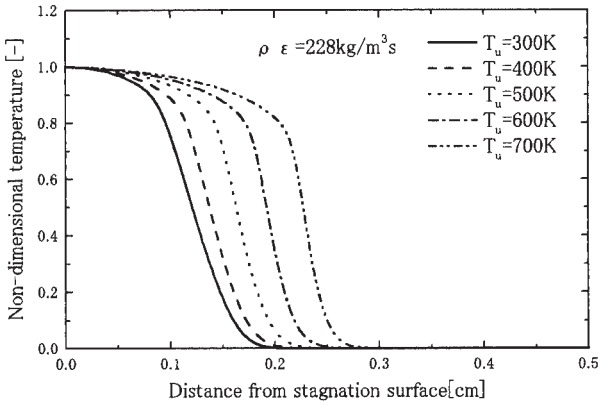


図 11. 密度重みつき伸長率による火炎構造の整理 (予混合火炎の場合)

未燃混合気温度を基にした Ka 数 ($Ka_z^L(a(T_u))$) は 0.1 のオーダーである. 従って, α の算出には最大火炎温度を用いたほうが妥当であることがわかった.

4.5. 密度重みつき伸長率による整理

Law[11] 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混合気の密度 (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.

$$\tau = \delta/S_L \sim \rho_u/\omega \qquad (4)$$

図 8 には, 図 3 の消炎伸長率と未燃混合気温度の関係を密度重みつき消炎伸長率で再プロットしたものである. 傾きは小さいものの, 密度重みつき消炎伸長率も未燃混合気温度の上昇と共に増加しており, 反応が強化されていることが明らかとなった. これは, 未燃混合気温度の増加による断熱火炎温度の増加が主因であると考える. 図 9 には雰囲気圧力が 0.2 MPa の場合の密度重みつき伸長率の未燃混合気温度への依存性を示す. 雰囲気圧力が変化しても, 密度重みつき伸長率の増加傾向は変わらない. また, 数値計算においても同様な結果が得られていることが分かる.

Sun et al.[12] は異なる雰囲気圧力における火炎であっても, 密度重みつき伸長率が同じであれば, 非予混合伸長火炎の火炎構造が一致することを示した. Law[11] は一致する理由を拡散現象が圧力に依存していないためであると述べている. 本研究でも, 異なる未燃混合気温度の火炎に対して同様の整理を試みた. 図 10 は密度重みつき伸長率を一定 ($\rho\varepsilon$=94.5 kg/m^3) とした異なる未燃混合気温度の非予混合対向流火炎 (メタン/窒素－酸素/窒素) の, 火炎温度で無次元化した温度 (θ) 分布を示す. 密度重みつき伸長率をそろえることで, 火炎構造が一致することがわかる. これは, 未燃混合気温度の変化に対応する断熱火炎温度の変化量が小さく, 拡散輸送項における係数 ρD の温度依存性が強く現れなかったことに起因すると考えられる. 一方, 図 11 は異なる未燃混合気温度におけるメタン/空気予混合火炎について, 密度重みつき伸長率を一定 ($\rho\varepsilon$＝228.0 kg/m^3) にして, 温度分布を比較したものである. 非予混合火炎と異なり, 温度分布は一致しなかった. この結果は, 予混合火炎が反応律速であり, 拡散の影響が小さいためであると考える.

5. 結　　論

(1) 低酸素濃度の混合気の消炎伸長率は圧力の増加と共に減少するが, その減少傾向は酸素濃度の増加または未燃混合気温度の上昇に伴い, 増加傾向に転じる.

(2) 混合気酸素濃度, 未燃混合気温度の広い範囲において, 消炎時の局所カルロビッツ数が 1 となることを確認した. また, Zzeldovich 特性長さを用いてカルロビッツ数を求める場合, 熱拡散率は火炎温度を基に算出するのが妥当である.

(3) 密度重みつき消炎伸長率も消炎伸長率同様, 未燃混合気温度の増加と共に増加傾向を示す. 予混合火炎の場合, 密度重みつき伸長率が同じであっても, 火炎構造は一致しない.

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) 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, 豊田研究報告 **60** (2007) 183.
4) R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke, J. A. Miller, Sandia National Laboratories Report, SAND 85-8240 (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) Y, Ju, H. Guo, K. Maruta, T. Niioka, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 961.
8) M. Frenklack, C. T. Bowman, G. P. Smith, W. C. Gainer, http://www.me.berkley.edu/gri_mech/, (1999).
9) C. H. Sohn, I. M. Jeong, S. H. Chung, Comb. Flame **130** (2002) 83.
10) S. H. Chung, D. H. Chung, C. Fu, P. Cho, Comb. Flame **106** (1996) 515.
11) C. K. Law, Combust. Sci. Tech., **178** (2006) 335.
12) C. J. Sun, C. J. Sung, D. L. Zhu, C. K. Law, Proc. Comb. Inst., **26** (1996) 1111.

シリコンマイクロ振動子を用いた高感度熱機械変換素子

小　野　崇　人*

High-sensitive Thermomechanical Transducers Based on a Silicon Microresonator

Takahito ONO

This paper reports a photothermal transducer consisting of an ultrathin Au/Si bimetal cantilever that functions as a resonator having a total thickness of 45 nm and a quality factor of 12 000. Due to its high-quality factor and small volume, this transducer is sensitive to the photothermal effect and its thermal response frequency is comparatively high. The authors demonstrated that the irradiation of a weak laser beam can enhance the transducer's response due to the nonlinear photothermal effect. Mechanical frequency-modulated detection of modulated light is demonstrated using this bimetal transducer. Also bimetal transducers with a carbon nanotube composite as an absorber is demonstrated.

1. は　じ　め　に

小型化した振動子は高周波の部品や質量センサ[1], 化学・バイオセンサ, 力センサ[2]などへの応用から広く研究されている. 近年の半導体技術を基盤としたマイクロ加工技術により, 振動子のサイズがナノメートルのサイズにまで小型化でき, 機械共振周波数が高く, 応答が速く, ノイズの影響を減らして高感度なセンサへの応用が進められている. 小型振動子の別の応用として, 熱型の輻射センサや光熱変換素子[3]など, 輻射をいったん熱に変化して何らかの物理量変化として検出するデバイスがあげられる. この振動型のセンサでは, 振動子上に輻射を吸収する吸収材料を設けておき, 熱の吸収による温度変化を振動子の共振周波数の変化として高感度に検出できる[4]. このタイプの共振熱型センサでは, 高い周波数域で測定するため, 低周波のノイズ成分を原理的に除去でき, 高い分解能が得られる. これまでに高感度の輻射センサとして, フェムト (10^{-15}) ジュール程度の熱分解能を持つことが示されている[3]. また, 室温で動作する高感度な赤外線センサへの応用も報告されている[4]. ボロンを高濃度に拡散したシリコンは赤外を吸収するため, ボロンを拡散したシリコンの振動子は直接, 赤外線センサとして応用できる. 一方, 温度変化に伴う機械的な共振周波数変化は共振周波数の温度係数として材料に依存する値である. 大きな共振周波数温度係数をもつ振動子はより高感度に輻射を検出できる. なおシリコンの共振周波数温度係数は約−35 ppm/K と限られているため, 構造的に熱膨張に伴う応力を振動子に加え, さらに大きな共振周波数変化を示すなどの工夫が必要となる.

本論文では, 大きな熱膨張係数をもつ金属をシリコン上に堆積し, 大きな共振周波数温度係数を得られるようにし, かつ熱応力による共振周波数変化も与えられるようにしたマイクロ振動子に関して報告する. 外部からの変調された輻射は, 振動子に周波数変調を引き起こす. 逆に振動子の振動信号を FM 復調して, 輻射信号を再生できる[5]. 小型化により, 振動子自体の熱容量を小さくし熱応答速度を大きくできる. このようなセンサは, 将来フーリエ変換型の小型分光器などの高感度センサなどに利用できると考えられる.

2. 振動型熱センサのスケーリング

振動子自体の周波数揺らぎ $\Delta f_{\mathrm{noise}}$ は, 以下に示す熱機械ノイズによって与えられる.

$$\langle(\Delta f_{\mathrm{noise}})^2\rangle = \frac{f_0 k_B T B}{2\pi k Q \langle Z_{\mathrm{osc}}{}^2\rangle} \qquad (1)$$

ここで, f_0 は共振周波数, k_{B} はボルツマン定数, T は温度, B はバンド幅, k はばね定数, Q は機械品質係数 (Q 値), Z_{osc} は振動振幅である.

共振周波数の温度係数を a とすると温度分解能 ΔT は以下の式で与えられる.

$$\Delta \mathrm{T} = \frac{\sqrt{\langle \Delta f_{\mathrm{noise}}{}^2\rangle}}{a f_0} = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{k_B T B}{2\pi f_0 k Q \langle Z_{\mathrm{osc}}{}^2\rangle}} \qquad (2)$$

2008 年 1 月 31 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東北大学大学院工学研究科)

つまり, 温度分解能を高くするためには, Q 値を大きくし, 振動振幅を大きく取る必要がある. 一方, この式から共振周波数とばね乗数の積 f_0k を大きくしたほうが分解能は高くなるが, 熱応力によって温度係数を大きくするにはばねを柔らかくする必要がある. ここで, センサは, 周囲の熱浴とはできる限り熱絶縁されていると考える. 測定できる熱量分解能 ΔQ は, 振動子の比熱 C_p, 体積 V, 密度 ρ および温度分解能 ΔT に比例する.

$$\Delta Q \propto \rho C_p V \Delta T \qquad (3)$$

つまり, センサ自体の体積をできるだけ小さくしたほうが同じ熱量でも大きな温度変化をもたらし, 熱量分解能は向上する.

3. Au-Si バイメタル振動子の作製

センサ自体の体積を小さくし高感度化および高速応答化したセンサを作製して評価した. センサは, SOI (Silicon-on-insulator) 基板を加工し, 単結晶シリコンからなる 40 nm の厚さの単純カンチレバーを作製した[6]. カンチレバーの幅は 7 μm で長さは 20 μm である. 高真空中で測定した共振周波数は 137.4 kHz, および Q 値は約 4600 であった. Q 値の逆数は振動子の機械損失に比例しており, Q 値が大きいほど機械損失が小さいことを意味している. この機械損失によって振動エネルギーが散逸し, 熱エネルギーに変換される.

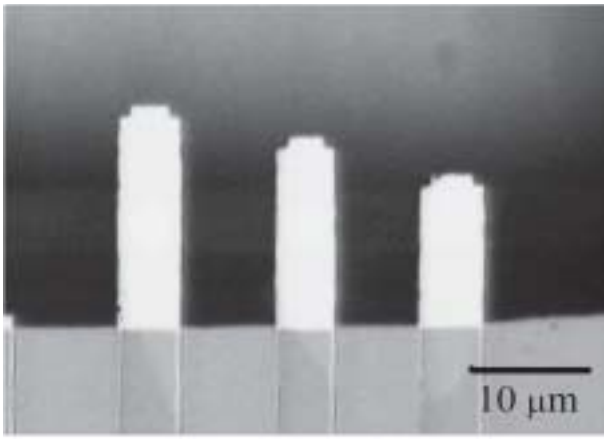
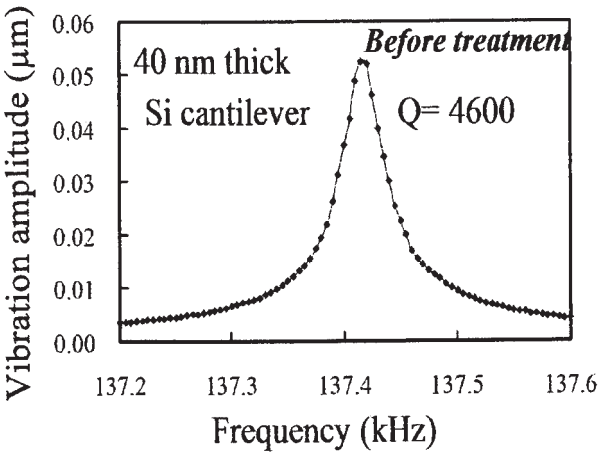
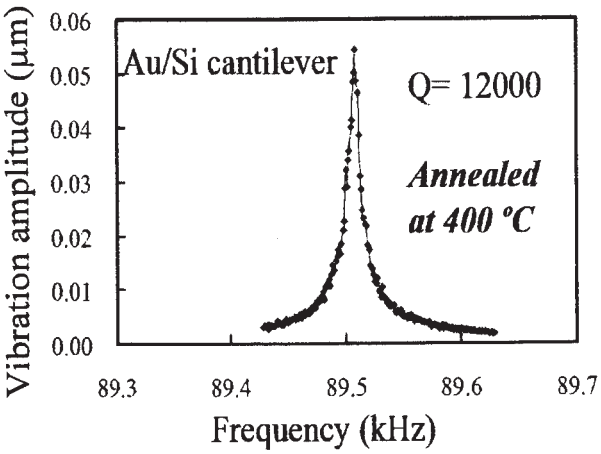


図 1. 作製したバイメタル振動子の光学顕微鏡写真

バイメタル構造とするために, 10^{-7} Pa の真空中にて 5 nm の厚さの金をシリコン振動子の表面に堆積した. 図 1 に代表的な振動子の顕微鏡写真を示したように作製したバイメタル振動子はほとんど反りもない. この金の蒸着により, カンチレバーの共振周波数は 92.25 kHz まで減少し, Q 値も 2500 まで減少した. 10^{-7} Pa の真空中にて 400℃で 5〜10 秒間, 振動子を加熱したところ共振周波数は 89.5 kHz まで低下したが, Q 値は 12000 ほどに上昇させることができた (図 2). この熱処理により



(a)



(b)

図 2. Au 蒸着前, および Au 蒸着して熱処理した後の Si振動子の 1 次共振スペクトル.

振動子の表面にシリサイドが形成され, 清浄な表面が現れたものと考えられる. これまでの単結晶シリコンの振動子を用いた実験でも超高真空中の熱処理で, 表面の欠陥を減らし Q 値が大きく増加できる結果を得ている[7]. 非常に薄い振動体では, 振動子のバルクが持つ欠陥よりも表面や界面での欠陥がより振動損失に影響している. ばね定数 k は, 熱機械振動の振幅 x から $k = \dfrac{2k_BT}{x^2}$ で与えられ, 室温での測定結果から 0.014 N/m と推測された.

4. 実 験 方 法

光熱変換に関する一連の実験はすべて 10^{-7} Pa の真空中, 室温で行った. 振動子は, 前述した Au-Si のバイメタルカンチレバー構造のものを用いた. 振動子の振動は真空チャンバーに取り付けた光学窓を通し, レーザードップラー振動計を用いて測定した. 振動信号はロックインアンプあるいはフェーズロックループ (PLL) 回路を用いて検出した. カンチレバーの上部にアルミニウムの電

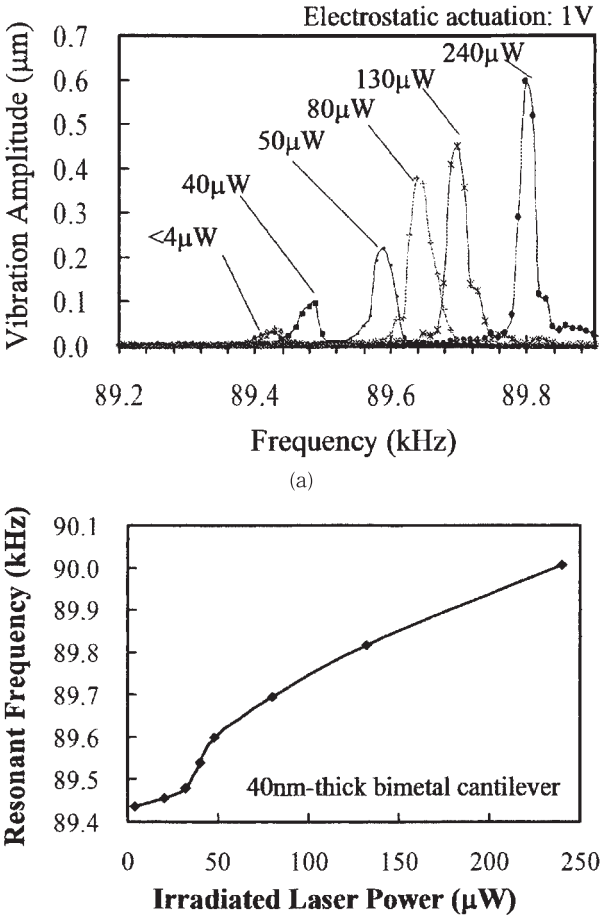


図 3. CW レーザーの照射に伴う振動子の機械応答変化. (a) レーザーパワーに対する振動スペクトルの変化. (b) レーザーパワーに対する共振周波数変化.

極をおき静電引力により振動できるようにした. また, 680 nm の波長の半導体レーザービームをカンチレバー面から 30° の角度で照射できるようにした. このレーザーは外部信号により変調できる. レーザーのスポットサイズは 150×80 μm^2 程度の大きさの楕円形である. 窓での反射なども考慮すると, レーザーの全パワーの 4% ほどがカンチレバーに照射される.

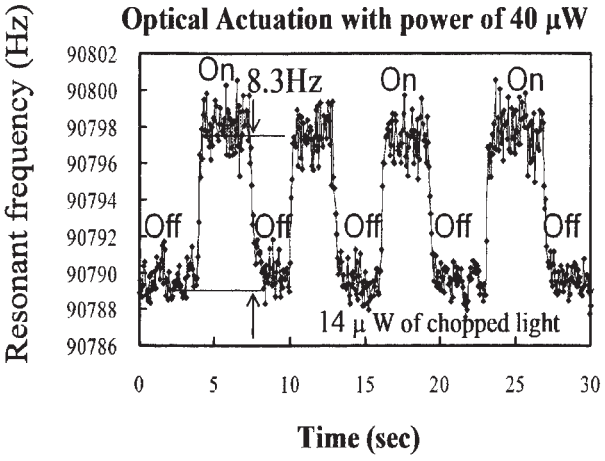
5. CW レーザー照射による機械応答の増幅

振幅 1 V の交流電圧をカンチレバーと駆動電極間に印加し, CW レーザーをカンチレバーに照射して, カンチレバーの振動振幅からその機械応答について調べた. レーザードップラー振動計で測定した振動信号はロックインアンプで検出した. 共振周波数近傍で駆動周波数を掃引し, そのピークの位置と高さから共振周波数および振動振幅を得た. カンチレバーに照射したレーザーのパワーは, 4 μW から 240 μW まで変化させた. 図 3(a) に実験結果を示したように, レーザーの強度を大きくしていくと, 光熱効果により共振周波数は 89.4 kHz から 89.8 kHz まで増加した. 本来であれば, 材料の物性からは加熱されると共振周波数は減少するはずであるが実験結果は逆になっており, カンチレバーが薄いため熱応力によって変形したため逆に硬くなったことを示している. 別に共振周波数の温度変化を測定した実験から, 共振周波数の温度係数として 82 ppm/K の結果が得られている. シリコンのみの場合は −35 ppm/K であり[8], 符号が逆で温度係数の絶対値も大きくなっていることがわかる. 静電引力により一定のパワーで駆動しているにも関わらず, CW レーザー強度を増すにつれて振動振幅は 35 nm から 600 nm まで増加した. このレーザーによる応答増幅は 17 倍に相当する. 光を斜めから照射しているため, カンチレバーのわずかな振動により, その振動サイクル中の光のカンチレバーの吸収が変化して光熱駆動力により振動が増幅されたと考えられる. 図 3(b) にレーザーパワーに対する周波数応答を示したように, その応答は非線形性をもつ. これは熱応力に伴う機械的な非線形性に起因すると考えられる.

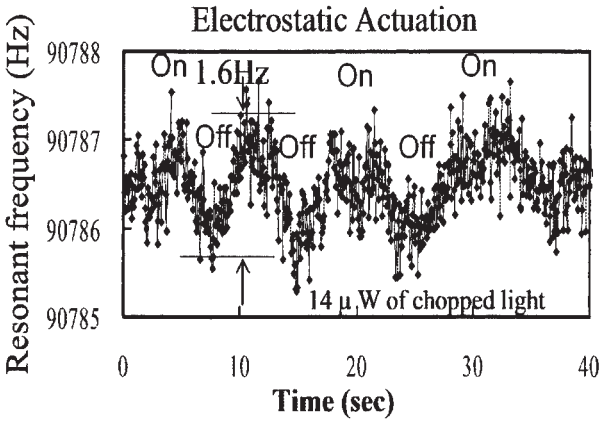
6. 振動子による光の FM 検波

振動子を自励発振させ, 光の照射による応答を調べた. 光駆動によって自励発振した場合と静電引力を用いて自励発振した場合を比較し, 前述した光による応答増幅が与える効果について実験した. 振動子の周波数は PLL 回路を用いて FM 検波した. 自励発振させるため, レーザードップラーで検出した振動信号を, アンプで増幅し, 位相シフタで位相を調節して振動子を駆動する駆動信号としてフィードバックした. 静電駆動の場合は直接, 駆動電極に駆動信号を加え, 光駆動の場合はレーザーダイオードに駆動信号をフィードバックした. 適切な位相と駆動ゲインを与えて振動子を自励発振させた. 光駆動の際は, レーザーのパワーが前節で述べた大きな共振周波数を示す非線形領域 (4 μW) 近傍に設定した. このとき, 光に対する応答を調べるため, 自励発振している振動子にハロゲンランプからの光を断続的に照射し, その際の周波数変化を FM 検波した.

図 4(a) は光駆動した時のハロゲンランプからの光照射に対する応答を示している. 14 μW の光の照射で 8.3 Hz ほど発振周波数が増加していることがわかる. 一方, 図 4(b) に示したように静電駆動した場合は, 同じ条件下で 1.6 Hz 程度しか周波数が変化していないことがわかる. 光駆動し振動子が熱応力により非線形を示す領域で動作させることで, 5 倍ほど応答を増幅でき, 同様に SN 比も大きく改善できることがわかる. 一方, 光駆動のパワーを数倍ほどに大きくすると熱機械ノイズが大きくなり, SN 比は低下した. これらの結果から適切なパワーで光駆動すること信号を増強し, センサとしての感度を増加できることがわかる.



(a)



(b)

図 4. 14 μW のハロゲンランプからの光を自励発振している振動子に断続的に照射したときの周波数応答. (a) は光駆動により自励発振した場合で (b) は静電駆動により自励発振した場合. 光駆動したときは, 応答が増幅され SN 比が向上している.

以上の結果を踏まえて, 振動型のセンサが光信号を高速に検波できるかどうかを実験した. ただし, ここでは, 振動子は静電駆動により自励発振させた. 自励発信している振動子に, 変調したレーザー光を照射し, 振動子の周波数変化を同様に FM 検波した. PLL のバンド幅を約 1300 Hz に設定した. 図 5 は実験結果の一例であり, レーザーダイオードに 100 Hz 三角波の駆動信号を加えた場合である. 図中上の波形が振動子による検波信号で下の波形がレーザーダイオードの駆動波形である. 光の強度変化が測定できており, 振動子は高感度, かつ機械振動子としては高速の応答が検出できている.

7. 機械振動と光信号のミキシング

光パルスを振動子に照射した際, 光熱反応による駆動力を用いて振動子を駆動できる. 実験からは, 共振周波数よりも高い 140 kHz 程度まで駆動が可能である. この特性を用いて機械振動と光信号をミキシングするミキサー

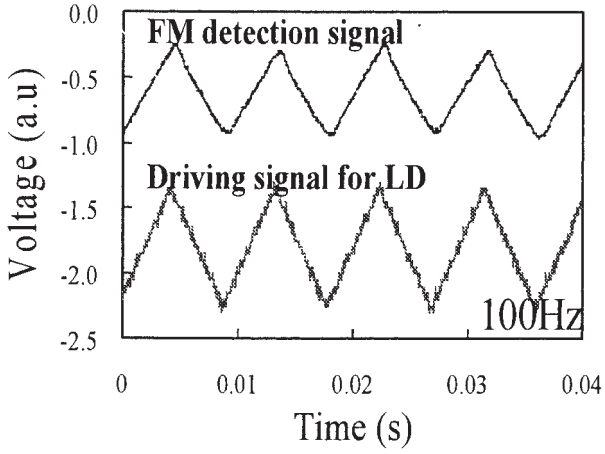


図 5. 100 Hz の三角波で駆動したレーザーダイオードの光を自励発振した振動子に与え, 発振周波数を FM 検波した信号. 上の波形は検波信号で下の波形はレーザーの駆動信号.

として動作させることができる. ここでは, カンチレバーを共振周波数 (91 kHz) 近傍で自励発振させ, 数十 μW のレーザーパルスを照射した. 自励発振周波数が 91 kHz で, 光パルスの信号が 90 kHz の際の振動スペクトルを図 6 に示した. 自励発振信号以外に光駆動周波数のところに大きなピークが見られると同時に, その差の周波数のサイドローブ信号が複数見られ信号がかけあわされていることがわかる. また, 図 6 の中の挿入図に示したように, 181 kHz の周波数にアップコンバージョンされた駆動ピークが観測される. つまり, 本振動子は機械信号と光信号のミキサーとして動作している.

8. 先端に吸光材を取り付けた Al-Si バイメタルトランスデューサー

赤外線センサへの応用を視野に, Al-Si のバイメタル構造からなる振動型輻射センサを試作した. Si の厚さは 1.0 μm で, 吸光材を支える梁の部分に 0.5 μm 厚の Al

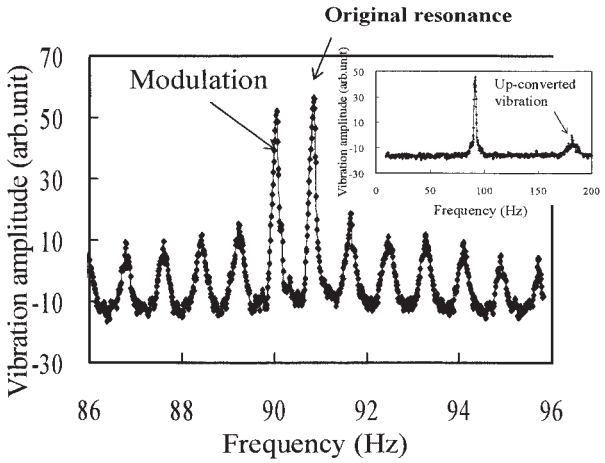


図 6. 機械振動と光信号のミキシングによって生じた振動スペクトル.

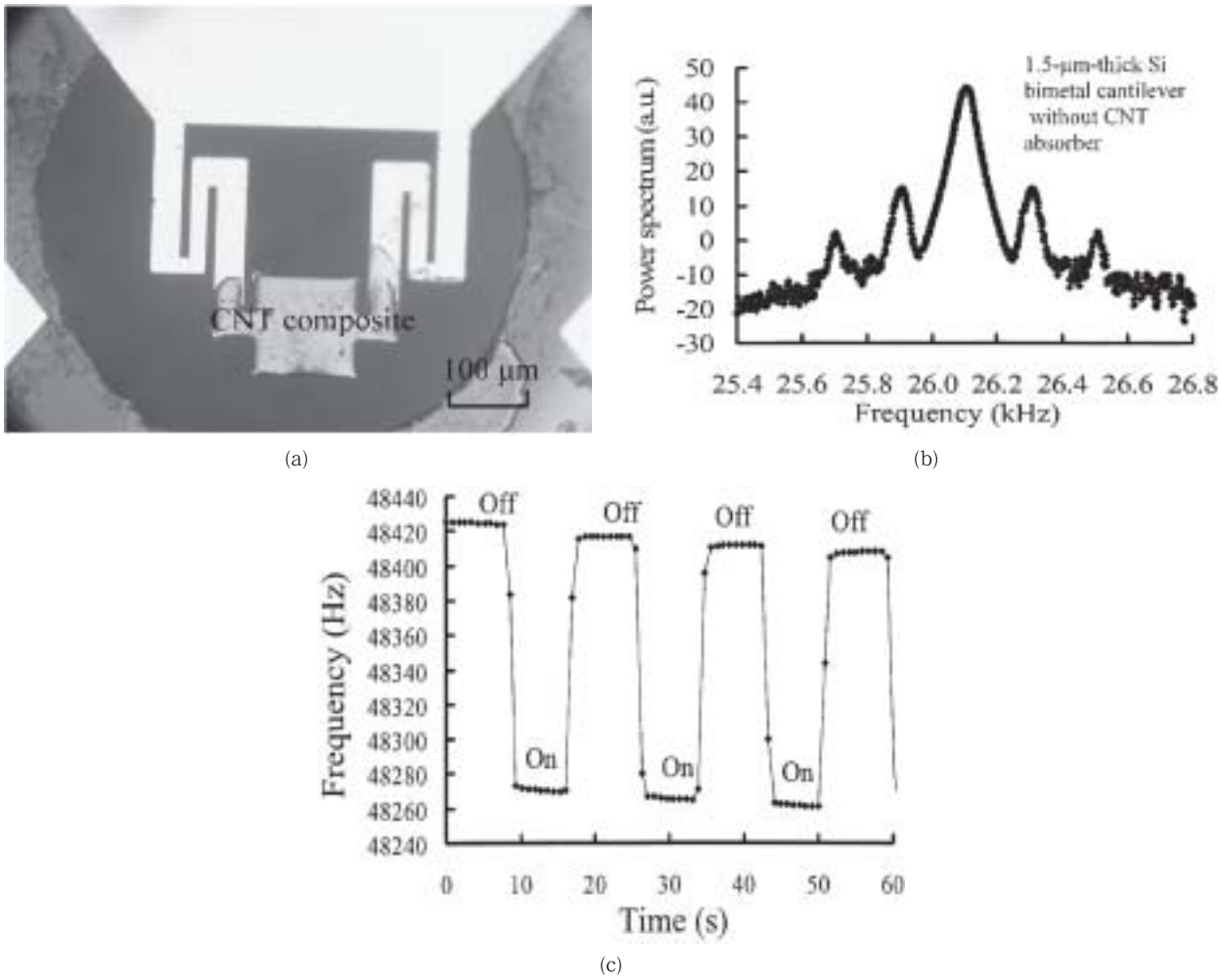


図 7. (a) 先端にカーボンナノチューブポリマーコンポジットを塗布した Al-Si バイメタルセンサーの光学顕微鏡像, (b) 200 Hz のパルス光を照射したときの振動スペクトル, (c) 14 μW の光を断続的に入射した際のセンサの周波数応答.

のパターンを形成している. 図 7(a) に光学顕微鏡像を示したように振動子の先端に吸光材をコーティングした. この吸光部は, 多層カーボンナノチューブを分散させたポリマーを塗布して作製した. このバイメタルセンサ構造はパイレックスガラス上に形成し, センサ部分のガラスの裏面には穴が輻射を通すための貫通穴が形成してある.

本構造は熱応力により極めて大きな周波数変化を示す. 2 次共振周波数の温度変化測定から, 室温近傍で -27000 ppm/K と極めて大きな周波数変化を示す. 高真空中にて強度変調したレーザーを照射して周波数変化により検出することを試みた. 振動子はピエゾセラミックアクチュエータで振動させ, その振動はレーザードップラー振動計にて検出した. 振動信号をアンプおよび位相器およびバンドパスフィルターを通してアクチュエータにフィードバックして, 2 次のフレクチャルモードで自励発振させた. 周波数は PLL 回路を用いて検出した. 図 7(b) にスペクトルを示したように, 90 nW/μm^2 のパワーの 200 Hz のレーザーを照射したとき, 振動信号が周波数変調されていることがわかる. 振動子への全照射パワーが 14 μW の光を断続的に照射したときの周波数変化を図 7(c) に示した. ノイズレベルとの比較から, ノイズ等価パワーとして 2×10^{-10} W/$\sqrt{\text{Hz}}$ が得られた.

9. おわりに

高速で高感度の非冷却型の輻射センサを実現するため, 金属およびシリコンからなるマイクロ振動子を作製および評価した. 本センサは輻射を熱に変換し, その温度変化にともなう振動子の共振周波数変化として検出する. 最小で 40 nm の厚さのバイメタル構造シリコン振動子を作製し, 真空中で 12000 の Q 値を達成した. 外部からの輻射により, 振動が周波数変調され, 140 kHz 以上の周波数応答があることを確認した. この振動子により, 強度変調させた微弱なレーザー信号が検出できたほか, 光と機械信号のミキサーとして動作させることができた. 先端に吸光材料としてカーボンナノチューブの複合材料

を塗布したセンサを試作し, 熱型センサとして高感度がノイズ等価パワー ($2\times10^{-10}\,\mathrm{W}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$) を達成した. 本技術は, 将来, 高感度の輻射センサに応用できると考える.

引 用 文 献

1) S. -J. Kim, T. Ono, and M. Esashi, Appl. Phys. Lett. **88**, (2006) 053116.
2) T. Ono and M. Esashi, Rev. Sci. Instrum. **74**, (2003) 5141.
3) J. R. Barnes, R. J. Stephenson, C. N. Woodburn, S. J. O' Sea, M. E. Welland, T. Rayment, J. K. Gimzewski, and Ch. Gerber, Rev. Sci. Instrum. **65**, (1994) 3793.
4) T. Ono, H. Wakamatsu, and M. Esashi, J. Micromech. Microeng. **15**, (2005) 2282.
5) B. M. Chernobrod, G. P. Berman, and P. W. Milonni, Appl. Phys. Lett. **85**, (2004) 3896.
6) J. Yang, T. Ono, and M. Esashi, Sens. Actuators, A **82**, (2000) 102.
7) J. Yang, T. Ono, and M. Esashi, Journal of Microelectromechanical Systems, **11**, (2002) 775.
8) R. A. Buser and N. F. De Rooij, Sens. Actuators, A **21**, (1990) 323.

環境振動発電のためのマイクロ・エレクトレット発電器

鈴　木　雄　二*

Micro Electret Generator for Energy Harvesting from Environmental Vibration

Yuji SUZUKI

Energy harvesting from environmental vibration now attracts much attention in view of its possible applications to RFIDs and automotive sensors. Since the frequency range of vibration existing in the environment is below a few tens of Hz, electret power generators should have higher performance than electro-magnetic ones. In this report, maximum power output of vibration-driven generators, principle of electret generators, attempts toward micro electret generators are discussed.

1. は　じ　め　に

近年, マイクロエネルギー源のなかで, 環境に薄く広く存在するエネルギーから電力を取り出し, 小電力の電子デバイスの駆動に利用する, 環境発電 (Energy Harvesting) が注目されている. エネルギーの源としては, 表1に示すように様々なものが考えられている[1]. こ

表 1. 環境発電のエネルギー密度[1]

エネルギー源	エネルギー密度
環境光 (直射日光)	10^{-1} W/cm^2
環境光 (室内)	10^{-1} W/cm^2
電磁波	$< 10^{-6}$ W/cm^2
熱	10^{-5} W/cm^2
振動	10^{-3} W/cm^3

のうち, 太陽光は最も一般的に利用され, 小型電卓, 腕時計などに太陽電池が広く用いられている. しかし, 直射日光下では 0.1 W/cm^2 のエネルギー密度がある一方で, 室内では 10^{-4} W/cm^2 以下に減少するため, 用途によっては利用が難しい. 他のエネルギー源としては, 電磁波, 熱, 振動などが考えられ, エネルギー密度は, 10^{-3}〜10^{-6} W/cm^2 オーダーとなる. 従って, 環境発電で得られる電力は一般に小さく, そのメリットは, CO_2 削減に貢献して環境負荷低減を行うことではなく, 系統電源から分離した小電力デバイスを長期間保守なしに使用可能とする, 付加価値の高いエネルギー源を提供するところにある.

2008年2月4日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東京大学大学院工学系研究科)

環境発電は, 腕時計では広く用いられ, 太陽電池の他, 多段の歯車列と電磁式発電機を組み込んだもの, ペルチェ素子を組み込んで皮膚の温度と気温差から電力を得るものが市販されている. 最近では, 時計だけでなく, より広いアプリケーションが考えられている.

例えば, 自動車をはじめとする移動体用センサは1つの大きな応用分野である. 自動車でもハーネス (配線) は 3 km 程度あるが, システムが複雑化するほど配線は長大化し, ヘリコプターでは 20 km, 大型旅客機では 100 km を超える. そこで, センサ, コンピュータと通信する無線チップ, そして環境から発電するマイクロデバイスを一体化したシステムを用いれば, 配線が不要となり, 配線の重量軽減, コストの低減, 設計の自由度増大などのメリットが生まれる. また, 自動車のタイヤ空気圧モニタシステム (TPMS), 体内埋め込み医療デバイスなど配線が難しい装置では一次電池が使用されているが, 環境発電による自立電源が組み込めれば電池交換の手間も不要となる. さらに, 建築物やビルなどの管理システム, 補聴器などの携帯小型医療福祉デバイス, アクティブ RFID など, 環境発電は極めて有効な電力供給方法と考えられている.

また, 現在, コイン型の酸化銀電池, リチウム電池について, ほとんどがリサイクルされることなく廃棄されており, 電池が不要となれば重金属や電解質液による環境汚染の危険性をなくすことが可能となる.

本稿では, 環境発電の中で, 現在盛んに研究が進められている, 環境に存在する振動からの発電[2)3)], および, 環境振動発電に最も適すると考えられるマイクロ・エレクトレット発電器について, 著者らの取り組みも含めて解説する.

2. 振動発電器のモデル

図 1 に, 単純化した振動発電器のモデルを示す. 振動子の質量, バネ定数を m, k とし, 発電器はダンピング係数 C を持つ速度比例のダンパーとしてモデル化される. 外部の振動の角振動数を ω, 振幅を y_0 とすると, 発電器によって得られる最大出力 (電力) $P_{\max}$ は, 外部振動によって振動子が共振状態になったときに得られ,

$$P_{\max} = \frac{1}{2} m y_0^2 \omega^3 \frac{Z_{\lim}}{y_0} \qquad (1)$$

のように書ける[4]. ここで, $z_{\lim}$ は, 発電器内部で振動子が移動できる最大振幅である.

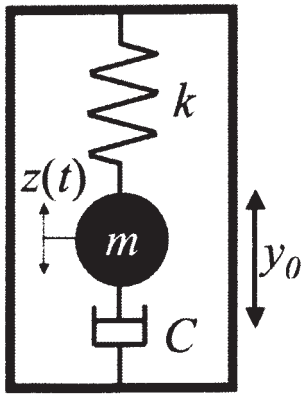


図 1. 振動発電器のモデル

式 (1) により, 2 つのことが判る. まず, アプリケーション, すなわち, 設置場所を決めたとき, ω および y_0 は予め与えられる量であるので, 設計パラメータとしては振動子の質量 m と最大振幅 $z_{\lim}$ のみである. 本稿で対象とするようなマイクロ発電器においては軽いことが要求されるので質量をあまり大きくすることはできず, 許容される発電器の大きさの中でなるべく大きな振幅が得られる構造が望ましい. 次に, $P_{\max}$ が ω の 3 乗に比例することから, 1〜2 Hz の振動が卓越する歩行など周波数の低い振動源からでは大きな出力は期待できない. 他方, 機械振動など周波数の高いアプリケーションでは, より大きな発電量が期待される.

図 2 に, 走行する自動車の室内で加速度センサによって計測した, 加速度のパワースペクトルの例を示す. 高周波の振動はサスペンションによって吸収されるため, 100 Hz 以上の振動はほとんどないが, タイヤ内部などでは 1 kHz 程度までの振動が存在する[5].

3. エレクトレット発電器

運動エネルギーを電気的エネルギーに変換する方法としては, 電磁誘導, 静電誘導, 圧電が考えられる. 我々は, 後述する理由によってエレクトレットを用いた静電誘導

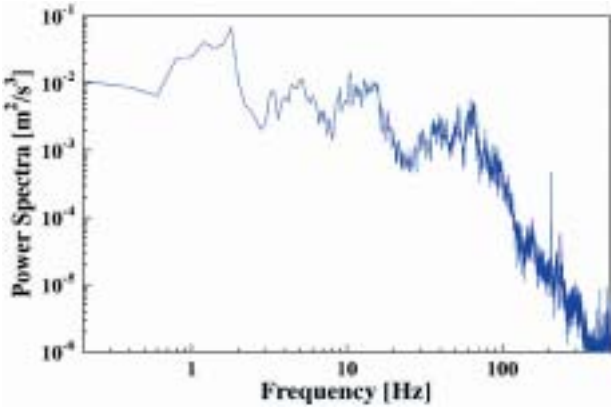


図 2. 走行する自動車室内での加速度スペクトル測定データ

が有望と考えている.

エレクトレットは, 誘電体に電荷を打ち込んだものであり, 半永久的に静電場を発生させることができる[6]. 誘電体中の電荷は熱的には比較的弱いが, 常温であればその寿命は数十年以上と長く, カルナバワックスのエレクトレットが 36 年間ほとんど変化しなかったという報告[7]もある. マイクロフォン, 集塵機では古くから実用化されており, エレクトレットを利用した発電器も 1970 年代に提案されている[8][9].

図 3 に, エレクトレット発電器の原理, および等価回路モデルを示す. エレクトレットにより形成される静電場によって対向電極に誘導電荷が生じ, エレクトレットと対向電極の重なり面積を変化させることによって, 外部回路に交流電流を発生させることができる.

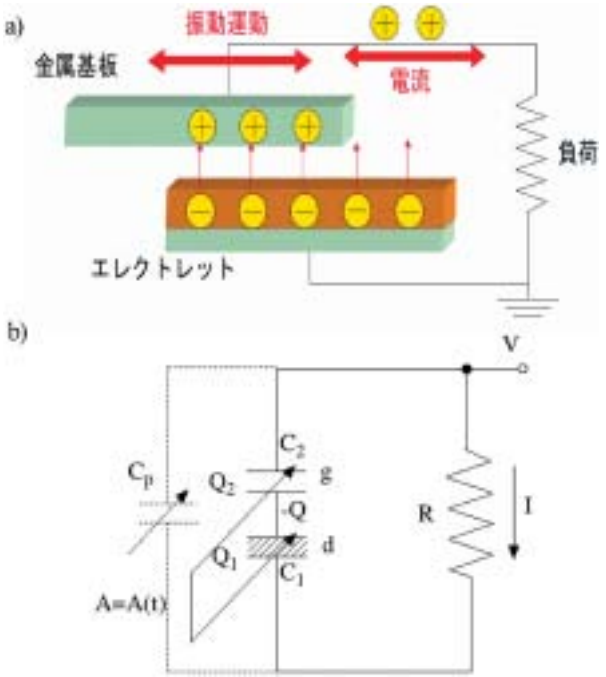


図 3. エレクトレット発電器. a) 原理図, b) 等価回路モデル

図 3b) に発電器の等価回路を示す. C_1 は初期電荷-Q を帯びたコンデンサであり, エレクトレット膜に相当する. C_2 はエレクトレット表面と対向電極の間の静電容量であり, C_1, C_2 ともに上述の重なり面積 A (t) の変化によって容量が変化をする. 著者らは, 外部負荷抵抗 R を最適値に選んだときに, 最大発電出力が次式で表されることを示した[10].

$$P_{\max} = \frac{\sigma^2 \cdot nAf}{4\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}\left(\frac{\varepsilon g}{d}+1\right)} \qquad (2)$$

ここで, σ, d, εは, エレクトレット膜の表面電荷密度, 厚さ, 誘電率であり, g, A, f, n は, エレクトレットと対向電極の間隔, 電極の面積, 振動周波数, くし形電極を用いた場合の 1 振幅あたりの極数である.

式 (2) から示唆される重要なポイントは, 発電出力が周波数, すなわち振動子の移動速度に比例することである. 一般に電磁誘導では発電出力は速度の 2 乗に比例し, そのため, 大型かつ高速振動 (あるいは回転) の発電器では, 電磁誘導が有利となる. 逆に, 本稿で対象とする環境振動のように周波数が低く, しかも小型であることを特徴とする発電器では, 速度が小さく, 従って, 電磁誘導よりも出力が速度に比例する静電誘導が原理的に有利である. どの程度の出力を境に, 電磁誘導が有利となるかを一般的に示すことは簡単ではないが, 10 mW から 1 W の間にあると予想される.

図 4 に, 振動型マイクロ発電器の概念図を示す. 発電器は, くし形にパタニングされたエレクトレット膜および対向電極, 振動子, バネ構造などからなる. 発電器の高出力化には, 環境の振動と共振可能であるように, 共振周波数が低く, かつ大振幅振動を可能とするバネ構造, そして, 高い表面電荷密度を保持しうる高性能エレクトレット材料が必要である.

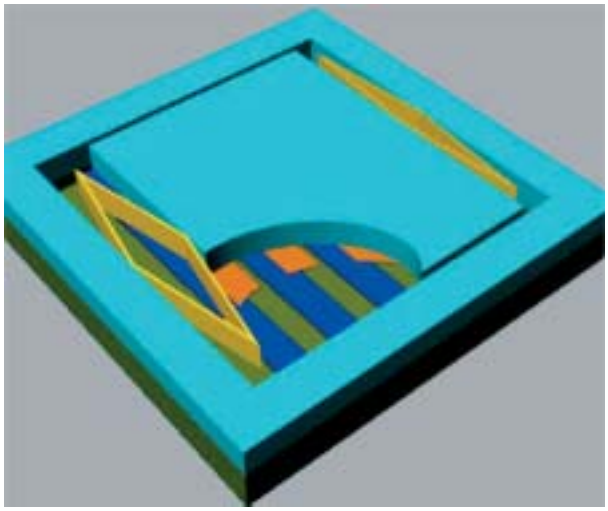


図 4. 振動型マイクロ発電器の概念図

4. マイクロ樹脂バネ構造

上述のように, 大きな発電出力のためには, 柔軟な大振幅振動構造が必要であるが, 著者らは, parylene-C を材料として用いた, 高アスペクト比の樹脂バネ構造を製作するためのマイクロマシン技術を確立している[11].

図 5 に, parylene-C バネの製作プロセスを示す. まず,

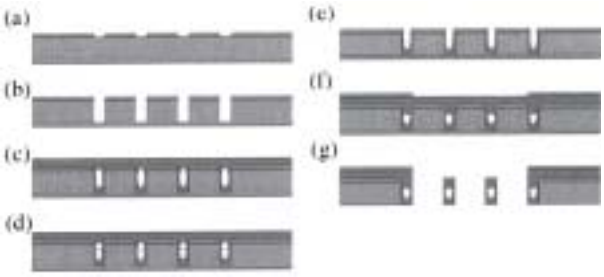


図 5. Parylene-C バネの製作プロセス

シリコンウェハ上の酸化膜をリソグラフィと BHF によるウェットエッチングを用いてパタニングし, ボッシュプロセス用いた DRIE によって, シリコンウェハに深溝を形成する. 溝の幅は 20〜30 μm, 深さは 400 μm である. この溝がバネのモールドとなる. 次に, parylene-C を蒸着する. parylene は, 気相中で重合できる数少ない樹脂の一つであり, 成膜圧力が低真空であることもあって, 深溝内にもほぼ均一に成膜することが可能である. そして, parylene-C 膜上にメタルマスクを形成し, parylene-C を酸素プラズマによってパタニングして, 不要な Si 表面を露出させてから, XeF_2 ガスによって parylene-C バネ周囲のモールドを除去する.

図 6 に parylene-C のバネ構造を示す. バネの幅 20 μm, アスペクト比 20 であり. 単結晶シリコンよりもヤング率が 40 倍小さく, 脆性破壊しない特徴を活かして, 20 Hz 程度の極めて低い共振周波数, 1 mm 以上の大きな振幅を達成している. また, 図 5d) の段階において,

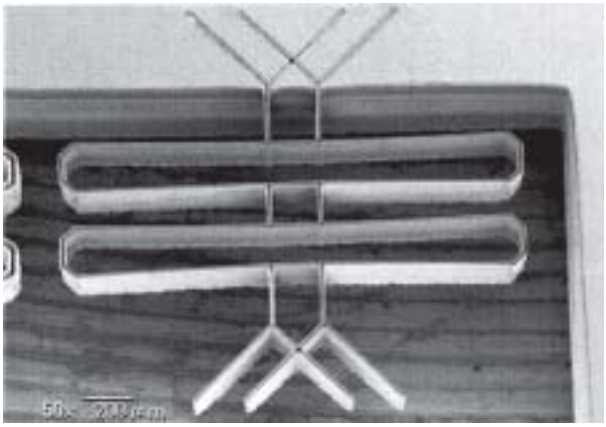


図 6. マイクロマシン技術で製作したポリマーバネ[11]

parylene-C を深溝に成膜した際に生じるボイドを利用し, そこにナノメタルインクを表面張力によって流し込み, 低温焼成することによって, 内部に通電用の電極を持つ parylene-C バネの試作にも成功している[12].

5. 高性能ポリマーエレクトレット

エレクトレットは, 既にマイクロフォンなどに工業的に利用されてきたため, 新しい材料の開発が行われることは少なかった. しかし, 式 (2) に示したように, 発電出力は表面電荷密度 σ の 2 乗に比例し, エレクトレット膜の性能が発電出力に大きな影響を与えることから, マイクロ・エレクトレット発電器への応用を目指して, エレクトレット材料の研究が再び活発化している[13)~15)].

スピンコートが可能でマイクロマシン技術と整合性の高いエレクトレット材料としては, Teflon AF (デュポン社) が用いられてきたが[10], 著者らは, 同じアモルファスフッ素樹脂の 1 種である CYTOP (旭硝子製, CTL-M) が, より高い表面電荷密度を与えることを明らかにしている[13]. 図 7 は, 厚さ 3 μm の Teflon AF および CTL-M

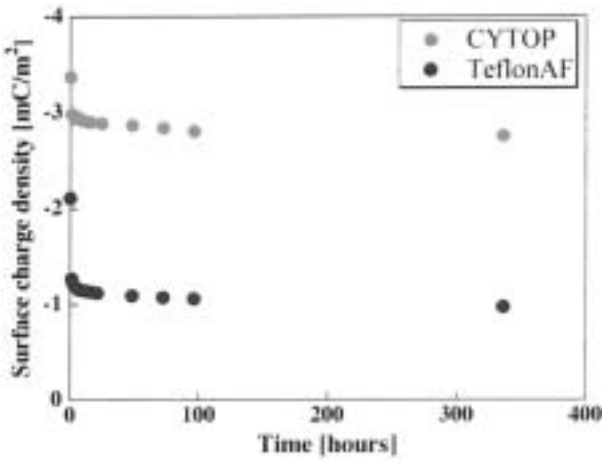


図 7. 3μm 厚の TeflonAF, CYTOPCTL-M の荷電特性[13]

にコロナ放電によりマイナス電位に荷電した際の表面電荷密度の経時変化を示す. CTL-M は, Teflon AF の 3 倍以上の表面電荷密度を与え, 同条件であれば 1 桁大きい発電量が期待できることが判る. また, 図 8 は, 20℃, 60%Rh の雰囲気で保管し, 電荷の長期安定性を確認したものであるが, 1.3 mC/m^2 の極めて高い表面電荷密度が 1 年以上にわたって変化していないことが判る.

現在, さらなる表面電荷密度の向上と, 高温下での熱的安定性を向上させるべく, 材料開発を行っている[14].

6. プロトタイプによる発電実験

エレクトレットによる静電誘導によって, どの程度の発電出力が得られるかを, プロトタイプを用いた強制振動発電実験によって確かめた. 図 9 に, 発電実験装置を

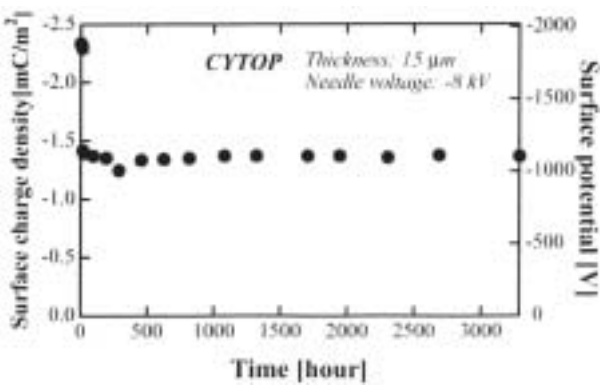


図 8. 15 μm 厚のCYTOPCTL-M の荷電の長期安定性[13]

示す. 上下の基板の大きさは 20×20 mm^2 であり, 膜厚 15 μm の CYTOP 膜および対向電極に, マイクロマシン技術によって 150 μm 幅の櫛歯状のパタニングを施したものを用いた.

エレクトレットと対向電極は微動ステージを用いて傾きを調整して平行とし, 40 μm 間隔で対向させて固定した. そして, 電磁式加振器 (APS Dynammics Inc. 製, Model 113) により対向電極を水平方向に振動させ, 外部負荷抵抗 R に対する出力電圧と電流値を計測した. なお, エレクトレットの表面電位は−550 V であり, 極板間での放電を防ぐため, 絶縁破壊強度が空気の約 2.5 倍である SF 6 雰囲気下で実験を行った.

図 9 に, 周波数 20 Hz, 振幅 1.2 mm$_{p\text{-}p}$ の振動条件下での出力特性を示す[14]. 外部負荷抵抗 4 MΩ に対し最高出力 0.59 mW が得られ, 低周波数においても高い出力が得られるエレクトレット発電器の特性が確認された. また, このとき, 出力電圧は 186 V$_{p\text{-}p}$ であり, 電磁誘導とは異なって低周波数でも高い電圧が得られることが示される.

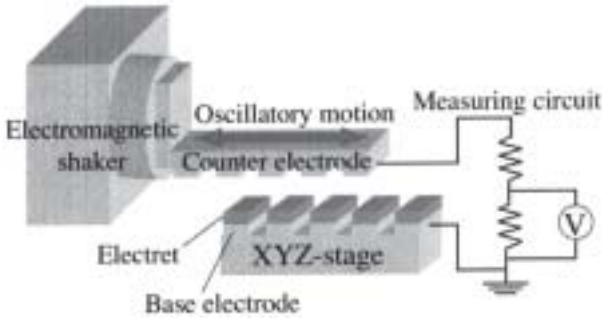


図 9. 強制振動発電実験装置

この結果から判るように, エレクトレット発電の出力は, 高電圧, 高インピーダンスの交流であり, 実際に低インピーダンスの負荷を駆動するためには, 整流, 平滑化, インピーダンス変換のための回路が必要となる.

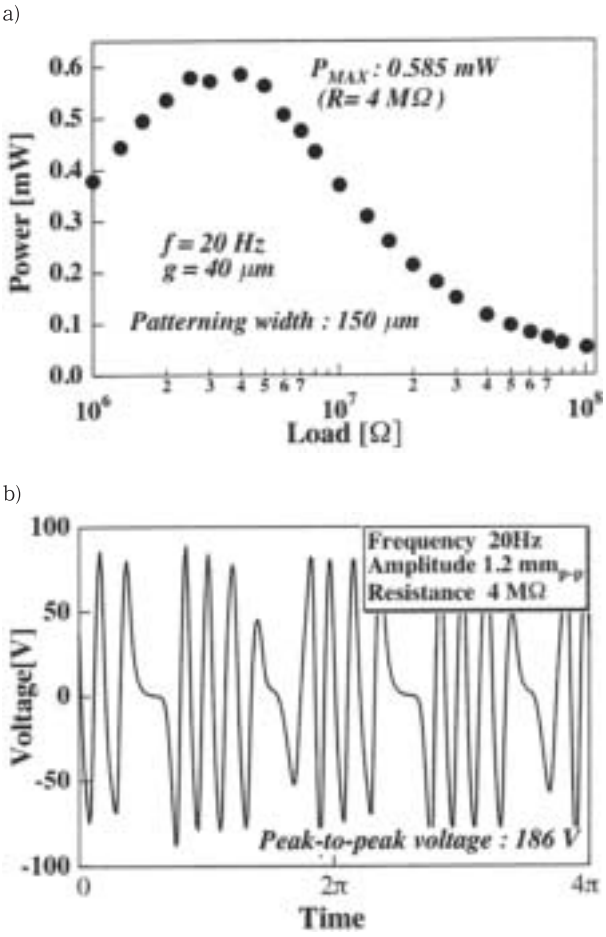


図 10. 発電実験結果[14]. a) 発電出力, b) 最大出力における電圧波形

ここでは示さないが, エレクトレット発電器の特性は, より詳細な静電場モデルにより解析が可能であり, モデルの計算結果と実験データは良い一致を見ている[16)17)]. また, 振動系の運動方程式と静電場の反力をカップリングさせたシミュレーションにより, 様々な動作環境において振動子に加わる静電力を算出することが可能となっている. 実際の動作環境では, 振動周波数や振幅などが時間的に変化することが考えられ, これらの外部振動の特性が変化しても安定した出力が得られるような, 設計パラメータを求めるための最適化が必要である.

また, 上述の例では, 20×20 mm^2 の面積から 1 mW 弱の電力が得られたが, 近年の LSI の低電力化, 無線技術の進歩によって, さらに小さな電力で駆動できるアプリケーションも多く, 現在, 発電デバイスプロトタイプの試作, および, さらなる小型化を目指して研究を進めている.

7. ま　と　め

本稿では, 最近注目を集めている環境発電を取り上げた. 環境発電は, 自立型デバイスのための究極の電源として様々なアプリケーションで期待されており, 今後の展開が期待される. また, 環境振動から電力を得るマイクロ発電器では, エレクトレット発電器が原理的に有利と考えられ, その特性と性能について著者らの取り組みを解説した. 現状では 20 Hz の振動から 1 mW 弱の発電が可能であるが, 今後のエレクトレット材料, マイクロマシン技術などの発達によって, さらに小型で高出力の発電器の実現が期待される.

謝辞　本稿をまとめるにあたっては, 東京大学元大学院生堤野匠氏の協力を得た. また, 本研究の一部は, 総務省・戦略的情報通信研究開発推進制度 (SCOPE), および, NEDO ナノテク・先端部材実用化研究開発の援助を受けた. 記して感謝の意を表する.

引 用 文 献

1) J. A. Paradiso, and T. Starner, “Energy scavenging for mobile and wireless electronics,” IEEE Pervasive Computing, **Vol. 4**, (2005) pp. 18–26.
2) S. Roundy, P. K. Wright, and Rabaey, “A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes,” J. Comp. Comm., **26**, (2003) pp. 1131–1144.
3) S. P. Beeby, M. J. Tudor, and N. M. White, “Energy harvesting vibrations sources for mcrosystems applications,” Meas. Sci. Technol., **17**, (2006) R 175-R 195.
4) P. D. Mitcheson, T. C. Green, E. M. Yeatman, A. S. Holmes, “Architectures for vibration-driven micropower generators,” J. Microelectromech. Syst., **13**, (2004) pp. 429–440.
5) M. Löhndorf, T. Kvisteroy, E. Westby, and E. Halvorsen, Evaluation of Energy Harvesting Concepts for Tire Pressure Monitoring Systems”, 7th Int. Workshop Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2007), Freiburg, (2007) pp. 331–334.
6) G. M. Sessler, Electrets, 3 rd Edition, Laplacian Press, (1998).
7) T. Takamatsu, “Life time of thermal electrets of carnauba wax, esters, fatty acidsand alcohols”, 7th Int. Symp. Electrets (ISE 7), Berlin, (1991) pp. 106–110.
8) O. D. Jefimenko, “Electrostatic current generator having a disk electret as an active element,” IEEE Trans. Ind. Appl., IA-14, (1978) pp. 537–540.
9) Y. Tada, “Theoretical characteristics of general-

ized electret generator using polymer film electret," IEEE Trans. Electrical Insulation, 21, (1986) pp. 457-464.
10) J. Boland, C. -H. Chao, Y. Suzuki, and Y. -C. Tai, "Micro electret power generator," IEEE Int. Conf. MEMS'03, Kyoto, (2003) pp. 538–541.
11) Y. Suzuki, and Y. -C. Tai, "Micromachined high-aspect-ratio parylene spring and its application to low-frequency accelerometers," J. Microelectromech. Syst., **15**, (2006) pp. 1364–1370.
12) T. Tsutsumino, Y. Suzuki, N. Sakurai, N. Kasagi, and Y. Sakane, "Nano-metal Ink Based Electrode Embedded in Parylene Structures with the Aid of the Capillary Effect," IEEE Int. Conf. MEMS'07, Kobe, (2007) pp. 313–316.
13) T. Tsutsumino, Y. Suzuki, N. Kasagi, and Y. Sakane, "Seismic power generator using high-performance polymer electret," IEEE Int. Conf. MEMS'06, Istanbul, (2006) pp. 98–101.
14) Y. Sakane Y. Suzuki, and N. Kasagi, "High-performance perfluorinated polymer electret film for micro power generation, "7th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2007), Freiburg, (2007) pp. 53–56.
15) H. -W. Lo, and Y. -C. Tai, "Parylene HT for electret generators," 7th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2007), Freiburg, (2007) pp. 57–60.
16) 堤野, 鈴木, 笠木, 柏木, 森澤, "マイクロ振動型エレクトレット発電器の効率評価," 第 23 回センサシンポジウム, 高松, (2006) pp. 521–524.
17) C. Marboutin, Y. Suzuki, and N. Kasagi, "Optimal design of vibration-driven micro electret generator for energy harvesting," 7th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2007), Freiburg, (2007) pp. 141–144.

認知症の神経モデルとコミュニケーション支援システムの開発

大 武 美 保 子*

Development of Communication Support System for Dementia based on Neural Model

Mihoko OTAKE

This paper proposes “Development of Communication Support System for Dementia based on Neural Model” project. The project aims to develop 1) information system, 2) evaluation by elderly people, 3) system design where elderly people provide services utilizing the system, 4) evaluation by measurement of neural activity, 5) modeling and simulation of dementia. Preceding program for the project, which is named co-imagination program, was proposed and practiced by the author. The results are reported and future direction of this project is described.

1. は じ め に

日本は本格的な高齢化社会に突入している. 認知症者も年々増加し, 2005 年は約 189 万人, 20 年後には約 292 万人に達すると予測されている. 一方で, 2006 年には介護保険制度が改正になり, 今まで以上に介護予防に重点が置かれるようになった. 認知症予防回復支援サービスの開発は, 今, 正に求められている. 本研究の目的は, 認知症の予防と回復を支援する手法, 技術, システム, プログラム等と, これらを社会の中で実践することを含めたサービスセットを開発することと, これを通じて, ヒトがものごとを忘れるメカニズム, ものごとが分からなくなるメカニズムを明らかにすることである. 忘れること, 分からなくなることから逆に, 覚えることや学ぶこと, 分かることにアプローチする. これは, 記憶と認知の仕組みを実践的に明らかにしようと試みるものである. 筆者が開発している認知症予防回復支援プログラムは, 介護予防施設において予備的な成果を得ている. 本研究プロジェクトに終わりはないが, 5 年以内に一定の形のサービスを実現でき, サービスの開発と普及を通じて認知症の基礎的な仕組みの解明に貢献できると考えている.

本研究では, 次の研究項目の実現を目指す.

(1) 認知症予防回復を支援する情報システムの開発
(2) 高齢者によるシステムのユーザ評価
(3) 市民が認知症予防回復サービスを提供する仕組みづくり
(4) 脳計測等によるシステムの効果測定
(5) 記憶モデルとシミュレータの開発

本年度は, 以上に関連する下記の課題に取り組んだ.

(1) 共想法支援システムの開発
(2) 介護予防施設における「ふれあい共想法」プログラムの実施
(3) 東京大学—柏市・民産官学連携研究拠点「ほのぼの研究所」の開設
(4) 視線認知特性の計測
(5) 階層的カオスニューラルネットワークを用いた長期記憶モデル

以下, 本年度に取り組んだ研究課題の研究成果について述べる.

2. 共想法支援システムの開発

2.1. 認知症を予防する共想法の提案

認知症の症状のない一般高齢者において, 認知を予防するためには, 軽度認知症において低下するエピソード記憶, 注意分割力, 計画力を含めた思考力の三つの認知機能を特に維持するような知的活動が有効であるとされている. コミュニケーションは, 前述の三つの認知機能を必要とする活動の一つである. そこで, 三つの認知機能を特に効果的に用いるよう, コミュニケーションに工夫を加えることを着想した.

2008 年 3 月 25 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東京大学人工物工学研究センター)

本研究で提案する共想法は, 事前に設定したテーマに沿って, 参加者が写真や品物を用意し, それらを話題のきっかけとして, 複数の参加者がコミュニケーションを行うものである. 事前に設定するテーマは, 参加者の体験に基づく話題提供を促すもので, 想いを共有することを目的とすることから, 共想法と名づけた. プログラム終了時に, 参加者が持ち寄った写真や品物の画像を提示し, 誰が持ってきたもので, どのテーマの時に提示されたものかを確認し, コミュニケーションの内容が参加者に記憶されたかどうか評価する. コミュニケーションにおいて, 対話の内容を記憶することは必ずしも必須ではないが, 自然な形でどこまで記憶されるかを明らかにすることとする.

共想法における第一の工夫は, エピソード記憶を積極的に引き出すために, 自己の体験を出発点とする話題提供を行うようなテーマ設定とすることである. 第二の工夫は, 計画力を鍛えるように, 話題にそった写真や品物を事前に用意するものとすることである. 第三の工夫は, 一対一ではなくグループでコミュニケーションを行うことである. 複数の話者が存在するため, 話題がダイナミックに変化し, 特に注意分割力が必要となる.

2.2. 共想法を支援するシステム

共想法支援システムに必要な要件は, 以下の 3 つに集約される.

[提示] コミュニケーションを活性化させるため, 用意した画像をダイナミックに提示しなければならない. また, 会話の流れに応じて, 用意した複数の画像を自由に行き来できる必要がある.

[データ] コンテンツは簡単に登録できることが望まれる. また, 複数の参加者を想定し, 個人ごとに整理できなければならない.

[評価] システムを評価するため, 操作履歴をログとして残し, あとから評価のためのテストが行える必要がある.

以上のような要件を満たすように開発を行った. システムは軽度の認知症高齢者にも扱えるよう, タッチパネルでの使用も想定している. したがって, 操作はクリック (指でのタッチ) のみでよく, 直感的に操作できるよう配慮した. 参加者があらかじめ決まっているため, セッションに先立って参加者毎に持ち寄った画像データを登録する. グループセッションでは, 参加者の着席順に各々の写真が表示される (図 1). 個人の写真をクリックすると, その参加者が持ってきた写真の一覧モードに移る. これが個人用セッションのインターフェースとなる. 写真一覧の写真をクリックすると, スクリーンサイズに拡大表示される.

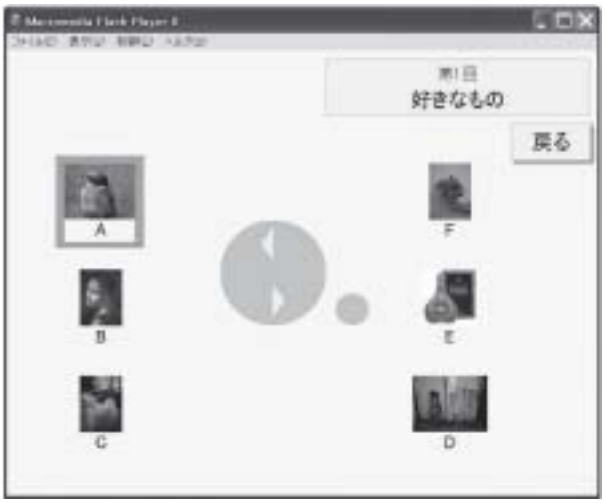


図 1. 共想法グループセッション用画面

3. 介護予防施設における「ふれあい共想法」プログラムの実施

3.1. 実 施 方 法

以下, 千葉県柏市の介護予防施設において, 共想法プログラムを実施し, 評価した結果を報告する. 参加者は, 60 歳代から 80 歳代までの男女三名ずつ計六名である. 共想法プログラムは毎週木曜日, 15 時 30 分から 16 時 30 分までの一時間, 全 5 回行った. 第 1 回から第 4 回までは各回に異なるテーマを設定した.

3. 2. 記憶課題評価

第 5 回では, それまでのセッションでどれくらい記憶に残っているか, 人やテーマによる偏りなどはあるかを調べるために, 総合記憶テストを実施した. 第 1 回から第 4 回の間に持ち寄られた画像をランダムな順番で表示し, 誰の写真で, どのテーマだったかの回答を得た. 1 枚につき 10 秒程度スクリーンに表示し, 回答形式は選択式とした. 第 1 回から第 4 回までに集まった画像の総枚数は 86 枚で, これらすべてについてテストを行った. 人についての正解率は非常に高く, 80% 以上ある (図 2). これらのテストでは, 画像を復習したり反復したりせず,

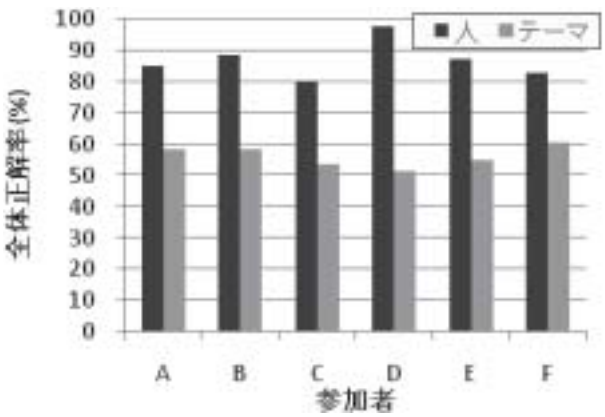


図 2. 人の正解率とテーマの正解率

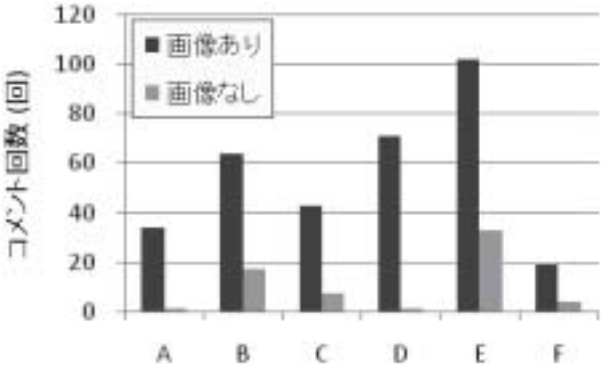


図 3. 総発話回数

画像を見たのは各回の 1 度のみである. これほど多くの画像を, 単に見ただけではここまでの正解率は得られない. 共想法に参加したという経験がひとつのエピソード記憶を形成し, より強い記憶として残ったと考えられる.

3.3. 会話活性度評価

第 4 回では, テーマを設定した上で, 共想法支援システムを用いないで, 話題提供のみを行うセッションを 30 分行い, その後, 共想法支援システムを用いて, 持ち寄った画像を提示しながら話題提供するセッションを 30 分行った. 共想法支援システムの有無によるコミュニケーションの違いを比較し, システムを用いて画像を提示することの有効性を検証した. 具体的には, 発話データから, 参加者の総発話回数等を求め, コミュニケーションの活性度を比較した. 総発話回数は, 画像ありの方が画像なしと比べて圧倒的に多い (図 3). 以上の結果は, 画像ありの方がコミュニケーションの活性度が高いことを端的に示している.

3.4. アンケート評価

また, 第 4 回と第 5 回の間に, 共想法全体としての感想やテーマの妥当性などを知ることを目的とし, 事後アンケートを行った. アンケートによると, 参加者全員が共想法を楽しんだという意見が見られた. また, 互いに新しい面を発見した, 印象に残ったという感想も, 参加者全員の同意を得た. また, 準備段階でいろいろなことを思い出したかの問いには, 全員があると回答した.

3.5. ま と め

以上の結果から, コミュニケーションを通じて脳の記憶機能を活性化するという, 本手法の狙いが実現していることと, 高齢者の知的ならびに社会的欲求を十分満足させるものであることが, 明らかになった.

4. 東京大学―柏市・民産官学連携研究拠点「ほのぼの研究所」の開設

2007 年 7 月には, 共想法の実施に参画する市民を中心に, 企業, 行政, 大学の関係者で構成される東京大学―柏市・民産官学連携研究拠点「ほのぼの研究所」(所長・大武美保子) の開所式を行った (図 4). 開所式の様子は, J:COM, NHK, 全国紙, 地元紙各社にて報道された. その後も, 市民と産官学が連携し, 高齢化社会の新たな仕組みづくりを実践的に研究している. 柏市と大学との連携を支援する「大学コンソーシアム」発のプロジェクトとして位置づけられている. 市民研究員は, ふれあい共想法に参加し, その後開催者として参画する者より構成され, 2007 年末現在合計 10 名いる.



図 4. ほのぼの研究所開所式の様子



図 5. 参加者に解説する市民研究員

ふれあい共想法プログラムに参加する高齢者は, 当初, 実験という観点からは被験者の立場で参加する. さらに参加する場合, その次の回からは, 実施者の立場で参加する. これは, このようなプログラムを市民が主体となって市民に対して開催し, 元気な高齢者が元気の輪を広げることこそが, 認知症を予防し, 回復を助ける社会システムの構築につながると考えるからである. 新たな事業の社会的意義にやりがいを見出し, 積極的に参加頂ける方の輪が広がってきた. 市民研究員は, 参加者向けに分かりやすい小冊子を作成し解説したり (図 5), 実施記録を交代でつけたりして, 市民研究員主体の実施が可能となった.



図 6. 手がかりに用いた矢印と視線

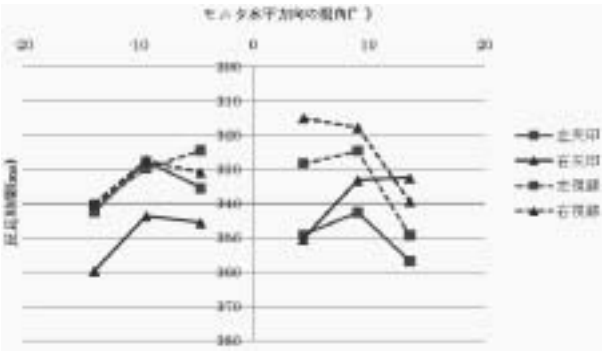


図 7. 各条件における反応時間

5. 視線認知特性の計測

他者の視線はコミュニケーションにおいて重要な役割を果たす. そのため, 他者の視線方向に出現したターゲットは逆方向よりも早く反応できることが多くの研究により報告されている (視線効果). 一方で, この視線効果についての研究は指示方向と指示逆方向の差を比較するものがほとんどで, 注視点からの距離とその場所における注意の関係についての研究は進んでいなかった. そこで, 本研究はより広い視野の範囲内で注意がどのように分布しているかを求めた.

5.1. 注意の場を求める実験と考察

ターゲットはモニタ中心を通る水平線上に出現する. また, ターゲット出現の 300〜700 ms 前にモニタに提示される手がかりとして,「手がかりなし」,「矢印」,「視線」の 3 種類を用いた (図 6). 被験者はターゲットの出現後すぐにスペースキーを押すよう指示されている. 全ての条件で, 注視点付近で反応が早くモニタ端に行くにしたがって反応が遅くなる傾向がみられた. さらに矢印・視線手がかり条件では, 指示方向の反応時間が指示逆方向よりも早くなった (図 7). 一方, 条件全体として, 視線条件は矢印条件よりも反応時間が早かった (13 ms).

5.2. 視 線 効 果

矢印や視線条件においてもモニタ端では注意が減衰したため, モニタ端においては誘導効果よりも, もともと視覚がもつ注意の特性の影響のほうが大きいと考えられる. また, 視線条件が矢印条件よりも全体として反応時間が早かったのは, 視線は矢印よりも直感的な手がかりとして働いたため考えられる. 本研究は視線認知実験における注意の場を実験により求めた. コミュニケーションを行っている時, どのように脳が活動しているか, また, コミュニケーションが脳にどのような影響が引き起こすかを明らかにすることにつながる. 今後は, 加齢や疾患が視線認知特性に与える影響を明らかにし, コミュニケーションの効果測定の基盤とする.

6. 階層的カオスニューラルネットワークを用いた長期記憶モデル

人間にとって記憶とは, 過去と現在を紡ぎながら動的に自身を発展させていく過程であり, 記憶が現在に表出した姿が, 思考や認知に影響を与える. これまでに, 記憶に関する多くの側面に対して, それぞれ良く適合するようなモデルが数多に提案されている. 一方で, 実際の脳は様々の機能を持つモジュールの集合として存在する訳ではなく, まず脳が有り, 全体としての機能の中で, ある側面から見れば短期—長期記憶が出現し, またある側面から見ればエピソード記憶が出現するというものである. それぞれの記憶の名称は, 記憶の仕組みではなく, 記憶の現れ方に対して名付けられたものである. そこで, これまでの研究から得られる先行的理解を基に, 多くの記憶現象を発現可能なモデルを提案し, それぞれの記憶現象の間に携わる関係性を示した.

6.1. 提案モデルの機能

提案モデルは, 以下のような記憶現象が再現可能である.

(1) 逐次記憶
(2) メタ記憶
(3) 入力に対して自由性を持った想起
(4) 中期記憶による長期記憶の形成
(5) 海馬摘出後の H. M. の臨床例 [1] へ対応する現象
(6) エピソードの隣接シーン間での動的な想起
(7) エピソード記憶から意味記憶の抽出

6.2. 提案モデルの構造

提案モデルは入力層, 連合野層, 海馬層の 3 層からなるニューラルネットワークである. それぞれの層は入力層→連合野層, 入力層→海馬層→連合野層なる結合を持つ (図 8). また, 連合野層と海馬層は, それぞれ層内結合を持つカオスニューラルネットワークである. それぞれヘブ則に従って逐次的に学習を進めていくことが可能であり, 学習定数の違いから, 海馬層では連合野層よりも速く学習が進む.

6.3. 実 験 と 考 察

提案モデルのシミュレータで行った計算機実験の代表として, エピソード記憶形成と意味記憶抽出実験に関して結果と考察を示す. 本稿ではエピソードシーンの記憶間の動的な遷移をエピソード記憶の想起であると定義している. まずネットワークに図 9 に示したパターンを Pre→Cross→Post の順に与えて学習させる.

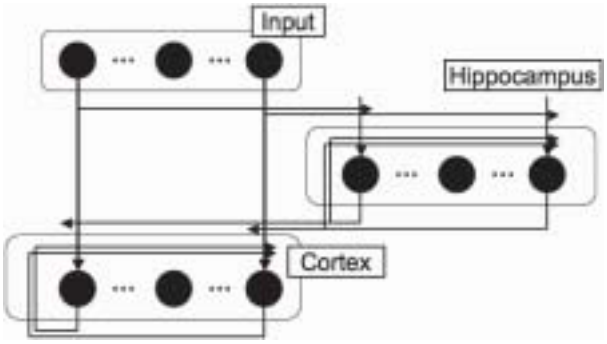


図 8. 階層的カオスニューラルネットワークモデルの構造

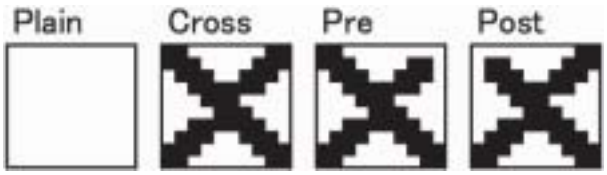


図 9. 階層的カオスニューラルネットワークモデルへの入力パターン

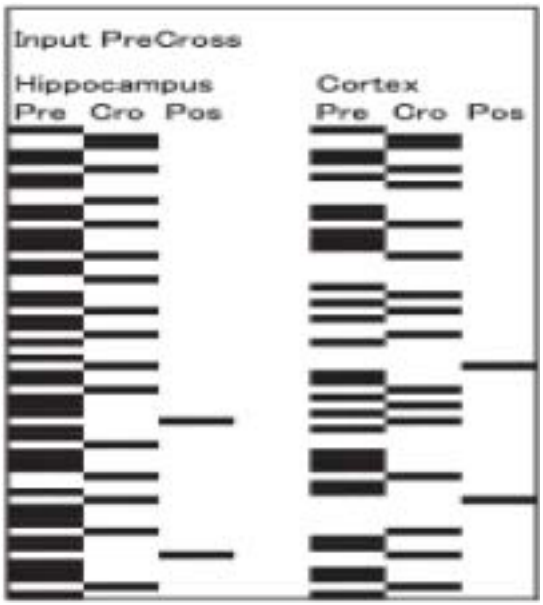


図 10. エピソード記憶形成後の応答

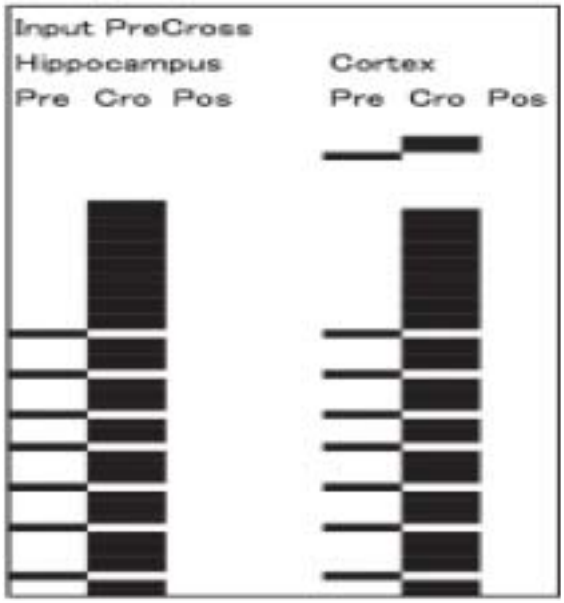


図 11. 意味記憶形成後の応答

図 10 はエピソード記憶学習後のネットワークに Pre パターンを 60 step 入力した時の海馬 (Hippocampus) と連合野 (Cortex) の応答を示したものである. 白黒で塗られた箇所は上から下までで 60 行あり, Pre パターンを入力している 60 step に対応している. 左の 3 行は海馬での, 右の 3 行は連合野での応答を表しており, ある step において海馬, 連合野が出力したパターンに対応する列が黒くなっている. ある step でどのパターンとも異なる出力を返したときには, 3 列とも白くなっている. 例えば, 図 10 を見ると海馬は Pre パターンを入力されてから, Pre→Cross→Cross→Pre→…の順で出力を返していることが分かる.

図 10 を見ると, Pre パターンを入力したときに, ネットワークは Pre, Cross, Pos の順の頻度で出力を返していることが分かる. つまり, エピソード上で Pre シーンから近い位置のシーンほど高い頻度で想起している. 本モデルでは, 隣接シーンを明示的に結びつける学習則は用いていないが, それでも上記のように隣接シーン同士の記憶を結びつけて学習した. このことから, 情報同士が互いの類似度で自己組織化することを利用して, ネットワークがエピソード記憶を学習出来る可能性があると考えられる.

次にネットワークがエピソードを学習した後に, しばらく Plain パターンを入力することで, 自由想起をさせる. するとネットワークは自己の想起に従って再学習を進める. 図 11 は再学習後にネットワークに Pre パターンを 60 step 入力した時の海馬と連合野の応答を示す. 図 11 では図 10 に比べて, Cross パターンの想起頻度が高くなっている. このことは, エピソード Pre→Cross→Post に関して形成された記憶から, 各シーンの共通項となっている Cross パターンが意味記憶として抽出されたと解釈出来る.

6.4. ま と め

本モデルで再現した現象のうち, 自由想起性やメタ記憶特性, エピソード記憶形成にはカオスが貢献している. また, 中期—長期記憶, 意味記憶形成には逐次学習が貢献している. 本稿では様々な記憶現象を統合的に扱えるモデルを作成することで, このような記憶現象間の関係性を示した. 本モデルは, 認知症の神経モデルの基盤となるものである.

7. お わ り に

本研究では, 認知症予防回復を支援する情報システムとして, 共想法支援システムの開発を行い, 介護予防施設において,「ふれあい共想法プログラム」を実施評価し, 市民が認知症予防回復サービスを提供する仕組みとして, 東京大学―柏市・民産官学連携研究拠点「ほのぼの研究所」を開設した. また, 認知機能の評価手法として, 視線認知特性の計測を行い, 記憶特性を計算機上で再現するため, 記憶の階層的カオスニューラルネットワークを用いた長期記憶モデルを構築した.

認知症予防回復支援サービスの取り組みは, 介護や医療の現場において, これまでも多くの実践と, 知見の蓄積がある. 一方で, 脳神経科学の進展と共に, 認知症に関する基礎的な知見も年々生まれている. 現場の知恵と, 基礎研究の知識とをつなぐことで, これまで提案されてきた手法をより効果的にするための条件や, 新しい手法を提案して行きたい. 今後は, より多くの一般高齢者や認知症者などを対象に共想法を実施し, 効果測定手法を考案し, 本手法の有効性をさらに検証すると共に, 高齢者のニーズをとらえる新しいシステムを開発する計画である.

膜タンパク質チップの創成

竹　内　昌　治*

Membrane Protein Chips

Shoji TAKEUCHI

This report describes methods to reconstitute planar lipid bilayers in a micro-fluidic device. Although an artificial planar lipid bilayer is a powerful tool for the functional analysis of membrane proteins, it requires an experienced skill to produce and the reproducibility is low. With the aid of micro fluidic system, precise control of fluids becomes possible, which should make the bilayer formation process reliable. In this paper, two different devices and protocols are proposed and examined. To improve repeatability, it is important to precisely control the amount and distribution of lipid solution at an aperture. The method in which the thick layer of lipid solution is thinned down by applying the pressure prevailed in reproducibility.

1. 目　　的

本研究の最終目的は, MEMS 技術を利用して, 膜タンパク質を組み込んだ脂質平面膜アレイを実現し, 創薬に必要な各種の膜タンパク質を多チャンネルで機能解析可能なシステムを開発することである. 膜タンパク質は, 創薬や高感度バイオセンサーとして重要な研究課題である. ここでは, 小型チップ上に効率よく, 安定して脂質膜を再構成できる計測プラットフォームを実現する. さらに, 膜中に膜タンパク質を導入し, 多チャンネルで機能計測を可能とするシステムへの手がかりをつかむ.

膜タンパク質は, 細胞膜中に存在し, 細胞の内外の物質輸送・排出に重要な役割を果たしている. たとえば, Ca^{+2} イオンチャンネルは古くから創薬のターゲットとして注目され, その開閉を制御することで, 高血圧, 脳血管障害などの治療が期待されている. 各種の膜タンパク質の機能や特性を一つ一つ解明することが, 次世代の治療, 創薬産業における重要な課題である.

この分野において, これまでの細胞を用いた機能解析法にくらべ注目されているのが「平面膜法」である. これは, テフロンシートなどに小孔を開け, その内部に細胞膜と同じ, 脂質 2 重層を再構成する方法である. 再構成後に 1 種類の膜タンパク質を導入することで, 一分子の特性を解析できる. たとえば, 膜の上下に電極を配置すれば, 膜電流の計測ができる. また, 平面膜の下に閉ざされた空間 (チャンバ) を構成すると, 膜を介して取り込まれた物質が空間内に増加し, その変化を蛍光観察することで, 単位時間当たりの膜タンパク質の物質輸送効率を調べることができる (膜電流が計測不能なトランスポータなどの活性を計測するために有効である). このような平面膜法は, 効率的な膜タンパク質の機能解明法とされ, 商品化を狙った試作機もあるが, 現状で販売されている製品は, 脂質 2 重膜の再構成プロセスは運まかせであり, 再構成膜の再現性, 安定性は, 一般に低い. また, 複数の脂質膜を同時に再構成するのは至難の業である.

そこで, ここでは, MEMS 技術を利用して, 小型チップ上に効率よく, 安定して脂質膜を再構成できる計測プラットフォームを実現する. さらに, 膜中に膜タンパク質を導入し, 多チャンネルで機能計測 (膜電位計測, 一分子観察, 物質膜輸送イメージング) を可能とするシステムを開発する. MEMS 技術によって, マイクロサイズの小孔をアレイ状に形成し, 微小流路と組み合わせることができる. 小孔のサイズが小さければ, そこに形成される平面膜も安定する. 流路を組み合わせることで, 異なる種類の物質を選択的に膜に導入することができるため, スクリーニングなども可能になる. 本申請課題では, これらの機能を実現するシステムの開発を行う. これによって, これまで難しかった創薬のスクリーニング産業への革新的なシーズ技術としての展開を期待している.

2. 製　作　法

図 1 に平面脂質二重膜チップの概念図を示す. チップは, 二つの溶液コンパートメントおよびそれらを貫通す

2008 年 3 月 8 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東京大学生産技術研究所マイクロメカトロニクス国際研究センター)

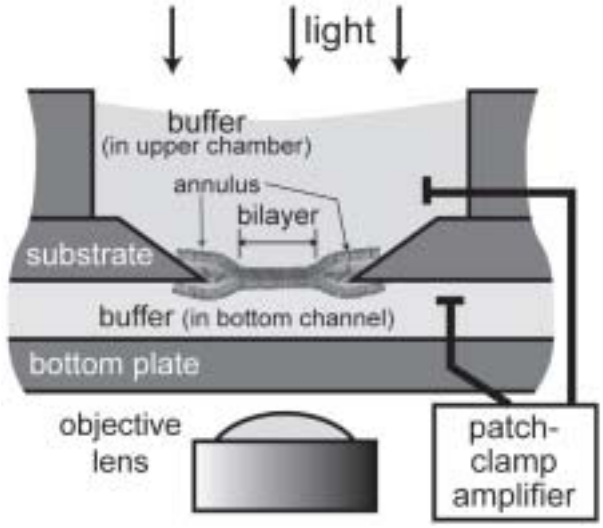


Fig. 1. Conceptual Diagram of the planar lipid bilayer chip.

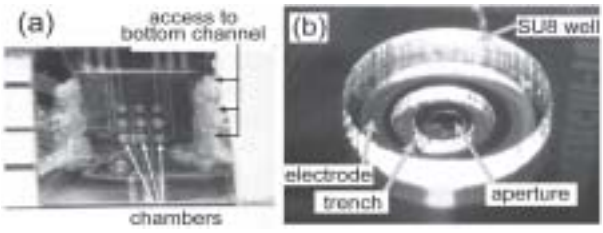


Fig. 2. (a) Overview of the silicon device. (b) Close-up view of a single chamber.

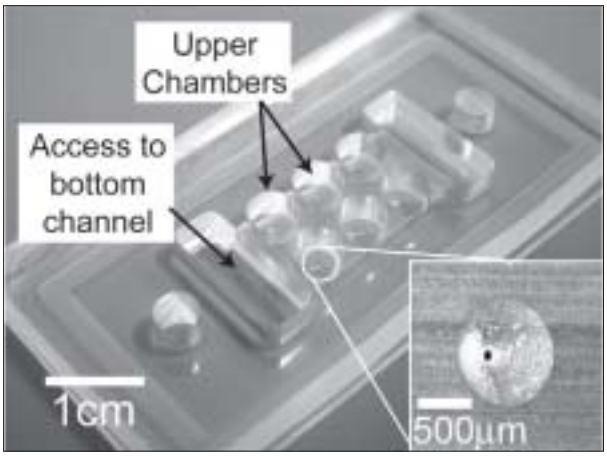


Fig. 3. Overview and close-up view of the tapered aperture of the PMMA device.

る小孔から成っている. 本報では, 上側コンパートメントがマイクロチャンバー, 下側コンパートメントはマイクロ流路とした. 脂質二重膜は, テーパ状に開けられた小孔 (直径 100 μm 程度) のエッジ部分に, 水溶液に挟まれた状態で再構成される. タンパク質溶液の導入や潅流は, 下側マイクロ流路に溶液を流すことによって行う. 膜電位, 膜電流は, 二つのコンパートメントに銀塩化銀

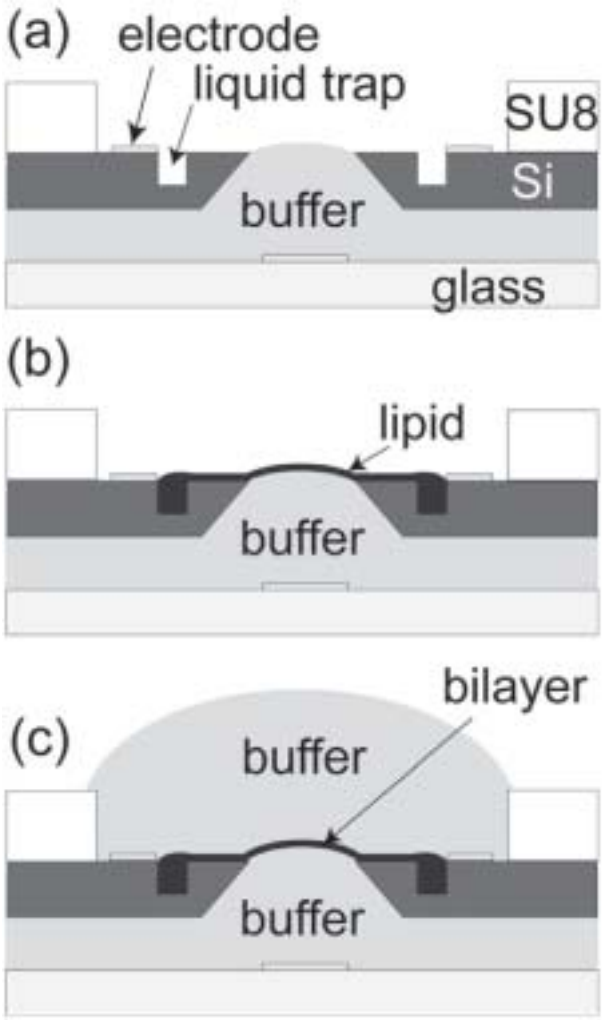


Fig. 4. Sequence of the bilayer formation protocol for the silicon device.

電極を挿入し, パッチクランプアンプ (日本光電, CEZ-2400) で増幅し計測する. 脂質二重膜の形成過程は, 倒立型顕微鏡 (オリンパス, IX-71) により, デバイス下面から透過光明視野観察により行った.

基板材料として, 微細加工技術が確立されている単結晶シリコン, および, 切削加工がしやすいプラスチックであるアクリルプラスチック (PMMA) の二種類を検討した.

シリコンデバイスの概観を図 2 に示す. 下側流路および小孔は KOH の異方性エッチングと ICP-IRE の組み合わせにより作製し, 上側コンパートメント (3×3 アレイ) は SU-8 厚膜レジストによって作製することにより, 図 1 に示される構造を実現した[3]. 電気計測のため, 構造を施したシリコン基板全体に絶縁膜として厚さ 5 ミクロンのパリレンを気相蒸着した. 最後に, 下側流路はガラスをボンディングすることにより蓋をした.

次に, PMMA プラスチック製デバイスの概観を図 3 に示す. 厚さ 5 mm の PMMA 基板に, 上側チャンバ

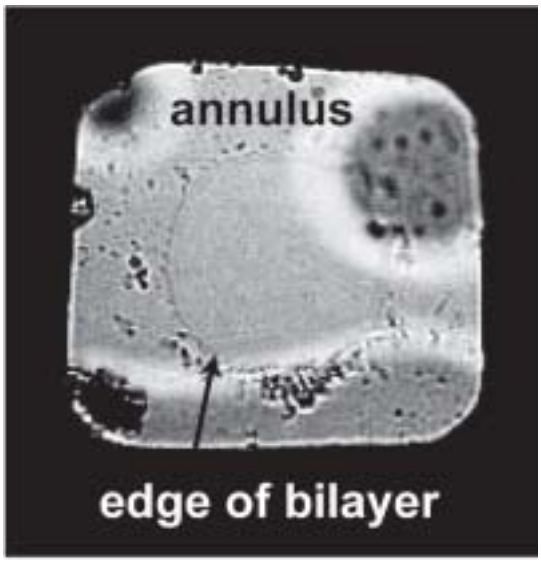


Fig. 5. Image of the lipid bilayer reconstituted.

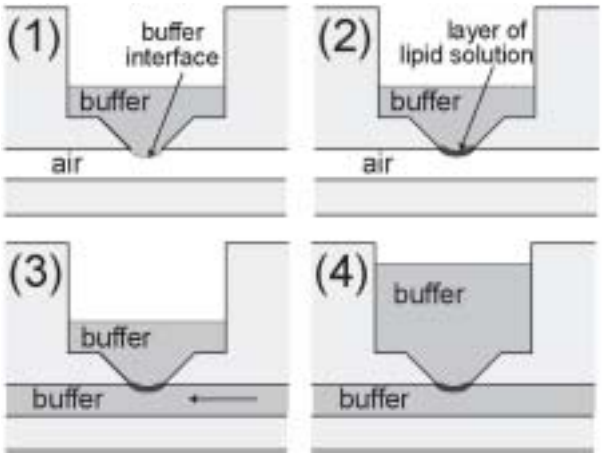


Fig. 6. Sequence of the bilayer formation protocol for PMMA device.

(2×3 アレイ), 下側流路, およびテーパ状小孔のすべての構造を, CAD/CAM 精密切削加工機 (モディアシステムズ, MM-100) により切削加工した. 下側流路に, カバーガラスを接着することにより蓋をした.

3. 実 験 結 果

3.1. 脂 質 膜 形 成

図 4 に, シリコンデバイス (図 2) における脂質二重膜形成プロセスを示す. はじめに, 下側流路に水溶液 (本報では 100 mM KCl) を導入する (図 4a). このとき, テーパ穴の開口部分 (一辺が約 150 ミクロン) で水溶液表面が止まる. 次に, 約 10 nL の脂質溶液 (本報では 20 mg asolectin/1 mL n-decane) を開口部分に, ガラス細管ピペットに接続したシリンジポンプにより滴下する. このとき, 小孔の周囲に環状の溝が設けられているため, 余分な脂質溶液はこの中に流れ込み, 水溶液界面の表面に

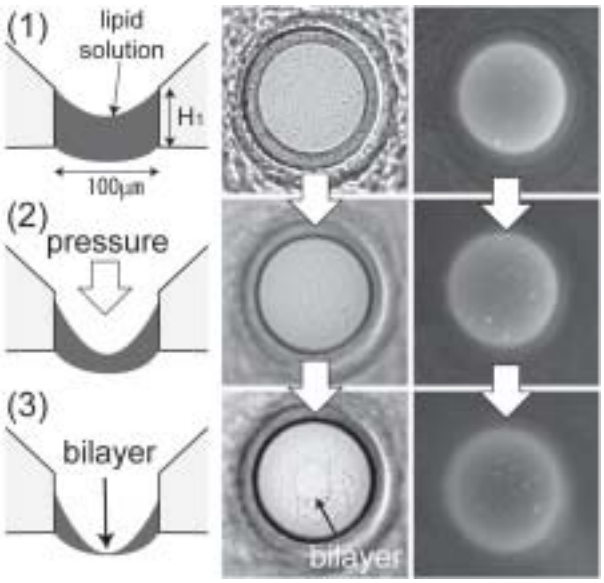


Fig. 7. Process of bilayer forming. (1) When the buffer is introduced into the bottom channel. (2) Lipid layer gradually becomes thin as pressure is increased. (3) Bilayer formed.

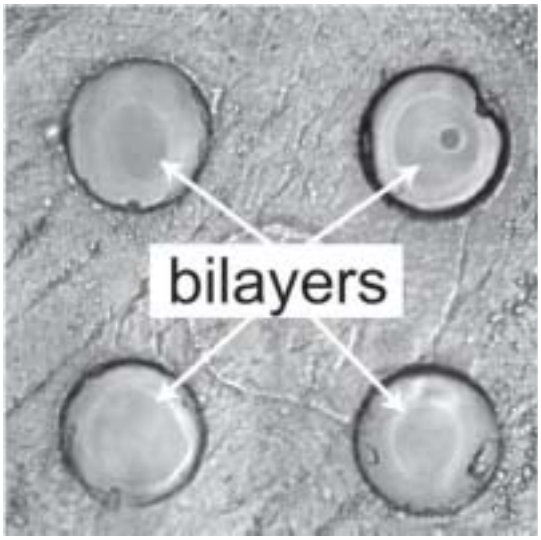


Fig. 8. Four bilayers formed simultaneously.

薄い脂質溶液層ができる (図 4b). 最後に, 上側チャンバに水溶液を滴下すると, 脂質溶液層が水溶液によりサンドイッチされた状態になる (図 4c). 脂質溶液層が十分に薄くなり数十 nm 以下になると, 水溶液と溶媒の表裏両側の界面に整列した脂質分子同士が van der Waals 力により引き寄せあい, 自己組織化して脂質二重膜が形成される[1]. 図 5 において, 小孔開口部の中心付近にみえる円の内側が脂質二重膜となっている[4]. その周囲は二重膜を支える厚い脂質溶液の層であり, annulus と呼ばれる.

脂質二重膜を形成させるには, 水溶液でサンドイッチされた脂質溶液層が十分に薄くなる必要がある. 図 4 の手法では, 脂質溶液を滴下した段階で薄くなってしまう

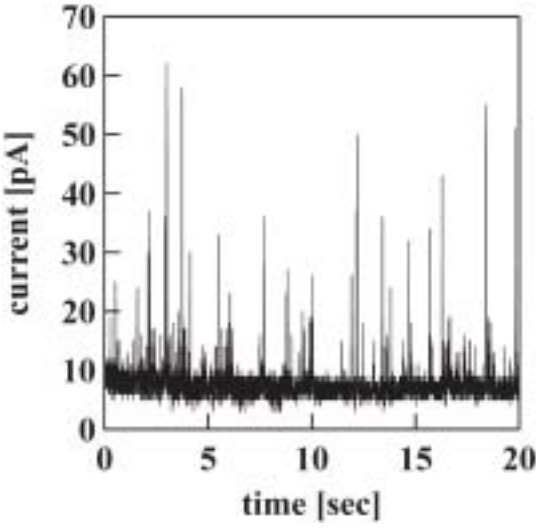


Fig. 9. Channel current along with opening and closing of Alamethicin at 40 mV voltage clamp condition.

ため, 上側チャンバに溶液を滴下するときの振動やせん断力で多くの場合膜がこわれしまう.

一方, PMMA デバイスにおいては, 図 6 に示す手法を採用した. まず, 上側チャンバに水溶液を添加する. このとき, 水溶液界面は表面張力により再び小孔 (直径 100 μm) の開口部分で停止する (図 6-1). 次に, 下側流路を脂質溶液で満たした後, 綿に吸収させて取り除く. このとき, 脂質溶液の層が水溶液界面に形成される (図 6-2). 最後に, 下側流路を水溶液で満たすと, 厚さ数十 μm 程度の脂質溶液層が形成される (図 6-3). その後, 上側チャンバの水位調節, または上側チャンバを密閉して空気圧を調整することにより, 脂質層に圧力をかけ, 薄膜化を促進させる (図 6-4). この手法では, 図 6-3 における水溶液導入時においては脂質溶液層が比較的厚く, せん断力により破壊されない. その後の圧力調整により, 徐々に薄膜化を進行させることができる.

図 7 に示すように, テーパ穴のエッジ部分に垂直壁となる形状を設けると, その垂直壁高さ (H 1) に比例した量の脂質溶液が残ることがわかった. 徐々に圧力を印加していくと, 脂質溶液層が下方向に押され, 薄膜化が進行する. 最終的に, 中心部分に脂質二重膜が形成される.

表 1 に, H1 を 20〜100 μm で変化させたときの脂質二重膜形成率と, 印加圧力を示す. H1＝60 μm のときに最も再現率が高い (約 75%) ことがわかる. H1＝20 μm では水溶液導入時に膜が壊れることが多く, また, H1＝100 μm では貫通穴に気泡が混入してしまう場合が多かった.

この条件で, 単一のテーパ穴に 4 つの小孔を設けたデバイスにおいて, 4 つの脂質二重膜を同時に形成することにも成功している.

Table 1. Success rate of bilayer formation and pressure when a bilayer is formed.

H_1(μm)	20	40	60	80	100
Success	0/4	1/4	3/4	2/5	0/4

Rate					
Pressure (Pa)	-	~50	100~150	~200	-

3.2. 電気生理計測

脂質二重膜の形成は, 電気的手法によっても確認できる. 脂質二重膜は厚さ 5〜10 nm の絶縁膜であるため, コンデンサとして働く. 脂質二重膜の両側に矩形信号を与えると, 容量性の過渡電流が流れる. この成分から膜容量を算出すると, 約 0.5 F/cm^2 であり, 文献値と一致する[2].

次に, チャンネル分子を脂質二重膜に組み込み, 膜電圧固定条件でのチャンネル電流を計測した. 通常, 単一チャンネルタンパク質を通過する電流は pA のオーダーであるため, 外部からのノイズレベルをその程度にまで低減させる必要がある. 計測は, ファラデーケージの中で, 接地など十分にしたのち行った. シリコンデバイスでは, 導電体であるシリコンを絶縁膜でコーティングしているため, 浮遊容量性のノイズを取り除くのが難しく, バックグラウンドノイズレベルは 10 pA rms 程度であった. 一方, PMMA プラスチックデバイスでは容易にノイズレベルを 1 pA 以下にすることができた.

テストとして, 多量体化によりポアを形成するペプチドであるアラメチシンを用いた. アラメチシンを膜小胞 (リポソーム) に組み込み, 膜小胞を平面二重膜に融合させた. 膜小胞の融合に伴い, アラメチシンのポア形成に伴うスパイク状の電流が計測された (図 9). これにより, 本デバイスが膜タンパク質一分子レベルの電気生理計測にも活用できることが示された.

4. ま と め

本研究プロジェクトでは, 膜タンパク質チップの実現のために, 再現性の良い膜形成法を検討した. シリコン及び PMMA から作製したマイクロ流体デバイスを用いて, 脂質二重膜をチップ上で再構成できることを示した. 特に PMMA デバイスでは, 膜再構成の再現率が飛躍的に向上し, 複数の脂質二重膜を同時に形成可能であることを示した. また, ペプチドチャンネルの一種であるアラメチシンを平面膜に組み込み, 本デバイスにより一分子レベルでのチャンネル電流も計測可能であることを示した. 本研究の成果をさらに発展させ, 安定して機能する並列膜タンパク質機能解析チップを実現させたい.

謝辞 本研究の一部は，豊田理学研究所の研究嘱託を受けて行われた．助成金ならびに事務局の手厚い支援に深く感謝する．

参 考 文 献

1) C. Miller Ed., “Ion channel Reconstitution,” Plenum Press, (1986).
2) 岡田泰伸編，新パッチクランプ実験技術法，吉岡書店，(2001).
3) H. Suzuki *et al*., “Planar lipid bilayer reconstitution with a micro-fluidic system,” Lab-on-a-Chip, **4**, (2004) 502–505.
4) T. Ide *et al*., “Development of an experimental apparatus for simultaneous observation of optical and electrical signals from single ion channels,” Single Molecules, **3**(**1**), (2002) pp. 33–42.

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 describes current topics of our research related with physiome: a simulation model of human walking, a model of force perception, a simulation model of whole-body motion with force perception and a rehabilitation system with the musculoskeletal model and bicycle ergometer. Through these studies with biomechanical models, possibility of physiome studies was 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を最終目的としている. このようなフィジオーム研究で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. ここでは, 生体システムの構造や機能を数理モデルとして表し, その振る舞いをコンピュータ上でシミュレーションによって再現する. モデルやシミュレーション技術を用いることで, 複雑な統合体である生体機能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. 本稿では, 本年度の我々の研究成果を中心に報告し, この研究分野の今後の発展の可能性と問題点について言及する.

2. 歩行モデル

2.1. 概　　要

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従来より取り組んでいる[1]. 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



図 1. 歩行のシミュレーションモデル.

2008 年 3 月 7 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋大学大学院工学研究科)

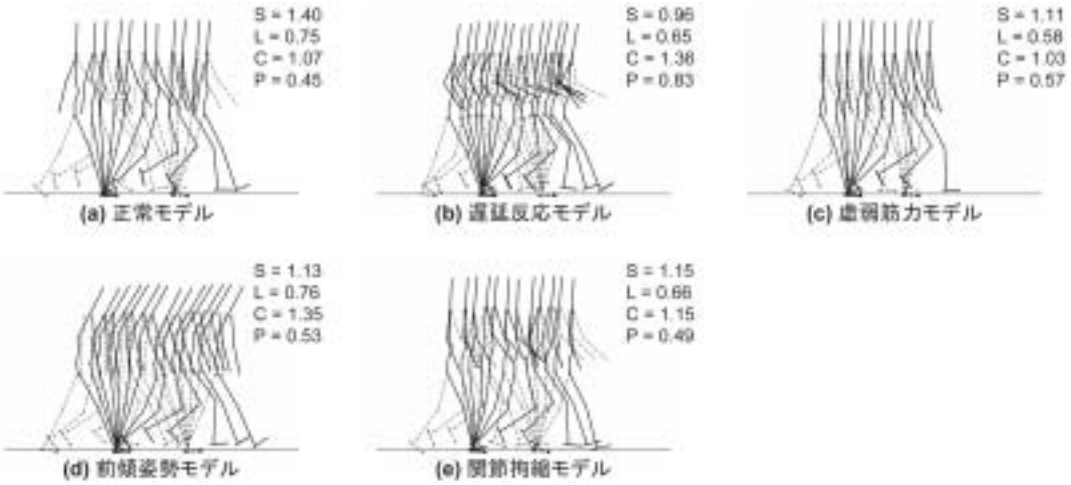


図 2. 仮想的高齢者モデルによる歩行のシミュレーション結果. 図中の記号と数字の意味は以下の通り. S: 歩行速度 [m/s], L: 歩幅 [m], C: 歩行周期 [s], P: 移動仕事率 (水平移動のエネルギー効率) [−].

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.

2.2. 高齢者歩行モデル

本年度はこのモデルを応用し, 高齢者の加齢に伴う身体機能低下と不安定化などの歩容の変化との関係について検討した. 加齢に伴い, 筋力や関節可動域の減少など身体の様々な機能に変化, 低下がみられる. これらの機能低下のうち, どのような要因が歩行などの身体動作にどのように影響するか, その因果関係を明確することはリハビリ指針を決定する際に重要である. このような身体機能と運動との因果関係を実験的に調べるのは容易ではない. それに対して, コンピュータシミュレーションでは原因となる身体機能をモデル上で容易に変更することができ, その結果として得られる運動様式との関係を容易に調べることができる. 本研究ではこのような着想に基づき, 身体機能に様々な変化・低下を与えた歩行モデルを作成し, シミュレーションにより, その身体機能の低下と歩行運動との関係を調べた. モデルとしては通常のモデルのほか, 神経系に時間遅れ特性を持たせた遅延反応モデル, 発揮筋力の上限を低下させた虚弱筋力モデル, 上体の直立中立姿勢を前傾させた前傾姿勢モデル, 関節の粘弾性受動抵抗の値を大きくした関節拘縮モデルをそれぞれ構築した. これらはいずれも加齢に伴う身体機能変化の特徴を表しているモデルである.

それぞれの歩行モデルにより得られた歩行パターンを図 2 に示す. 遅延反応モデルではわずか 4 ms の遅れにも係わらず, 運動パターンに高周波の振動成分が乗るようになり, 歩行のエネルギー効率や安定性の低下がみられた. それぞれのモデルのパラメータの変化は次元が異なるため, その影響度を明確に比較することは困難であるが, これらの結果からは神経系の伝達や反応の遅延の影響が歩行の安定性, 効率に与える影響が大きいことが示唆された. すなわち, 高齢者の運動機能の回復・向上を目指す場合, 筋力を増強させたり, 身体の柔軟性を向上させる運動訓練のみならず, 運動の巧緻性や俊敏性を向上させるような運動訓練も重要であると考えられる.

2.3. 安定化歩行モデル

従来モデルでも地面の滑りや外力作用に対して転ばないように歩行を安定化させる歩行の強靭性 (ロバスト性) を有していた. しかし, そのロバスト性は実際のヒトの歩行と比較して, 必ずしも十分ではなく, 比較的小さな外乱に対するロバスト性しか有していなかった. 運動の生成原理としては, 身体力学系と神経系のリズム発生機構による引き込み現象を考慮し, これに基づいて運動の安定化を図っている. しなしながら, これは生体としては小脳から脊髄に至る比較的下位の神経系構造を模擬したものであり, 言わば, 大脳を除去した除脳ネコによる歩行と同様な機構と考えられる. 一方, 実際の身体運動を考えた場合, 生得的あるいは神経系の構造的な制約だけでなく, 学習によって適切な運動軌道を脳内に記憶し, それに基づいた運動を行っている側面もある. 習熟した動作の生成には特にこのような学習的な側面の影響も強いと考えられる. 歩行動作においても, 安定性の確保など, より高度な運動様式を考えた場合, 学習に基づく運動生成要素も重要となろう.

以上の考えに基づき, 歩行における学習的な運動制御特性をモデル化し, シミュレーションによりその妥当性の検証を行った. モデルの概要を図 3 に示す. 図の左部の小脳, 脊髄, 末梢, 体性感覚系の神経系ならびに筋骨格系の部分は従来の歩行モデルと同様の機構である. そこ

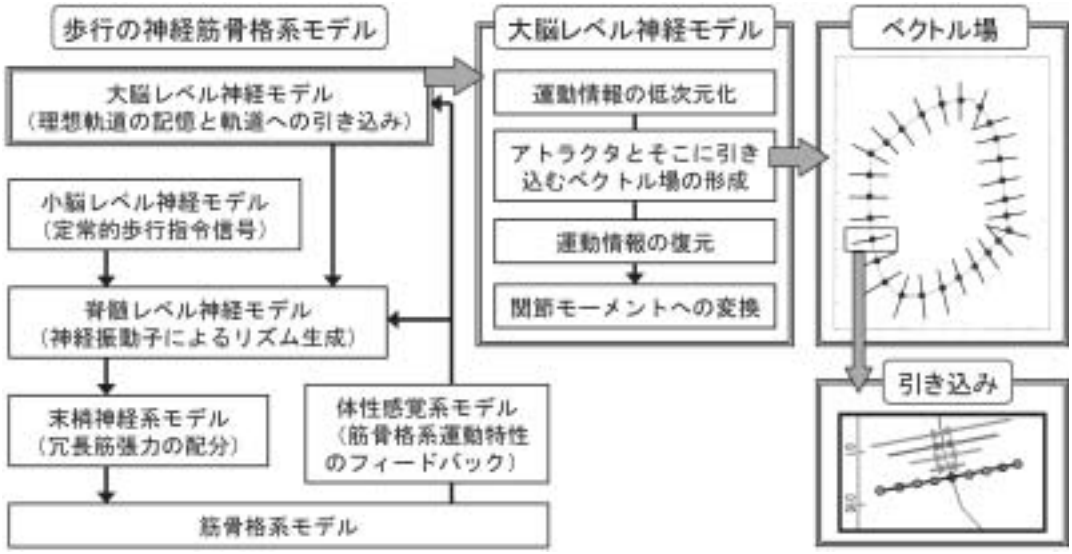


図 3. 安定化歩行モデルの概要.

に, 理想軌道の記憶とそこへの引き込み機構を司る大脳レベルの神経モデルを付加した. この大脳レベル神経モデル (図 2 の中央部, 右部) では, 以下の処理を行う.

(1) 学　習　期

a) 理想的な歩行の関節角度情報を体性感覚系より取得する. ここでは従来モデルのように小脳以下の比較的下位レベルの神経系によって運動が生成されると仮定する.

b) これを主成分分析の手法を用いて低次元化し, 得られた低次元化軌道を理想軌道として記憶する.

c) その軌道への吸引力を生じるようなベクトル場を形成する. このベクトル吸引場の考えは, 岡田ら[2]の創発的ロボット運動制御の方法に示唆を得たものである.

(2) 制御期 (学習後の運動制御・生成過程)

a) 時々刻々の関節角度情報を体性感覚系より取得する.

b) 学習期により得られた主成分分析の結合係数行列を用いて低次元化した軌道を求める.

c) 現時点の低次元化軌道を学習期により得られたベクトル場に当てはめ, 理想軌道への吸引力を求める.

d) 主成分分析におけるデータの再構築を行い, 関節角度相当情報を取得する.

e) その関節角度に追従する関節モーメントレベル信号を求め, 脊髄レベル神経モデルの出力に加算する.

以上のアルゴリズムを組み込むことにより, モデルは理想 (目標) 軌道の記憶と, その軌道の逸脱から復元させる機能を有するようになる.

このモデルの歩行の強靭性を評価するため, 歩行運動中, 腰部に横向きに 250N の外力を 0.2s の間加えるシミュレーション実験を行った. 図 4 にその結果を示す. 図中の数字は経過時間 (s) を表わし, 0.2s 時の腰部の横の線

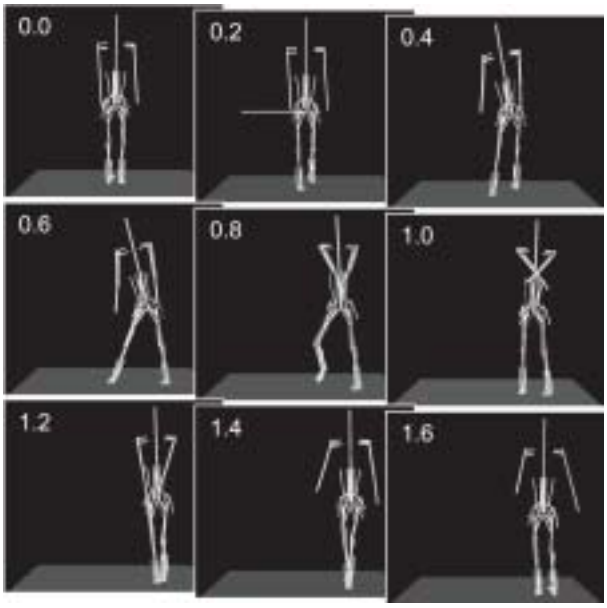


図 4. 力学的外乱を与えた場合の安定化歩行モデルの反応.

は付加した外力を表わしている. 大脳レベル神経モデルの安定化機能を有していない従来のモデルでは, このような強い力学的外乱が作用すると歩行を安定化できず, 転倒してしまう. しかし, 本安定化機構を考慮したモデルでは図に示すように転倒することなく安定的に持続歩行を実現することができた. この結果より, 本提案モデルは歩行の安定性, 強靭性の向上に寄与する機能を有していることがわかる.

前述のように, この安定化モデルは主に学習記憶に基づく運動形成を表していると考えられる. もちろん, 歩行の安定性の確保には反射反応のような生得的な部分の寄与も大きい. 歩行モデルにおいても, 大脳レベルの安定化機構だけで, 歩行パターンが形成, 安定化するので

はなく, 脊髄, 末梢系, 体性感覚系の参画も不可欠であり, これに学習的な運動制御が組み合わさることで, より強靭な運動が生成されるものと考えられる.

高齢者歩行モデルと安定化モデルの両者をフィジオームの観点から考えてみると, いずれの場合も運動の制御系である神経系と被制御系である身体力学系の協調的な役割の重要性に着目しているのが本研究の特徴となっている. 安定化モデルにおいてはさらに, 下位の神経制御系と上位の中枢系との協調も重要であった. すなわち, 歩行運動は身体の諸器官の機能が総合的, 協調的に構成され, その結果生成されていることを示している. また, そのような統合的に生体を捉える視点がヒトをはじめ生物の運動の理解には重要であり, また, 高齢者歩行のリハビリのような医療福祉応用にも有益であると考えている.

3. 力感覚モデルとそれに基づく運動制御

3.1. 手の機械インピーダンス知覚特性

フィジオームの観点を拡張すれば, 力を介在とした身体外部の環境と身体と相互作用に着目することも重要である. ここではヒトの力の知覚特性を制御モデルとして捉える研究を行った. ヒトは物体の把持などの際に対象物の重さや粘弾性特性のような物理量をどのような特性をもって知覚しているかを知ることは運動生理学的知見からだけでなく, 臨床応用の観点からも重要である. 例えば, リハビリの現場では患者の筋力の大きさや痙性などの運動機能障害の程度を診察者が徒手検査によって評価診察する場合が多い. 工学的にはこのような徒手による検査を, センサを用いた計測システムに置き換えるという案ももちろん考えられるが, コストや簡便性などの問題から徒手での検査の重要性は必ずしも小さくはない. この徒手での検査技能の向上のためには, ヒトの力の知覚特性を理解し, それに応じた徒手検査手法が提案できれば, 臨床的にも有用であろう.

本研究ではヒトの機械インピーダンス特性の知覚, 特に粘性特性と弾性特性の知覚特性を制御工学的な観点から分析した. 実験装置として, 機械インピーダンスを変化させるためにロボットマニピュレータを用い, これをインピーダンス制御することで任意の機械インピーダンスを実現できるようにした. 実験では被験者にトラッキングタスクを課した. すなわち, ディスプレイにランダムな目標軌道を示し, 被験者はロボットマニピュレータを操作して軌道追従を行う. この際に, ロボットの粘弾性インピーダンスを様々な値に変化させた. ヒト・ロボットの制御系は視覚情報によるフィードバック系となるが, 閉ループ系同定法によって目標軌道との差を入力とし, ロボットへ加える力を出力とするヒトの伝達関数モデルを構築し, その周波数特性を調べた. 図 5 にその結果 (振幅応答) を示す. 図中の d はロボットの粘性係数 [Ns/m], k は弾性係数 [N/m] を示す. 図より, 粘性の影響は主に高周波帯域に, また弾性の影響は主に低周波の帯域に表れていることがわかる.

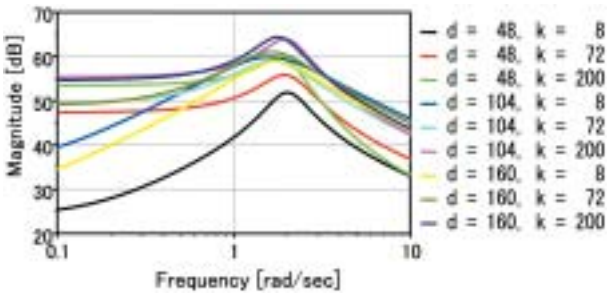


図 5. ヒトの力の伝達特性.

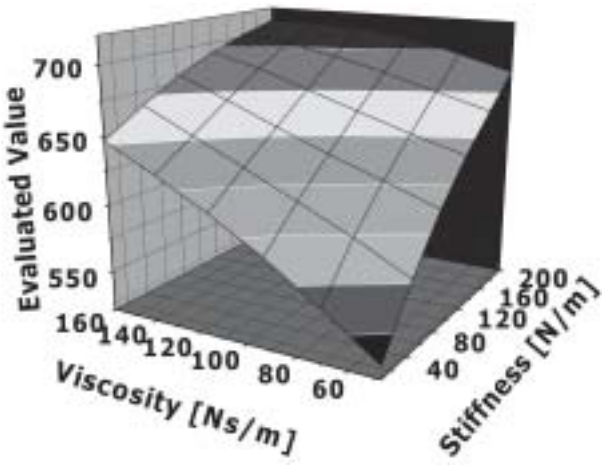


図 6. 評価尺度とロボットマニピュレータの粘弾性特性との関係.

つぎに, このヒトの力感覚の伝達特性からヒトの力感覚の主観評価と対応し得る評価尺度の検討を行った. ここでは, 粘性, 弾性の知覚の特徴をよく表す 0.1〜10 [rad/sec] の帯域におけるゲインの二乗平均値を評価尺度として用いることとした. この評価尺度とロボットマニピュレータの粘弾性特性との関係を図 6 に示す. この評価尺度では粘弾性の値が大きい場合, その値が大きくなっている. このような関係は主観評価における粘弾性の知覚特性とよく一致した傾向を持つ. すなわち, 本評価尺度を用いれば, ヒトの力制御の物理的な伝達特性から主観的な知覚特性を推定可能となる.

このように生体は環境のダイナミクスを知覚し, それに基づいて自らの運動制御特性を調整していることが明らかとなった. すなわちフィジオームの観点からみれば, ヒトは自分自身の身体構造のみならず, 環境特性をも自らの身体システムの一部がごとく認識することで, その力学的環境に適応した運動を実現していると考えることもできよう.

3.2. 運転操作負荷と筋骨格負担との関係

前述のようなヒトの力の知覚特性は身体動作の形成,

さらには日常生活動作の評価などにも密接に関連している. 例えば, 自動車のハンドル操作を考えた場合, ハンドル操作における抵抗は, 単純に力学的な負担だけを考えれば, できるだけ小さい方が望ましい. しかし, 実際には摩擦や弾性抵抗など適切な負荷がハンドルにあるほうが操作性は向上するとされ, ある程度の抵抗感を持つように自動車のハンドル設計が行われている. その一方で, どのような抵抗をどの程度与えるのがより望ましいのか, あるいはそれは何故なのかということは必ずしも明確にはされていない. そこで, 我々は自動車のハンドル負荷が身体に与える影響を調べるため, 運動力学計測と筋骨格モデルを用いた分析を行った.

運転操作系の実験システムとして, ハンドル把持部に6軸の力覚センサを埋め込んだ実験用運転操作装置を用い, ハンドル操作時の手の反力の計測と, モーションキャプチャ装置による身体運動変位の計測を行った. 合わせて筋電図の計測も行った. 実験では正弦波状の目標軌道を提示し, それに追従するトラッキングタスクを被験者に課した. ハンドルの負荷特性として, 摩擦の有無, 弾性抵抗パターンの変化 (線形/非線形) などの組み合わせた条件を考え, それぞれの条件で実験計測を行った. 計測された手先反力, 運動変位より, 逆動力学計算と筋骨格モデルに基づく最適化計算を用いて運動負荷中の筋の活動状態 (筋活性度) を推定した. 本研究では筋骨格モデルとしては SIMM (MusculoGrahics, Inc.)[3] を利用した (図 7).

図 8 に実験により求めた筋活性度を, 同時に計測した筋電図と比較した結果を示す. 筋活性度は平均値と標準偏差 (SD) を示している. 筋電図波形は全波整流し, 振幅が筋活性度と一致するようにスケーリングしてあり, その ±1 SD の値の幅を灰色で図中に示している. 肩近辺の筋については筋活性度と筋電図波形とはよく一致しており, 妥当性の高い筋力計算が行われたものと考えられる. 一方, 手首まわりの筋については手首の回旋動作の計測精度に問題があること, ならびに筋電図計測側の精度も必ずしも十分でないことなどがあり, 両者の一致度は低かった. これらの筋活性度に基づき, ハンドルの抵抗と操作性との関連を今後明らかにしていく予定である.



図 7. 運転操作評価用の筋骨格モデル.

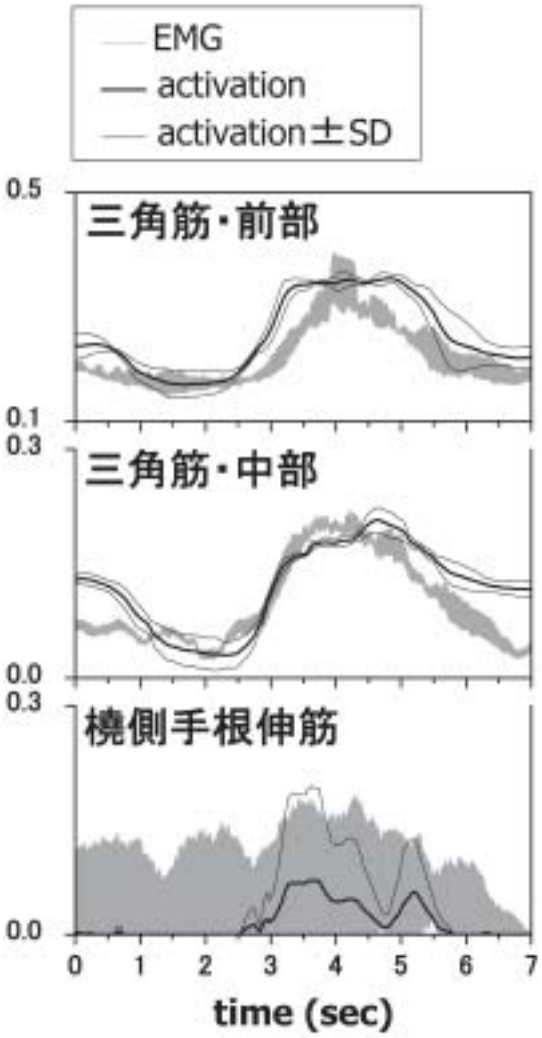


図 8. 運転操作中の筋活性度と筋電図波形との比較.

3.3. 力感覚を有する運動制御モデル

日常生活動作を考えた場合, 物をつかんだり, 運んだりするように物体との接触を伴う動作が多い. そもそも立っている状態などでも地面との接触がある. そのような環境との接触がある場合, 上記のような力感覚を伴った運動制御のメカニズムを考慮する必要がある. このような環境との接触を伴い, かつ, 日常生活動作全般を生成できる汎用性の高い動作生成モデルが構築できれば, 人間工学分野や医療福祉分野での応用範囲は広い. 本研究では, そのような力感覚を有し, 環境との接触を伴う汎用的な運動生成シミュレーションモデルの構築を目指している. 現時点ではまだシミュレーションモデルは完

成には至っていないが, おおよそ以下のようなアルゴリズムを現在検討している.

1) 脳内における身体運動を記述する状態変数として, 身体関節角度ならびに環境のダイナミクスの状態変数を仮定する. また, 環境のダイナミクスのパラメータ (機械インピーダンス係数まど) は既知であるとする. すなわち, 環境のダイナミクスのモデルを学習などにより生体が取得していると仮定する.

2) 手先などの身体の特徴点の軌道を簡単な曲線関数により仮定する.

3) その軌道上での 1 次元軌道を躍度最小モデル[4]により求める.

4) 身体力学系と環境ダイナミクスの逆モデルにより以下の 2 つの評価関数を最小化する脳内運動状態変数を最適化計算手法により求める.

・関節モーメントなどの身体負荷の総和を最小化する.

・ステップ 3) で求めた目標手先軌道との誤差を最小化する.

5) ステップ 4) の逆モデルにより得られた脳内関節モーメント信号に加え, 脳内運動状態変数と実際の身体の運動状態との差に応じたフィードバックを与え, 筋骨格系への関節モーメント指令を求める.

6) ステップ 5) の関節モーメント指令を実現する筋活性度を最適化計算により求める.

このアルゴリズムの特徴は, (1) 環境のダイナミクスを考慮し, 外力の作用があった場合にでも対応可能なこと, (2) 時々刻々の姿勢は最適化計算のような方法を用いて探索的に実現するが, 時間軸方向には躍度最小モデルを仮定することで, 大規模な探索計算を行わなくても, ある程度滑らかで, かつ力学的な特性を考慮した運動の実現が可能なこと, (3) 全身 3 次元の複雑な身体力学系での運動生成を想定していること, などである. 今後はこのアルゴリズムの詳細な実装とシミュレーションによる評価を行う予定である.

以上のように環境とのインタラクションは身体運動の生成メカニズムを考える上で重要である. そのインタラクションは力を介在することで実現しており, 力の知覚とその制御を考えることは生体の運動制御の本質に迫るものである. そのため, ここで紹介した研究は短期的, 直接的に臨床応用できるようなものではなかったが, 将来的には臨床分野への波及効果が期待できると考えている.

4. 運動機器とモデルの統合

本研究の統一的な概念として掲げている, 身体機能を統合的に理解するというフィジオームの観点は, 身体機能のモデル化だけでなく, 身体機能を支援する機器とモデルとの統合という視点にも結びつく. このような考えに基づき, 我々は運動機器, センサシステム, さらに筋骨格モデルを統合した運動支援システムを開発した (図 9).



図 9. 下肢運動支援システムの概要.

このシステムのハードウエアは自転車エルゴメータのペダル部に力センサとエンコーダを装着したものである. これによりペダルに作用する力ならびに位置の計測が行える. 次いで下肢運動の幾何拘束条件を表す逆運動学モデルを用いることで, ペダル運動から各関節角度を推定することができる. このようにすることで, マーカーや各種センサを身体に直接装着することなしに身体の運動状態の計測が可能となる. さらにこのように取得した身体運動データから下肢の筋骨格モデルを用いて, 筋力や関節反力などの筋骨格系への力学的負担を求めるようにする. 現時点では計測系とこのモデル計算とは連動せずオフライン処理となっているが, 連動してリアルタイムで計算を行うことも可能である. そのようなシステムが構築されれば, 筋骨格系の力学的負担を運動中にリアルタイムで提示することが可能となり, 過度な運動負荷が原因となる怪我の防止, 適切な運動負荷の調整, さらには運動意欲の向上などに寄与することができると期待される.

5. お わ り に

本研究ではフィジオームの観点を念頭にして身体運動系の理解と分析, ならびに医療福祉分野への応用の検討を行った. 本稿で繰り返し述べたように, 生体をシステムとして捉え, 総合的な視点から分析評価するという考え方は, 今後さらに重要になってくると期待される.

さらに, このような統合的な研究にはコンピュータシミュレーション手法が有効であることも繰り返し述べた.

シミュレーションによって, システムとして記述された生体機能の因果関係を容易に理解できるようになる. 本研究は主に身体の運動機能に注目したモデル化を行っているので, 生体全体の統合化の観点からみればまだ不十分なモデルになっているであろう. それでも筋, 骨格系, 感覚系, 神経制御系, 循環器系と様々な生体組織や機能が運動に関与している. さらにリハビリテーションや日常生活との関連を考えると, 環境との力学的なインタラクション, 運動機器との統合的システムの構築などの観点も重要となってくる. 今後はこのような視点をさらに発展させた研究を進めていきたいと考えている.

引 用 文 献

1) 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**, (2002) 1040–1050.
2) 岡田昌史, 大里健太, 中村仁彦. 非線形力学系のアトラクタ設計によるヒューマノイドロボットの運動創発. 計測自動制御学会論文誌 **41**, (2005) 533–540.
3) S. L. Delp, J. P. Loan, M. G. Hoy, F. E. Zajac, E. L. Topp, J. M. Rosen. An interactive graphics-based model of the lower extremity to study-orthopaedic surgical procedures. IEEE Trans. Biomed. Eng. **37**, (1990) 757–767.
4) T. Flash, N. Hogan. The coordination of arm movements: An experimentally confirmed mathematical model. J. Neurosci. **5**, (1985) 1688–1703.

カーボンナノチューブの電場変調吸収スペクトルに関する離散準位モデル解析

岸田英夫*　長澤嘉明**　中村新男**

Discrete-level-model Analysis on Electroabsorption Spectra of Single-wall Carbon Nanotubes

Hideo KISHIDA*, Yoshiaki NAGASAWA** and Arao NAKAMURA**

We report the analysis of electroabsorption spectra in micelle-wrapped single-wall carbon nanotubes. The experimentally obtained electroabsorption spectra are essentially reproduced by the second derivative curves of absorption spectra. As a result of the discrete-level-analysis, such spectral features are explained by the electric field effect on a set of nearly degenerate one-photon allowed and two-photon allowed states. The two-photon allowed state is assigned to be a dark exciton in chiral nanotubes.

1. はじめに

これまで一次元電子系は様々な興味深い物理や応用を提供する場として人々を魅了してきた. とくにカーボンナノチューブは現在も多くの興味深い問題を提起し, 様々な観点から研究がなされている. 光学的な観点からだけに限定してみても, 種々のカーボンナノチューブや, 様々な物質とカーボンナノチューブの複合体に関して, 光励起下, 磁場印加下でのスペクトルが測定され, 様々な角度からカーボンナノチューブの光学応答は議論されてきた. これらの研究の結果, 基礎的な情報については大方明らかになったかのように見える[1]. しかし, その物性を明らかにする上で基礎的な情報である電場印加下での電子状態や光学物性についての報告はきわめて少ない. これはカーボンナノチューブには多くの場合, 金属状態のナノチューブが含まれ, 強電場を印加することが難しいからである. しかし, われわれがこれまでに報告してきたようにカーボンナノチューブをミセル分子で包み, さらにそれを (絶縁体である) 高分子中に分散させると, 全体として絶縁化するために, 強電場を印加できるようになる[2)3)]. そのようにして得た電場印加状態の光学スペクトルすなわち電場変調吸収 (Electroabsorption, EA) スペクトルを詳細に解析し, 励起子準位構造をあきらかにすることを目的に研究を行った.

2008年2月4日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋大学大学院工学研究科)
** 名古屋大学大学院工学研究科

単層カーボンナノチューブ (single wall carbon nanotubes, SWNT) は一次元的な電子状態を有する. より詳細に見るとある有限の幅 (直径) を有するため, その円周方向の自由度がより複雑な物性を与える. 例えば, 円周方向の波動関数の周期性に関係して, 磁場印加下では, アハロノフボーム効果が現れる. そのため磁場を印加した実験は数多く行われ, 励起子が通常の一次元励起子に比べより複雑な準位構造を示すことが明らかにされている. 一方, 電場に対する効果については理論的な研究が先行している. 例えば, Zhao, Mazumdar はバンド間遷移近傍に Fano 的な干渉効果が現れることを予想している[4]. Perebeinos, Avouris は Franz-Keldysh 効果やシュタルク効果について理論的に論じている[5]. しかし, 電場効果に関しての実験的研究はそれほど進展していない. いくつかの例を挙げる. Gadermaier らは EA スペクトルの測定例を示し, これらの信号の起源についてはシュタルクシフトであるとしているが, 詳細な解析はなされていない[6]. また, Takenobu らも FET 構造を用いた EA スペクトル測定を行い, シュタルク効果が観測されたということを述べている[7].

2. これまでの経過

ミセル化単層カーボンナノチューブの EA スペクトルとその測定法については昨年度の豊田研究報告に報告済みである[3]. そこで, 本稿では実験結果については概要を述べるにとどめる. HiPco 法で作られた SWNT をミセル分子 (SDBS) と混合し, 超音波を照射することにより, SWNT がほぼ孤立した状態で SWNT/SDBS のミセル

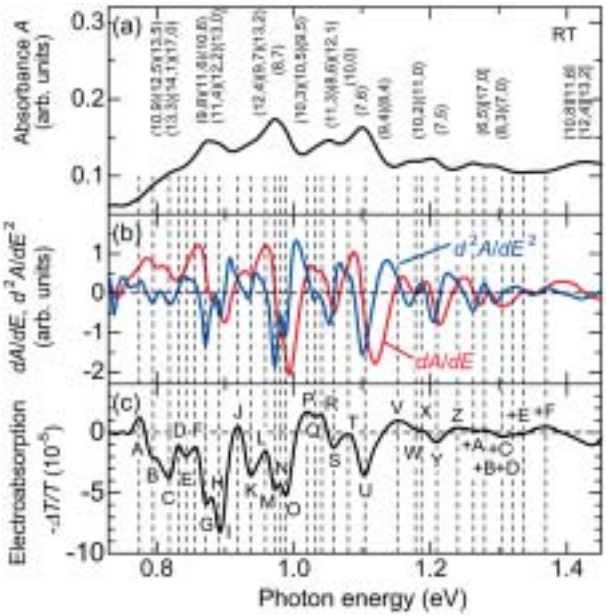


図 1. ミセル化単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル (a), 吸収スペクトルの一次微分・二次微分スペクトル (b), 電場変調吸収スペクトル (c) (参考文献 2 より引用. Copyright (2008) by the Amecrican Physical Society).

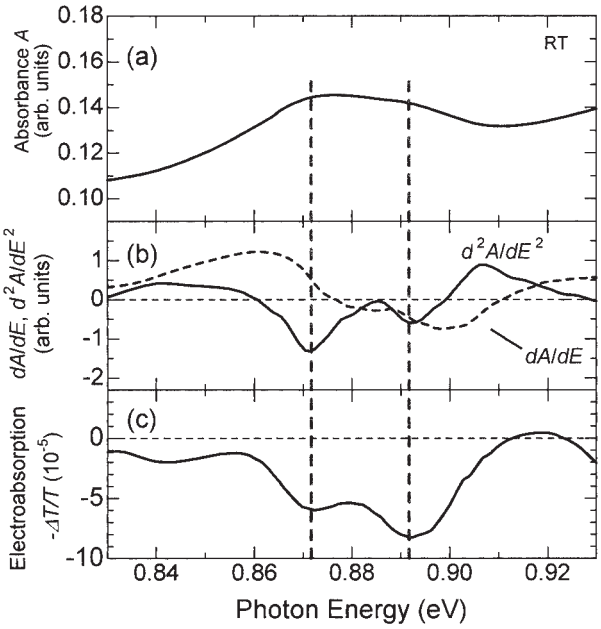


図 2. 吸収スペクトル および電場変調スペクトルの拡大図 (0.83〜0.93 eV).

が形成される. これをゼラチン水溶液に分散させ, ITO 基板上に塗布し乾燥させることにより薄膜を得る. さらに半透明のアルミ電極を蒸着し, ITO アルミニウム電極間に交流電場を印加し, 吸収スペクトルの変化を測定する.

図 1 に吸収スペクトル (図 1(a)), 吸収スペクトルの一次微分・二次微分 (図 1(b)), EA スペクトル (図 1(c)) を示す. ここに示す 0.7〜1.4 eV の領域は半導体ナノチューブの第一バンド間遷移 (E_{11}) のエネルギー帯に対応する. これまでの報告により, 吸収スペクトルに現れる各々のピークは異なるらせん指数を持つ SWNT の励起子吸収であることが明らかになっている. 励起子吸収であるということは孤立した離散的な準位であることを意味する. 離散した準位の場合, 電場を印加するとシュタルクシフトが観測される. 準位位置がシフトし, そのシフト量が小さいときは, 吸収の変化は吸収スペクトルの一次微分形状でおおよそ再現されるはずである. そこで, 吸収スペクトルのエネルギー微分 (一次微分) スペクトルと比較した. 図 1 では, EA スペクトルの山あるいは谷の位置を点線で示してある. すると EA スペクトルは K, L, P, Q, R, S, W, +C の構造では一次微分スペクトルによって再現されるものの, 多くの構造は再現されないことが分かる. そこで次に二次微分スペクトルと比較する. すると二次微分スペクトルでは多くの構造 (谷についてのみ着目しても, B, C, G, I, M, O, U, Y, +A) において再現されることが分かる.

一部のピークについて詳細に比較してみる. 図 2 に 0.83〜0.93 eV 付近の拡大図を示す. このエネルギー領域では 0.87 eV 付近および 0.89 eV 付近に谷構造が見られる. 一次微分 (図 2(b) 破線) および二次微分 (図 2(b)実線) と比較する. すると谷構造のエネルギー位置は二次微分とほとんど一致することがわかり, その谷の位置にほとんどずれはない. このように EA スペクトルと二次微分スペクトルの一致はスペクトル測定の全領域にわたって見られる. このことは吸収の一次微分がいくつか重なって, いわば偶然的に谷構造を形成しているのではなく, 本質的に二次微分構造があらわれることを意味している. そこで, 二次微分的な EA スペクトルが現れるいくつかの可能性について考察し, スペクトル解析を行っていく.

3. 考察および解析

EA スペクトルが二次微分的になる第一の理由として, 印加電場により試料の温度が上昇し, 励起子吸収帯のスペクトル幅が広くなることが考えられる. そこで吸収スペクトルの温度変化を調べてみたところ, 線幅の変化より, ピーク位置の変化の方が著しいことが分かった. すなわち, 温度が上昇したときの吸収スペクトルの変化は, シュタルクシフトの場合と同様に一次微分的になることが予想され, これは実験結果とは合わないことが分かる. すなわち, 印加電場による熱の効果は否定される.

次に, ピークが二つの準位によって構成され, その二つのピークが低エネルギーおよび高エネルギーにそれぞれシフトする場合について考えてみる. 以前の豊田研究報告においてもその可能性を指摘していた. しかし, この場合は, 基本的には両者は打ち消しあうはずである.

そして一次微分で表されない高次の成分 (二次の微分成分) のみが残り, スペクトルを形成していると考えられる. このメカニズムによって二次微分的なスペクトルが形成されるためには, 各々のピークが二次微分の成分よりも大きな一次微分の成分を持っていることが予想される. しかし, 一次微分的な構造の EA 信号と, 二次微分的な構造の信号の強度比はほとんど同じである. このことは, 二次微分成分が本質的に大きいことを意味する. そこで, これ以外の起源を検討する必要がある.

次に考えられるのが, 二つの要因が重なり二次微分形状を形成する場合である. EA スペクトルすなわち吸収スペクトルの電場による変化が吸収スペクトルの二次微分的になるということは, ピークの位置では吸収は減少し, ピークよりも低エネルギー側および高エネルギー側において吸収が増加することを意味している. 準位位置がシフトした場合は, ピークの両側に吸収の増加は見られず, どちらか一方に吸収の増加が見られるはずである. 実験では吸収ピークの両側に吸収の増加が見られたということはそのどちらか一方はシフトによるもので, もう一方は新たな電場誘起吸収に起因すると考えることができる. 具体的には, 吸収スペクトルに現れる励起子吸収ピークがシュタルクシフトし, そのほかに電場誘起吸収帯が観測されその合成スペクトルが二次微分的になるケースが考えられる. 何らかの事情で吸収ピークとほぼ同じ位置に禁制準位が存在し, 電場によって観測可能になる場合には二次微分的になることがしばしば起こる. 例えば, 一次元モット絶縁体においては, 電子遷移が電荷移動型であることおよび電子相関のために, 電子の同一サイト上での励起が難しいために必ず一光子許容状態 (吸収スペクトルで観測される準位) と二光子遷移許容状態 (非線形光学測定によって観測される準位) が同一エネルギーをとる[8)9)]. この系においては, 確かに EA スペクトルから求められた誘電率の虚部スペクトルの変化分が二次微分的になることが明らかになっている[9)]. このようなスペクトル形状の詳細な議論を行うためには, 離散的な準位を仮定したモデル計算によりスペクトル形状を再現してみることが有用である.

モデル計算のために, 基底状態 $|0>$, 一光子遷移許容状態 $|1>$, 二光子遷移許容状態 $|2>$ の 3 つの離散準位からなる系について考えてみる (図 3). まず, 吸収係数がどのように表されるかを考える. 吸収係数 α は誘電率の虚部と $\alpha = \omega\varepsilon_2/cn$ の関係がある. ここで c は真空中の光速であり, n は屈折率である. 誘電率は線形感受率 $\chi^{(1)}$ と $\varepsilon = \varepsilon_0(\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) = \varepsilon_0\{1+\chi^{(1)}\}$ の関係がある. このため, 離散準位系における線形感受率が求められれば吸収係数が求められることになる. 線形感受率 $\chi^{(1)}$ の主要項は

$$\chi^{(1)} = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0\hbar}\frac{\mu_{10}^2}{\omega_1 - \omega - i\gamma_1} \qquad (1)$$

と書き表される. ここで N は単位体積あたりの電子数, μ_{ij} は状態 i ($|i>$) と状態 j ($|j>$) の間の遷移双極子モーメント ($\mu_{ij} = <i|x|j>$), γ_i は状態 i のダンピングエネルギーである. この式は, 誘電率の虚部がおおよそローレンツ型になることを示している. 同様の取り扱いにより, EA スペクトルを考える. 吸収スペクトルにおける電場効果は電場の二乗に比例する非線形分極によることがよく知られている. すなわち,

$$P \propto \varepsilon_0\{\chi^{(1)}E + K\chi^{(3)}E^3\} = \varepsilon_0\{\chi^{(1)} + K\chi^{(3)}E^2\}E \qquad (2)$$

と書き表される. ここで $\chi^{(3)}$ は三次の非線形感受率, K は実験配置 (測定手法) により決まる定数である. EA 信号はこの三次非線形感受率の項による信号である. そこで, 離散的な励起子準位があるときの三次非線形感受率について考えてみる. Butcher らの取り扱いにあるとおり, 離散準位の三次非線形感受率の主要項は次の式で書き表される[10)].

$$\chi^{(3)} = \frac{Ne^4}{3\varepsilon_0\hbar^3}\frac{\mu_{21}^2\mu_{10}^2}{(\omega_1 - \omega - i\gamma_1)^2(\omega_2 - \omega - i\gamma_2)} \qquad (3)$$

ここで, 状態 2 は二光子遷移許容準位である. この式には遷移双極子モーメント μ_{21} が含まれる. μ_{21} は励起状態間の遷移双極子モーメントであり, 線形感受率には含まれない. 二つの励起状態が電場によってどれほど強く結合しているかを表すパラメータである. またエネルギー分母は共鳴状態を記述するがここに ω_2 が含まれている. このため状態 2 のエネルギーにおいても共鳴する. 遷移双極子モーメントは, 異なる対称性の準位間の電場による結合強度である. 電場は (静電場, 光電場ともに) 奇関数であるから, (光学的に観測される) 状態 1 は状態 0 (基底状態) と異なる対称性を持ち, さらに状態 2 は状態 1 と異なる対称性を有し, 基底状態と同じ対称性を持つ. 状態 2 は, 基底状態から一光子遷移では到達できないために, 通常 2 光子吸収などの過程で観測される状態であるが, 電場印加によって一光子過程 (吸収測定など) で観測されることになる. ここでは二光子許容準位と呼ぶ. また, 印加電場が周波数 0 のフォトンとして振舞っていると考えることもできる.

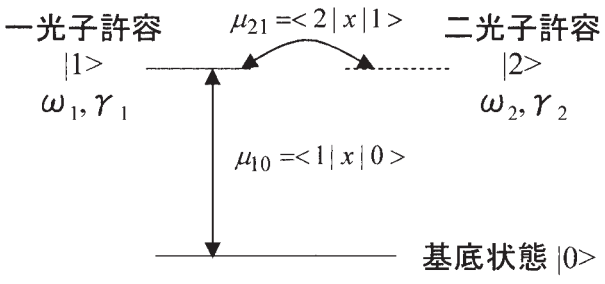


図 3. 離散準位モデル

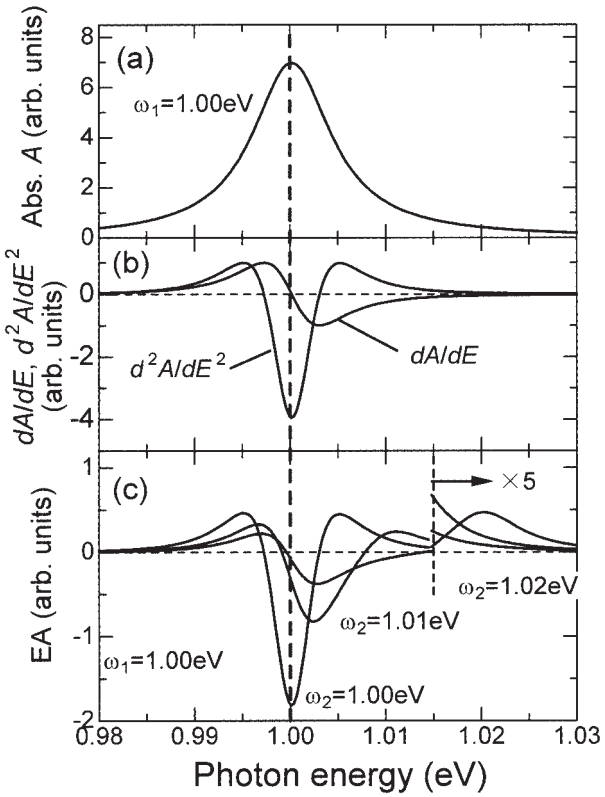


図 4. 3 準位モデル (離散準位) により求めたスペクトル (a) 吸収スペクトル, (b) 吸収スペクトルの一次・二次微分, (c) 電場変調スペクトル.

我々は, これらの理論式を用いて, モデル計算を行った. 結果を図 4 に示す. ここでは一光子許容準位が 1.00 eV に存在すると仮定して計算した. 図 4(a) は線形感受率から求めた吸収スペクトルである. 吸収スペクトルの一次微分および二次微分を図 4(b) に示す. さらに二光子許容準位を 1.00 から 1.02 eV まで変化させスペクトルを計算した. 完全に縮退した状態 ($\omega_2 = 1.00$ eV) についてみてみる. 低エネルギー側から, 正→負→正の振動構造が得られた. これを図 4(b) の二次微分スペクトルと比較すると形状が完全に一致することがわかる. 線形感受率 (式 (1)) を二階微分すると, $\gamma_1 = \gamma_2$ かつ $\omega_1 = \omega_2$ のとき式 (3) に一致することに対応している. 次に二光子許容準位を少しずつ高エネルギー側に移動させて考えてみる. ω_2 を 10 meV 高エネルギー側にシフトさせると谷構造の位置が高エネルギー側にシフトするとともに高エネルギー側の正の構造が高エネルギー側にシフトする. 二次微分とはかなり異なった非対称な構造になることがわかる. さらに ω_2 を高エネルギー側に 10 meV シフトさせると高エネルギー側の構造がさらに高エネルギー側にシフトし, その強度が小さくなっていく. ω_2 を 20 meV 高エネルギー側にシフトさせた場合は, ω_1 のエネルギー付近はほとんど一次微分的になっている. そして ω_2 のエネルギー付近に独立したピークを形成している. これを式 (3) により考えてみる. ω_1 と ω_2 のエネルギーが十分に離れている場合, ω_1 の付近では, 式 (3) の分母の ω_2 の項はおおよそ一定と考えると, 線形感受率の一回微分と同じスペクトル形状になることがわかる. このように, ω_2 が十分に離れている時は一次微分であらわされることになる.

それでは次に, 二光子遷移許容準位とはどのような準位であるのか考えてみよう. ここまで見てきたように一光子許容準位とほぼ縮退していることが重要な手がかりである. 一次元励起子系においては, 共役系高分子の研究などから, 非線形光学応答に主な寄与を与える二光子遷移許容準位は一光子遷移許容な準位とは異なる空間的広がりを持つ (異なる主量子数 (v) をもつ) 励起子状態であることが知られている. 形成される励起子系列は仮想的な一次元水素との比較により理解されている. すなわち, 励起子を形成するホールと電子の関係を記述する励起子包絡関数と水素原子の波動関数を対応させて理解されている. 包絡関数とはホールの位置を原点に取ったときの電子の存在確率をあらわす関数である. 一光子許容励起子は水素原子の 1 s 軌道同様, 対称に広がった状態である. 一方, 二光子許容状態は 2p 軌道のように反対称な状態である. この二つの励起子状態は波動関数が直交するため空間的な広がりはまったく異なっている. 水素原子との類推から分かる通り, 二光子許容状態のほうがエネルギーの高い状態である. SWNT に関して, この大きな量子数を持つ励起子状態が観測されたという報告がある[11)12)].

SWNT の EA スペクトルで観測された二光子許容状態は一光子許容状態とほぼ縮退していることから, 共役系高分子などで観測される大きな量子数を持つ状態ではないと考えるのが自然である. SWNT は共役系高分子などと違い, 電子状態が完全な一次元系ではない. 幅を有する一次元系であり, また構造的にユニットセルの中に二つの非等価な炭素原子が存在することに由来して, 価電子帯と伝導帯はエネルギー的に二重に縮退している. この縮退したバンドから励起子が形成されるために, 一つの量子数の励起子状態に 4 つの状態が含まれることになる. すなわち, 単純な一次元系では一つの量子数に一つの励起子状態のみが対応していたのに対して, SWNT では一つの量子数状態に 4 つの励起子が属していることになる (図 5 参照). この 4 つの状態のうち一光子遷移許容の準位を明励起子 (bright exciton), 残りの一光子禁制準位を暗励起子 (dark exciton) とよんでいる. この一光子禁制状態である暗励起子に対する電場効果が問題である. この 4 つの励起子状態に関して, 対称性の観点から非線形光学応答の選択を Barros らが詳細に議論している[13)]. Barros らの議論によれば, zigzag チューブでは 4 つの励起子状態のうち, 一つだけが一光子許容

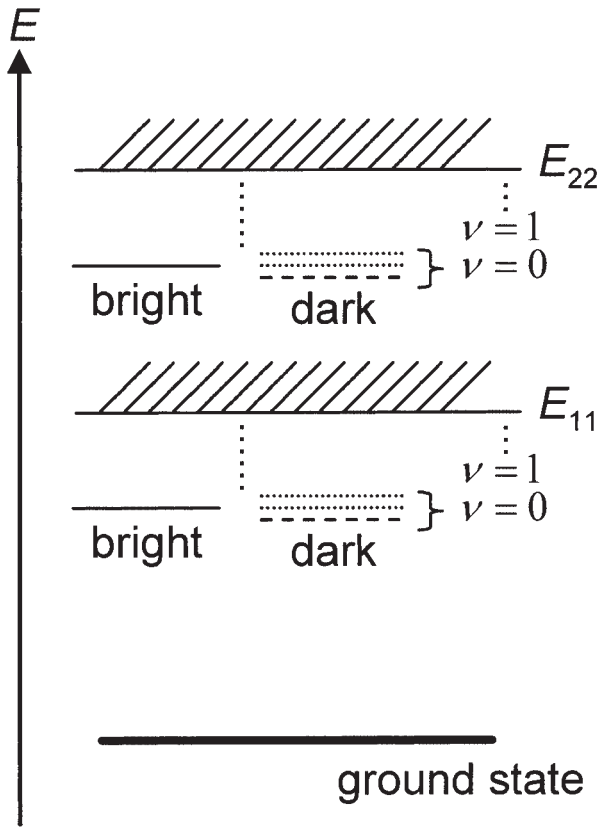


図 5. 励起子準位構造の概念図（参考文献 2 より引用. Copyright (2008) by the American Physical Society).

になり残りの 3 つは一光子禁制かつ二光子禁制である. すなわち暗励起子はいずれも非線形光学応答で観測することは出来ない. 一方, もう一つの半導体チューブである chiral チューブに関しては, 4 つの励起子状態のうち, 一つが一光子許容状態であり, 残りの 3 つの暗励起子のうち, 一つが二光子遷移許容励起子である. この議論は対称性を元に行われており, 励起子のエネルギー位置や並び順に関しては明らかにしていない. Barros らの議論を考慮すると, 我々が観測した二光子許容準位は chiral tube の暗励起子と考えるのがもっともらしい.

このように考えてくると EA スペクトルにおける一次微分的な構造は zigzag チューブによるものの可能性があることに気づく. zigzag チューブは吸収スペクトルで観測される明励起子の近傍に暗励起子はない. そのため明励起子は単純にシュタルクシフトだけが観測され, 一光子禁制準位の電場誘起吸収は起こらない. この場合, EA スペクトルとしては一次微分的な形状を示す. また zigzag チューブは chiral チューブに比べ, 試料に含まれる割合が少ない. そのため, 一次微分構造があまり多く見られないとも考えられる.

また実験結果では, EA スペクトルの構造は一次微分か二次微分で説明ができ, 帰属不能なピークはない. つまり, ここまで議論してきた E_{11} 遷移の最低励起子以外は EA スペクトルに現れていない. すなわち, 量子数の大きな励起子状態は観測されていないことになる. 複数のグループから一光子許容励起子の約 300 meV 高エネルギー側に, 大きな量子数の二光子許容な励起子状態が存在することが報告されている. 電場変調測定においてもこの準位が観測されてよいはずである. 実際, 共役系高分子などではこの大きな量子数を持つ励起子状態の観測手法としてしばしば電場変調分光法が用いられている. では SWNT ではなぜこの励起子が観測されないのであろうか. それは縮退した励起子の EA 信号が極度に強い共鳴効果を受けているからであると考えられる. 式 (3) をみると, 完全に縮退した励起子は共鳴エネルギーにおいてエネルギー分母に含まれる共鳴項が 3 つとも同時に共鳴し, いわば 3 重共鳴が実現されることが分かる. これはきわめて大きな信号強度を与えることになる. 二光子許容準位の縮退が解けると, 一光子許容エネルギー準位の位置（ω_1）付近では二重共鳴になり, 二光子許容準位位置（ω_2）では多重共鳴の効果は得られなくなる. このことは図 4 の計算結果においても示されている. 図 4 の計算においては, ω_2 だけを変化させているが, 各スペクトルにおける高エネルギー側の正の構造に着目すると ω_2 が高エネルギー側に移動すると徐々に小さくなっているのが分かる. たとえば完全に縮退した $\omega_2 = 1.00$ eV の時にくらべ $\omega_2 = 1.02$ eV のとき (1.02 eV 付近に現れている) 二光子許容準位のピークの強度は約 1/5 になっている. 一方, 一光子許容準位の強度は約半分程度になっている. また ω_1 付近と ω_2 付近の強度を比較すると, 縮退が解けると ω_2 付近の強度の方がはるかに小さくなっていることが分かる. このように縮退していない場合, 二光子許容準位の信号強度は小さくなることが分かる. 多数の異なるらせん指数の SWNT が含まれているために, 強度の弱いピークは埋もれてしまって観測されていないと考えられる.

図 2 を見ると 0.87 eV 付近の構造と, 0.89 eV 付近の構造の強度比が二次微分スペクトルと異なっている. この点について現段階でその理由が明らかになっているわけではないが二つの可能性が指摘できる. 一つは, 励起状態間の遷移双極子モーメント μ_{21} の大きさが異なる可能性がある. μ_{10} の違いは吸収強度の違いに含まれ微分スペクトルにおいてもすでに反映されているため考慮する必要はない. 従って, この強度比の違いは励起状態間の遷移双極子モーメントの違いによって説明ができる. もし, これが正しいとすると, ここで議論している二つのピークに関しては 0.89 eV 付近の励起子のほうが μ_{21} が大きいことになる. 一方もう一つの可能性は, ω_2 のエネルギー位置の違いである. 上述の通り, ω_2 のエネルギーに対して電場変調信号の強度は極めて敏感であり, この

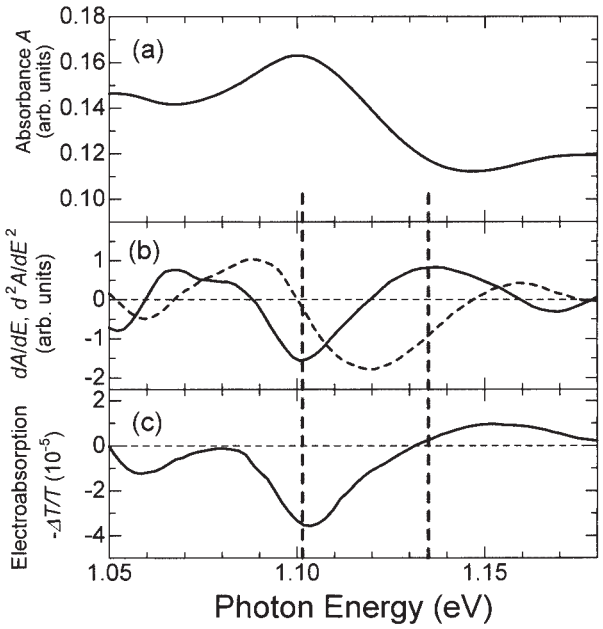


図 6. 吸収スペクトルおよび電場変調スペクトルの拡大図 (1.05〜1.18 eV).

二つの構造において縮退度合い (ω_2 の ω_1 からのずれ) が異なると説明がつく. ω_2 が ω_1 からずれると谷の位置がずれるためにスペクトル上にその違いが現れるはずであるが分解能以下のずれの場合は ω_2 のずれを検知するのは難しい. このような微妙なずれがスペクトル強度を決定付けている可能性がある.

ここまで, 谷構造の位置は EA スペクトルと二次部分スペクトルでよく一致していると述べてきた. しかし, 詳細に見てみるとこのずれが無視できないピークも存在する. たとえば 1.10 eV 付近のスペクトル (図 6) に着目すると, 1.10 eV 付近の谷の位置がわずかであるが実験結果のほうが高エネルギー側に移動していることがわかる. さらにその高エネルギー側の山構造の位置を見てみると 20 meV 程度高エネルギー側にずれている. この特徴は前述のモデル計算の結果で述べたとおり, ω_2 が高エネルギー側にシフトした場合と類似している. 山の位置のずれが, ω_2 のシフト量の上限を与えると考えると二光子許容の暗励起子は 20 meV 程度高エネルギー側に存在しているということになる.

暗励起子のエネルギー位置についてはこれまで多数の議論が行われている. ただし, ここで注意が必要なのは, 電場変調分光法で観測される二光子許容準位は, 3 つの暗励起子のうちに一つに過ぎないということである. これまで暗励起子のエネルギー位置に関心が集まっていたのは, SWNT の発光効率の低さの原因として, 一光子許容準位より低エネルギー側に禁制準位が存在するのではないかという議論がなされてきたためである. 一光子禁制かつ二光子禁制の励起子が存在することから, 今回の実験および解析結果は必ずしもこれまでの議論と矛盾するものではない.

4. おわりに

このように我々は, 単層カーボンナノチューブに電場を印加した場合の励起子の光学応答の変化について考えてきた. 昨年度までに得られていた実験結果に対した詳細な解析を行った結果, 暗励起子の存在が強く示唆されることを明らかにした. さらに, その暗励起子はほとんど場合, 明励起子と縮退しているが, いくつかの場合については, 暗励起子が明励起子の高エネルギー側に位置していることを明らかにした. この次の段階としては, スペクトルの一つ一つのピークに関して詳細な解析をして, らせん指数と暗励起子のエネルギー位置の関係を明らかにすることが求められるであろう. この目的のためには, 一つのらせん指数のナノチューブのみを含有する試料で実験を行い, 詳細な解析を行っていくのが望ましい. このようにカーボンナノチューブにおいては, これまでの一次元電子系とは異なる励起子が形成されることが分かってきたが, 励起子物理という基礎的な観点のみならず発光材料, 光キャリア生成材料などという観点からも, さらに詳細な知見を得ることはきわめて重要であろう.

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) H. Kishida, Y. Nagasawa, S. Imamura, and A. Nakamura, Phys. Rev. Lett., **100** (2008) 097401.
3) 岸田英夫, 長澤嘉明, 中村新男, 豊田研究報告, **60** (2007) 207.
4) H. Zhao and S. Mazumdar, Phys. Rev. Lett., **98** (2007) 166805.
5) V. Perebeinos and P. Avouris, Nano Lett., **7** (2007) 609.
6) C. Gadermainer, E. Menna, M. Meneghetti, W. J. Kennedy, Z. V. Vardeny, and G. Lanzani, Nano Lett., **6** (2006) 301.
7) T. Takenobe, Y. Murayama, and Y. Iwasa, Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 263510.
8) Y. Mizuno, K. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev., B **62** (2000) R 4769.
9) H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura, Nature, **405** (2000) 929.
10) P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of nonlinear optical optics* (Cambridge university press, 1990).
11) F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, Science, **308** (2005) 838.

12) 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** (2005) 241402(R).

13) E. B. Barros, R. B. Capaz, A. Jorio, G. G. Samsonidze, A. G. S. Filho, S. I. Beigi, C. D. Spataru, S. G. Louie, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev., B **73** (2006) 241406(R).

火災時の避難行動のモデル化と解析

山　本　和　弘*

Modeling and Simulation of Evacuation Dynamics in Fire

Kazuhiro YAMAMOTO

Since Cellular Automata (CA) were proposed by von Neumann in the late 1940 s, CA have been applied in a variety of scientific researches on complex system, including traffic models and biological fields. It is an idealization of a physical system in which time and space are all discrete. In this study, we have simulated evacuation dynamics in fire by Real-coded Cellular Automata (RCA), which we proposed as a new approach for pedestrian flow. To consider the fire spread in discrete space in simulation, percolation model has been used.

1. はじめに

近年の建築物の多様化に伴い, 災害時の避難行動を予測することは重要な課題になっている. 災害に備えて様々な状況を想定した避難データを蓄積しておく必要があるが, 実際に訓練やデモ実験を行うことはコスト, 時間, 人手がかかるということから現実的ではない. そのため, 数値シミュレーションにより人の避難行動を模擬・予測する必要がある. 我々はセルオートマトンモデルに着目し, 群集行動を模擬する解析モデルを検討してきた.

セルオートマトン法 (CA 法) は 1940 年代に von Neumann により提案された.「セル」は「細胞 (cell)」,「オートマトン (automaton)」は「自動機械」という意味であり, セルオートマトンは, 簡単なルールに従って時間とともに機械的に発展する細胞状の集まりを意味する. このモデルのルールは非常に簡単であるが, フラクタルやカオスのような複雑系の挙動を示すことがわかっており, 現在では拡散現象, 粉粒体あるいは交通流など幅広い分野において研究されている.

群集行動のセルオートマトンモデルとして, Floor field model[1)~3)]が提案されている. しかし, 人の移動方向が 4 方向に限定されており, 斜め方向への動きを正確に扱うことができなかった. そこで我々は流体の分野で応用されている実数型格子ガス法 (Real-Coded Lattice Gas, RLG)[4)]に着目し, 人の方向と速度を自由に設定できる実数型セルオートマトン法 (Real-Coded Cellular Automata, RCA) を提案した[5)6)]. これまでに, 斜め方向の移動時間を正確に表現できることを確認しており, また, 群集の避難行動を解析して出口付近に人がたまるボトルネック現象や, 密集した人々が移動するときに見られるレーン形成を再現することができた.

本研究では, Floor field model を組み込んだ RCA 法を用いて, 建物内での火災を想定した避難シミュレーションを行う. 今回の解析手法により火災時の火炎の燃え拡がりを模擬するため, パーコレーションモデルにより火炎の挙動を再現した. 今回は, 人が火炎に対し危険と感じて火炎から遠ざかる距離 (火炎との距離), 避難速度, 部屋内の人数を変えて解析を行い, 避難できずに火炎に巻き込まれてしまう人数を調べ, 計算モデルについて検討を行った.

2008 年 1 月 31 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋大学大学院工学研究科)

2. 計算手法

2.1. RCA 法

まず, 本研究で使用する RCA 法について説明する. Fig. 1 をもとに人の移動過程を計算する手順について説明する. 任意の人 i の位置を x_i とし, 速度ベクトル v_i を加えることで次の時刻における位置を求めることになる. ここで, v_i を x 方向と y 方向の成分に分け, それぞれ $v_{x,i}$, $v_{y,i}$ とする. このとき, セル (空間を離散化したときの 1 格子分) の整数倍の部分 $[v_i]$ と残りの部分 $\{v_i\}$ に分ける. まず, 整数部分により上下左右方向に格子点上に移動し, 残りの小数部分をもとに以下のような確率でその周囲の 4 つの点に移動する. Fig. 1 の A, B, C, D の 4 つの点に移動する確率を P_A, P_B, P_C, P_D とすると, それぞれ

$$P_A = \{v_{x,i}\} \cdot \{v_{y,i}\} \quad (1)$$

$$P_B = (1-\{v_{x,i}\}) \cdot \{v_{y,i}\} \quad (2)$$

$$P_C = \{v_{x,i}\} \cdot (1-\{v_{y,i}\}) \quad (3)$$

$$P_D = (1-\{v_{x,i}\}) \cdot (1-\{v_{y,i}\}) \quad (4)$$

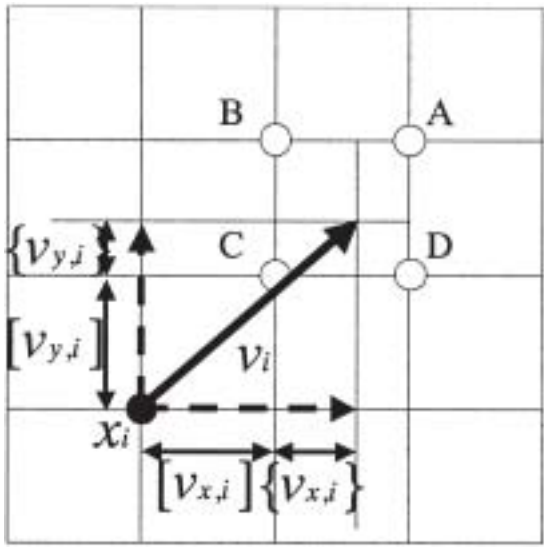


Fig. 1. Position and movement of pedestrian

とした. ただし, 確率により選ばれた格子点にすでに他の人がいる場合は, もとの位置 x_i に留まり, 向きを＋45°または－45° 変化させることにした. これにより, 人が任意の方向と速度で移動することを模擬する. 人の移動方向は, 出口までの最短経路を記述するフロアフィールドの値 (Fig. 2(a)) を参照して決定するが, 避難経路の途中に火炎がある場合は, 火炎からある距離 (L) 離れるように迂回して避難することにした (Fig. 2(b)).

2.2. 火炎の燃え拡がり

ここでは, パーコレーションモデルを用いた火炎の燃え拡がりの計算方法について説明する. パーコレーション理論は, 浸透現象を説明するために提案されたモデルであり, 森林火災や伝染病の伝播などをこのモデルにより再現できることが知られている. 最近の研究では, 空間中に燃料液滴がランダムに分散している場合を想定し, それらのつながりを考えることで噴霧燃焼を解析した研究も報告されている[7][8].

Fig. 3 に火炎の燃え拡がりを模擬する解析モデルを示す. 燃焼可能な点を丸の点で示し, 白丸で示した燃焼前の点が燃焼して黒丸の点に変化する. 計算初期に部屋の中央に着火源を置き, 燃焼した点が隣接した未燃の点に移ることで火炎の伝播を模擬した. 従来のパーコレーションモデルでは, 火炎の移動を 2 次元平面における上下左右方向しか考慮していなかったが, 本モデルでは斜め方向も考慮した. 上下左右方向へ燃え拡がる確率を P_1, 斜

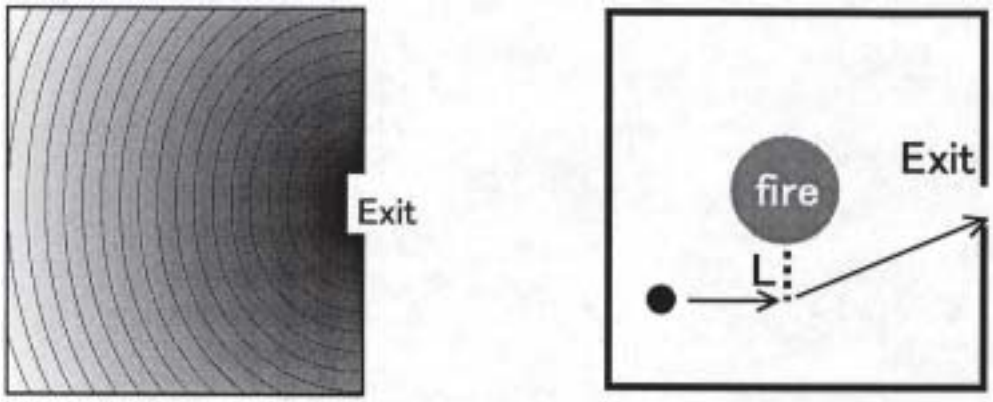


Fig. 2. (a) Floor field in room, (b) Route in fire evacuation

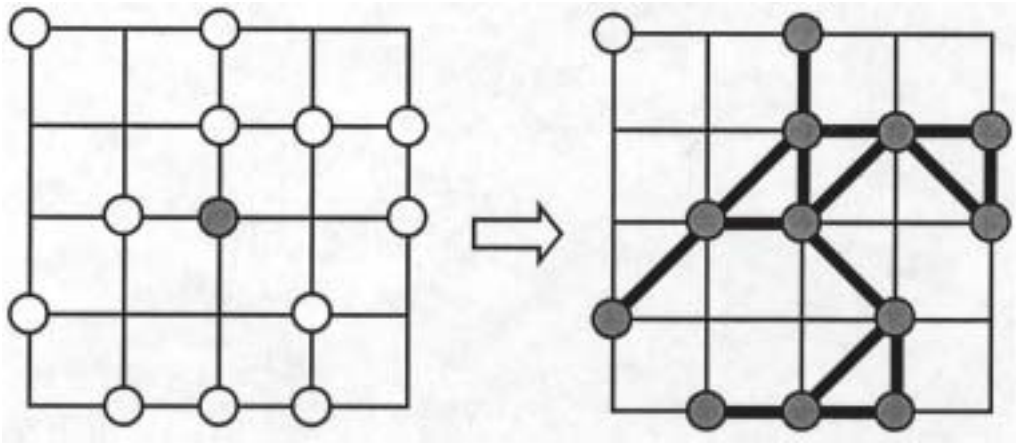


Fig. 3. Percolation model

め方向へ燃え拡がる確率を P_2 とすると, $P_1 = 1$, $P_2 = 0.3$ のときにほぼ同心円状に火炎が燃え拡がることを確認している[9]

2.3. 計 算 領 域

次に計算領域について説明する. Fig. 2(a) に示した部屋の大きさは 16 m×16 m とし, 出口は図の右側にある部屋の壁の中央に配置している. 出口の大きさは W_E とした. 格子間隔は人の肩幅の平均値である 0.4 m, 1 タイムステップを 0.5 s とした. 計算領域内のすべての格子は燃焼可能な点とし, 中心部分に設けた着火源から, $P_1 = 1$, $P_2 = 0.3$ の確率で上下左右および斜め方向に火炎は移動する. このときの火炎の燃え拡がり速度は 0.8 m/s となる. 一方, 計算初期における部屋内の人の配置は乱数により与えた. ここで, 部屋内の初期人数を N, 人の移動速度を V_i とした. 今回の計算で用いる V_i としては, ジョギング程度の速度 V_i=2.2 m/s, 全速力の速度 V_i=5 m/s, それらの中間速度 V_i=3 m/s とした. また, 避難できずに火炎に巻き込まれてしまった人の人数を N_D とし, 様々な計算条件に対して N_D を求めることで計算結果について検討を行った.

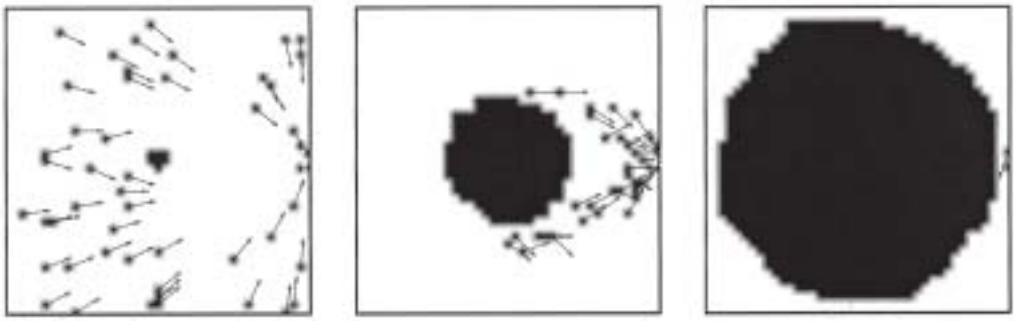
3. 計算結果及び考察

3.1. 火災時の人の避難経路

まず, 火炎があるとどの程度避難経路に差が出るかについて検討した. Fig. 4 に, N=50, V_i=3 m/s, L=1.6 m, W_E =1.2 m の条件において, 1 秒後, 4 秒後, 9 秒後の人の位置を図示した. 図の黒い領域が火炎を示し, 時間とともに同心円状に広がっていることがわかる. 比較のため, 同時刻において火炎がない場合の結果も Fig. 5 に示した. これによると火炎がない場合, 避難する人は最短経路を通ることができほぼ直線的に出口へ向かうのに対し, 火炎がある場合では, 火炎を避けるため迂回しながら避難する様子が観察された. 特に, 火炎がある場合は出口付近で人が密集してしまい, ボトルネックの現象が見られた. 一方, 火炎がない場合の同時刻の結果を見ると, 出口付近ではこのボトルネック現象が観察されない. これまでに行った計算では, ボトルネック現象は部屋内の人数や出口の大きさに依存することがわかっている. したがって, 火炎があることで人の避難経路が変わり, ボトルネックの現象が出現することがわかった.

3.2. 火炎との距離と避難速度

次に, 火炎との距離 L を変えて, 避難できずに火炎に巻き込まれてしまった人の人数を調べた. 部屋内の人数 N を 50 名, 出口の幅 W_E を 1.2 m とし, V_i=2.2, 3.0, 5.0 m/s と変化させた場合の結果を Fig. 6 に示す. 各プロットは, 人の初期配置を変えて 5 回シミュレーションを行い, その平均値をプロットした結果である. まず V_i=2.2 m/s の結果を見ると, L が大きくなるにつれ, はじめ N_D



(a) t=1 s　(b) t=4 s　(c) t=9 s

Fig. 4. Evacuation simulation in fire



(a) t=1 s　(b) t=4 s　(c) t=9 s

Fig. 5. Evacuation simulation without fire

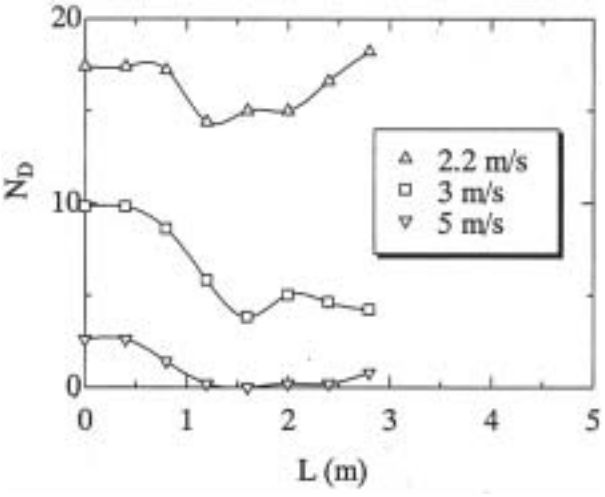


Fig. 6. Variation of N_D at different number of L

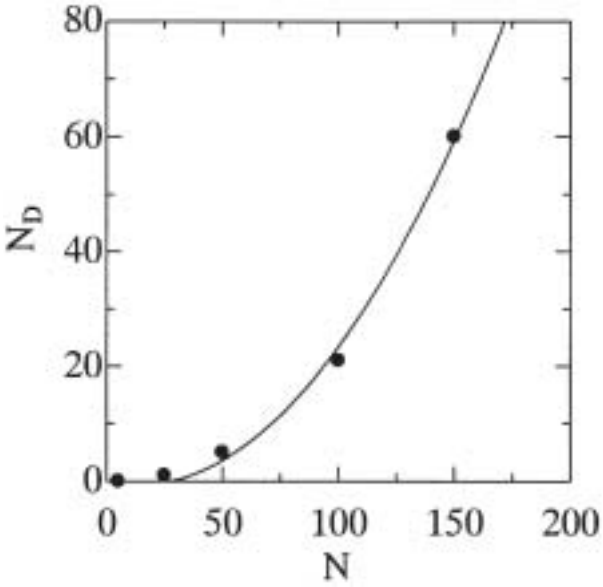


Fig. 7. Variation of N_D at different number of N

は小さくなるが, 2 m を越えると逆に増加した. 火炎との距離を大きくとれば火炎に巻き込まれる可能性が低くなるためよりより安全になると予想される. しかし, あまり距離をとるとその分移動経路が長くなるため, 出口付近でボトルネックが起き, 逃げ遅れて火炎に巻き込まれてしまう人数が増えることがわかった. また人の移動速度 V_i を大きくすると, 火炎に巻き込まれる可能性が減少するため, N_D は小さくなった.

3.3. 初期配置人数の影響

最後に, 部屋内の初期配置人数の影響を調べた. Fig. 7 に V_i＝3 m/s, L＝1.6 m, W_E ＝1.2 m の条件において, 初期配置人数 N を変化させて得られた N_D の結果を示す. これによると, 部屋内に配置した人数が多くなるほど, 火炎に巻き込まれてしまう人の数が飛躍的に多くなることがわかった. これは, 人数が増えることにより出口付近でのボトルネックが起きやすくなるため, 避難できない人が増えたためである.

4. ま と め

本研究では, 建物内での火災を想定した避難行動を数値的に模擬した. 火炎がある場合とない場合の比較を行った結果, 火炎を避ける必要があることから避難経路が長くなり, 避難時間に差が生じた. 火炎との距離を変えて避難行動を解析した結果, 1.2〜1.6 m 離れた場合に避難時間が最小となった. 初期配置人数が大きいと出口付近でボトルネックが見られ, 逃げ遅れて火炎に巻き込まれる人の数が飛躍的に多くなることがわかった.

参 考 文 献

1) C. Burstedde *et al*., Physica A, **295**, (2001) 507–525.
2) K. Nishinari *et al*., IEICE Trans. Inf. Syst., **E87**-D, (2004) 726–732.
3) 柳澤大地・西成活裕, 応用力学研究所研究会報告, **No. 17** ME-S 2, 2005.
4) Y. Hashimoto *et al*., Comput. Phys. Commun., **129**, (2000) 56–62.
5) K. Yamamoto, S. Kokubo, K. Nishinari, Lecture Notes in Com. Sci., LNCS **4173**, (2006) 728–731.
6) K. Yamamoto, S. Kokubo, K. Nishinari, Physica **A379**, (2007) 654–660.
7) 高森昭一・梅村　章, 日本燃焼学会誌, **第 45 巻** 132 号, (2003) 95–102.
8) 大八木大史他, 日本燃焼学会誌, **第 49 巻** 147 号, (2007) 62–69.
9) 小久保聡・山本和弘・山下博史・西成活裕, 日本機械学会年次大会講演論文集, (2007) 155–156.

アクチン・ミオシン系の滑り運動の分子機構の研究

寺　田　智　樹*

A Study on the Molecular Mechanism of the Sliding Motion of Actin-Myosin System

Tomoki P. TERADA

A single molecule observation has shown that myosin head moves for a distance corresponding to several actin subunits, while it keeps weakly bound to the actin filament. This movement is mostly directed forward but with 10% backward stepping. Such biased stochastic motion is inconsistent with the widely accepted lever-arm model. We have previously proposed that myosin motion can be biased if the motion is coupled to the conformational change of myosin head. Here we further examined this motion in a structure-based manner by simulating the motion of myosin head along the actin filament with coarse-grained molecular dynamics, in which polypeptide structures are represented as connected beads. Interaction potentials at the actin-myosin interface are represented by using the sequence-dependent potential discriminating the direct and water-mediated interactions, which was empirically derived from the data of protein-protein interaction. The simulation with this potential yielded the weakly bound state of myosin with actin filament, where myosin can move along the actin filament for a distance comparable with that observed in the experiments. Forward motion is shown to be coupled with the conformational change of myosin. Both conformational change and stating position are important conditions for the observed long-distance movements.

1. イントロダクション

1.1. 背　　景

分子生物学の標準的な教科書[1]によれば, アクチンフィラメントに結合したミオシン頭部がアクチンとの結合を保ったままで尾部を決まった方向に動かすことにより, ミオシンフィラメントのアクチンフィラメントに対する相対的な滑り運動が起こり, これにより筋肉が収縮する. このときミオシン頭部のうちの尾部に近い部分がレバーのような役割を果たすことから, この考え方はレバーアーム模型とよばれている.

しかし, 1999 年に大阪大学の柳田らのグループは, 一分子測定を用いて, この描像とは全く異なる以下のような現象を観測した[2]. ミオシン頭部を長い針の先に取り付けてアクチンフィラメントに近づけると, ミオシン頭部はアクチンフィラメントとの結合を保ったまま, アクチンサブユニットの大きさである 5.5 ナノメートルを単位とする複数回のステップ状運動を起こす. さらにその運動は, 前方に進むステップが 9 割, 後方に進むステップが 1 割という確率的な一方向性をもっている. ステップサイズがアクチンサブユニットの大きさと一致するという事実は, ミオシンのアクチン上の結合位置が固定されているわけではなく, ミオシンがアクチンにゆるく結合したままで隣のミオシン結合部位を見渡せる程度に広く動き回っていることを示唆している.

1.2. 揺らいだ結合状態と分子認識

タンパク質機能の分子機構に対する理解はしばしば, X 線結晶構造解析によって得られたある条件における代表的な単一の立体構造に基づいている. ATP の有無に対応した二つの条件におけるミオシンの立体構造をアクチンフィラメント上に乗せることにより推測されたレバーアーム模型は, その代表的なものである[3]. しかしその一方で, タンパク質間の結合の初期には遭遇複合体あるいは弱い結合状態といわれる構造が大きく揺らいだ状態が蓄積することが速度論的な実験により古くから知られており, このような状態を経由することにより, 分子認識において正しい結合状態を探すことがより容易になるものと考えられている (魚釣りにたとえて fly-casting mechanism とよばれる)[4]. 上記のミオシンによるバイアスを持った運動は, このような弱い結合状態における分

2008 年 1 月 30 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋大学大学院工学研究科)

子認識が想像以上に大きな距離にわたる移動を助けている例であると考えられる.

1.3. 粗視化モデルによる分子動力学計算

実験においては分子内の限られた部位についての時間平均された情報しか得られないことが多いが, これに対して分子動力学計算では, 構造が揺らぐ様子を全時刻における全原子の座標を得ることができる. しかしながら, タンパク質の全原子についての分子動力学計算は, 現在の計算機の能力のもとで計算可能な時間 (数十ナノ秒から最大でも数マイクロ秒程度) が生理的に意味のある時間スケール (ミリ秒以上) と比較してごく短いという大きな問題を抱えている. そこで, このような状況でも生理的に意味のある時間スケールの大規模な構造変形について調べるために, タンパク質を構成する全ての原子を取り扱うのではなく, アミノ酸残基を一つの質点としてあらわした粗視化モデルによる分子動力学シミュレーションが行われている. このような分子動力学計算から得られる情報が持つ分解能は原子レベルから残基レベルに下がることになるものの, タンパク質フォールディング過程の経路をある程度は正しく予測できることが知られており[5)6)], 粗視化モデルによる分子動力学計算が天然構造から遠く離れた構造におけるダイナミクスをある程度正しく捉える能力を持つことを示していると考えられる. 最近ではフォールディング以外の大規模な構造変形にもこのモデルを適用する研究が行われるようになっているが[7)8)], レバーアーム模型と同様のきわめて硬い二つの立体構造の間の変形が見られるような条件で計算が行われており, 結晶構造からの推測と矛盾しないシナリオが得られている. しかし, 結合初期の遭遇複合体や弱い結合状態においてはタンパク質の構造はもっと大きく揺らいでおり, 一分子実験はこのような弱い結合が機能上も重要であることを強く示唆していることから, 本研究ではこの大きく揺らいだ弱い結合状態を分子動力学により再現し, 分子論的な詳細の情報を得ることを試みた.

2. 計 算 方 法

2.1. 粗視化モデル

図 1 に示すように, タンパク質を構成する残基をその C_α 原子の位置にある質点と考えて, それらを主鎖に沿って繋いだものをタンパク質の構造とみなす粗視化モデルを用いて, 分子動力学計算を行った. なお, 以下の説明において, 主鎖に沿って隣り合う残基対を連続した残基対, そうでない残基対を連続していない残基対と呼ぶ.

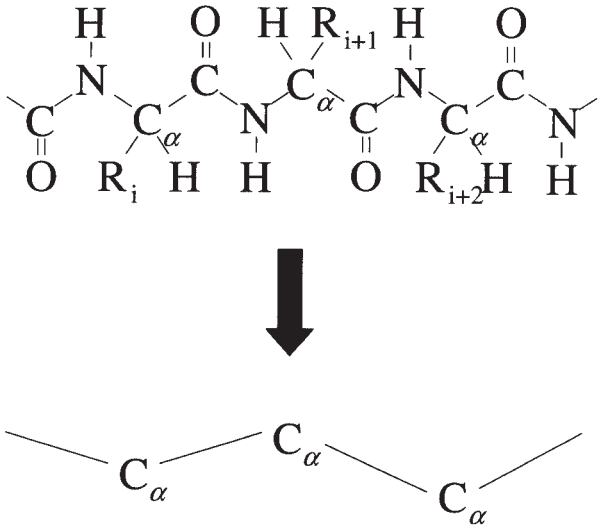


図 1. タンパク質の粗視化モデルにおける立体構造の粗視化. 上はポリペプチド構造の全原子表現. ただし R は 20 種類の側鎖をあらわす. 下は各アミノ酸を C_α 原子の位置にある質点とみなしてつないだ粗視化モデル.

2.2. Go-like モデル

構造が粗視化されているため, 原子間の相互作用を実効的に表現する残基間の相互作用が必要となるが, ミオシン内およびアクチン内の相互作用とミオシン・アクチン間の相互作用を異なる性質を持つものとして異なった取り扱いをする.

ミオシン内およびアクチン内の残基間の相互作用としては, 標的構造が与えられたときに, 各残基間の距離と角度がそれぞれの標的構造における値 (以下では添え字 0 で表す) をとるときに最安定となるように定義されるポテンシャルである Go-like モデル[5)6)]を用いる. 具体的な表式を以下に述べる.

まず, タンパク質主鎖に沿った局所的な相互作用を表現するために, 連続した残基の間に以下の二種類のポテンシャルを考える. 角度ポテンシャルは, 連続する三つの残基の座標から

$$\cos\theta_i \equiv \frac{(\vec{r}_i-\vec{r}_{i+1})\cdot(\vec{r}_{i+2}-\vec{r}_{i+1})}{|\vec{r}_i-\vec{r}_{i+1}||\vec{r}_{i+2}-\vec{r}_{i+1}|}$$

によって定義される角度 θ_i を用いて

$$E_\theta = \sum_{i=1}^{N-2} K_\theta\left(\theta_i-\theta_i^0\right)^2$$

により与えられる. 次に, 二面角ポテンシャルは, 連続する四つの残基の座標から

$$\cos\phi_i \equiv \frac{\left\{(\vec{r}_i-\vec{r}_{i+1})\times(\vec{r}_{i+2}-\vec{r}_{i+1})\right\}\cdot\left\{(\vec{r}_{i+1}-\vec{r}_{i+2})\times(\vec{r}_{i+3}-\vec{r}_{i+2})\right\}}{|(\vec{r}_i-\vec{r}_{i+1})\times(\vec{r}_{i+2}-\vec{r}_{i+1})||(\vec{r}_{i+1}-\vec{r}_{i+2})\times(\vec{r}_{i+3}-\vec{r}_{i+2})|}$$

によって定義される二面角 ϕ_i を用いて

$$E_{\phi}=\sum_{i=1}^{N-3}\left[K_{\phi}^{1}\left\{1+\cos(\phi_i-\phi_i^0)\right\}+K_{\phi}^{3}\left\{1+\cos 3(\phi_i-\phi_i^0)\right\}\right]$$

により与えられる. このように定義された ϕ_i は, その標的構造における最安定値のほかにその前後約 120 度においても準安定となる. またこれらに加えて, 連続していない残基の間に働く相互作用として, 接触ポテンシャルを考える. 天然構造中において 7 Å 以内の距離にある連続していない残基対を native contact, それ以外の連続していない残基対を nonnative contact とよぶことにすると, これらのそれぞれについて強さの異なる Lennard-Jones 型の

$$E_{native}=\sum_{native\ contacts}0.3\times\varepsilon_{MJ}(a(i),a(j))\left\{5\left(\frac{R_{ij}^0}{R_{ij}}\right)^{12}-6\left(\frac{R_{ij}^0}{R_{ij}}\right)^{10}\right\}$$

および

$$E_{nonnative}=\sum_{nonnative\ contacts}0.08\times\varepsilon_{MJ}(a(i),a(j))\left\{5\left(\frac{R^0}{R_{ij}}\right)^{12}-6\left(\frac{R^0}{R_{ij}}\right)^{10}\right\}$$

で与えられる相互作用が働くものとする. 標的構造中と同じ距離 R_0 におけるエネルギー極小値は, タンパク質内部のコンタクトの統計的ポテンシャルである Miyazawa-Jernigan ポテンシャル[9] $\varepsilon_{MJ}(a(i),a(j))$ に比例しており, 二つのアミノ酸の種類 $a(i)$ および $a(j)$ により異なる強さに調節されている. 局所的な安定構造にトラップされることのないよう, 規格化因子 0.3 をかけている. また nonnative contact の相互作用も同様の引力とするが, native contact よりは弱くとり, 規格化因子を 0.08 としている. 以上のような相互作用は, 天然構造において形成されているコンタクトはそうでないコンタクトと比べて原子レベルでの相互作用がより安定になるようになっており, タンパク質が機能する上で重要な特定の立体構造をとる, というタンパク質の分子進化に由来する事情を表現したものである[10)11)]. Native contact における典型的なアミノ酸対の間の接触ポテンシャルの距離依存性を図 2 に示す.

2.3. ミオシンとアクチンの間の相互作用

次にミオシンとアクチンの間で働く接触ポテンシャルを考える. タンパク質間のコンタクトはタンパク質内のコンタクトと比べて特異性が低いため, ミオシンとアクチンのコンタクトにおいては Go-like モデルと異なり, 最安定構造に含まれるコンタクトがそうでないコンタクトと同等であると考え, Papoian らによるタンパク質間のコンタクトの統計的ポテンシャル[12)]を利用する. 直接接触するコンタクトの安定性と水分子を介して接触するコンタクトの安定性がそれぞれ彼らの論文[12)]に与えられているので, 7.0 Å と 10.0 Å でそれぞれその値のエネルギーを持つものと仮定する. 二つの値がともに負である場合には, 水分子が入ったり出たりする途中で不安定になることに対応した bump として 8.5 Å でのエネルギーを 0 とし, 7.0 Å と 8.5 Å と 10.0 Å の三つの距離の間をそれぞれ正弦関数で内挿する. これ以外の場合は, 7.0 Å と 10.0 Å の二つの距離の間はそれぞれ正弦関数で内挿する. 7.0 Å より内側は放物線で近似し, 10.0 Å より外側は指数関数的に減衰するものとする. また全体に規格化因子 0.08 をかけている. ミオシン・アクチン間における典型的なアミノ酸対の間の接触ポテンシャルの距離依存性を図 3 に示す.

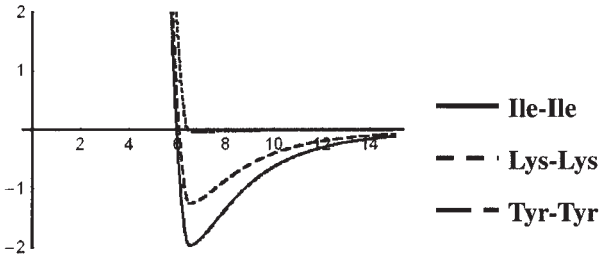


図 2. ミオシン内およびアクチン内の native contact における接触ポテンシャル. 横軸は残基間の距離 [Å], 縦軸は相互作用エネルギー [kcal/mol]. 典型的な三組のアミノ酸対のみについて示してあるが, 疎水性の程度が大きいほど強い相互作用となっている.

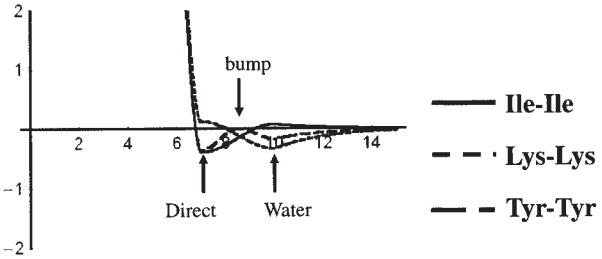


図 3. ミオシン・アクチン間のコンタクトにおける接触ポテンシャル. 横軸は残基間の距離 [Å], 縦軸は相互作用エネルギー [kcal/mol]. 典型的な三組のアミノ酸対について示してあるが, 疎水性の程度の大きい残基どうしでは直接的な相互作用においてのみ安定である一方, 親水性のアミノ酸どうしでは水分子を介した相互作用においてのみ安定である. また中間的な性質を持つ残基対では, 直接および水分子を介した相互作用のどちらでも安定であるが, この場合は途中で水分子の出入りにともなって不安定な状態となることを仮定している.

2.4. ランジュバンダイナミクス

以上のような粗視化された構造とその中で働く相互作用を用いて, ランジュバン方程式

$$m\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}=-\zeta\frac{d\vec{r}(t)}{dt}+\Gamma(t)+F(t)$$

を解くことにより，ランジュバンダイナミクスに基づく分子動力学計算を行う[5)6)]．ここで $-\zeta\frac{d\vec{r}(t)}{dt}$ は粘性抵抗，

$$P(\Gamma)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{\Gamma^2}{2\sigma^2}\right)=\sqrt{\frac{\Delta t}{4\pi\zeta kT}}\exp\left(-\frac{\Delta t}{4\zeta kT}\Gamma^2\right)$$

という幅 $\sigma=\sqrt{2\zeta kT/\Delta t}$ の Gauss 型の確率分布にしたがうとともに

$$\langle\Gamma(t)\rangle=0,\langle\Gamma(t)\Gamma(t')\rangle=2\zeta kT\delta(t-t')\approx\frac{2\zeta kT}{\Delta t}$$

を満たす．本研究においては，ランジュバン方程式は速度ベルレ法[13)]により積分し，連続した残基間の距離を RATTLE 法[14)]により拘束した．

2.5. 状 況 設 定

アクチンフィラメントに多数のミオシンが結合した電子顕微鏡構造 (PDB コード 1M8Q) から，ミオシンの一つおよびその結合部位周辺のアクチンサブユニット 7 個を抜き出したものをもとに，ミオシンの構造をパワーストローク前の状態に変形し，さらにミオシンの結合位置をアクチンフィラメントの軸の周りに 1/13 回転だけずらして，アクチンフィラメントの中心軸に平行に進行方向に進めば隣の結合位置があるような場所に結合させたものを，分子動力学計算の初期構造とする．

次に，Go-like モデルの標的構造として，初期構造を作るときと同じ電子顕微鏡構造 (PDB コード 1M8Q) から，ミオシンの一つおよびアクチンサブユニット 7 個を抜き出したものをもとにして，ミオシンの構造をパワーストローク後の状態に変形したものを用いる．これにより，ミオシンは単体としてパワーストローク後の構造へ向かう．

さらに，ミオシンのレバーアーム領域の先端に当たる尾部領域を，アクチンフィラメントに平行な「カーテンレール」上に固定する (図 4)．ただし，アクチンフィラメントの中心軸方向，すなわち滑り運動が起こる方向には束縛は与えない．このような固定は，一分子実験においてミオシンを固定しているウィスカーの特徴を模している．

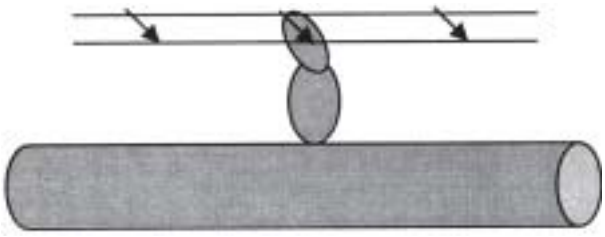


図 4. ミオシン尾部の「カーテンレール」上への固定．上側の二つの楕円がミオシンの頭部と尾部を，下側の円筒はアクチンフィラメントを模式的にあらわしている．ミオシン尾部の先端部分は，アクチンフィラメントの軸に垂直な平面内で一つの点にバネ状の相互作用により固定されているが，アクチンフィラメントの軸方向には自由に動くことができる．またこの固定されている先端部分は，向きが固定されている．これらの固定は，一分子実験においてミオシン尾部をウィスカーの先端に固定している状況を模している．

$F(t)$ はポテンシャル力である．またランダムな熱揺動力 $\Gamma(t)$ は

2.6. 計 算 条 件

以上のような状況のもとで，300 K の温度における熱ゆらぎのもとでミオシンが運動する様子を 150 万ステップにわたってシミュレーションした．また 1 ステップはおよそ 10 フェムト秒に対応するので，150 万ステップの計算では単純には 15 ナノ秒程度の計算しか行えていないことになるが，短時間のシミュレーションで効率的に構造空間を探索できるように，摩擦係数 ζ に実際の値より三桁程度小さい値を用いていること，全原子計算と比べて粒子数が約 1/10 であること，ポテンシャルエネルギーのでこぼこさが極端に少ないことにより，ミリ秒以上かけて起こる構造変形がフォローできるようになっている．ただし，特にポテンシャルエネルギーのでこぼこの少なさによる現象の加速の程度は見積もりが難しく，シミュレーション上のステップ数と実時間の明確な対応付けは難しい．

3. 結 果 と 考 察

3.1. ブラウン運動

このようにして得られたミオシンの運動のトラジェクトリの例を図 5 に示す．この例では初めにアクチンサブユニットおよそ一個分動いたあと，さらにミオシンの尾部が前方に倒れこんでいる．

乱数を変えておこなった計算により得られた 30 本のトラジェクトリのうち，ミオシンが完全に浮いてしまった 2 本を除く 28 本における，ミオシン頭部の重心のアクチンフィラメントに沿った位置の時間変化を図 6 に示す．最終的な移動距離はトラジェクトリごとに大きくばらついているが，最大でアクチンサブユニット二個分 (110 Å＝11 ナノメートル) 程度の距離にわたって運動が起こっていることがわかる．また，途中で見られるミオシンの重心の移動やミオシン内部の構造変化のタイミングも確率的にばらついており，特定の順番で進行するレバーアーム模型とは対照的である．今回用いたパラメータセットでは運動方向に大きなバイアスは見られなかったが，今後のパラメータの調整によりさらに大きなバイアスを持つ運動が観測できる可能性がある．

また，今回のタンパク質間相互作用の経験的ポテンシャルを用いた計算では完全に浮いてしまうトラジェクトリ

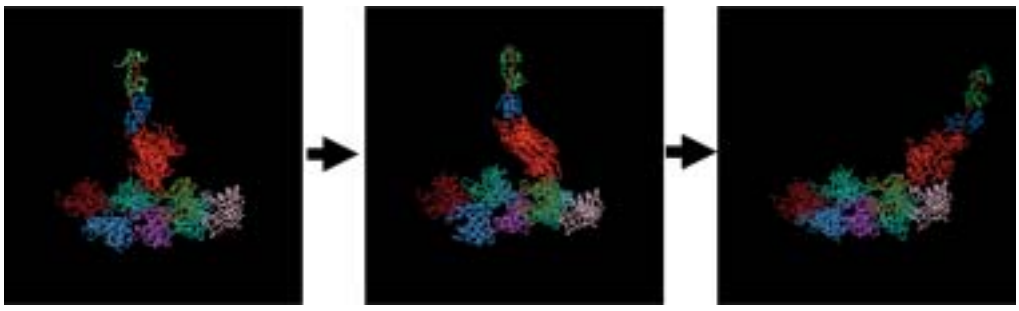


図 5. 得られたトラジェクトリの一例. この例では初めにアクチンサブユニットおよそ一個分動いたあと, さらにミオシンの尾部が前方に倒れこんでいる.

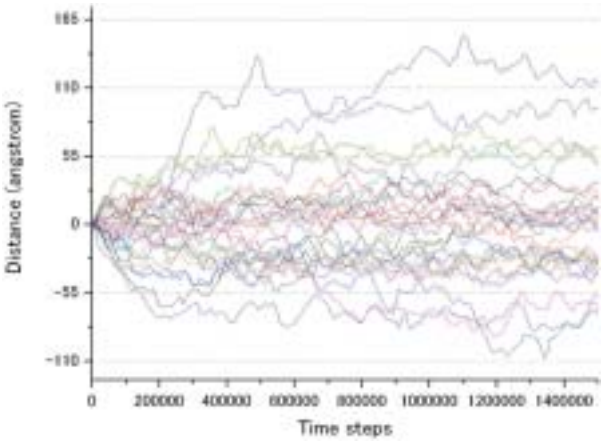


図 6. 30 本のうちミオシンが浮かなかった 28 本のトラジェクトリにおける, ミオシン頭部の重心のアクチンフィラメントに沿った滑り運動の様子. アクチンサブユニット一個分よりも大きな距離にわたる運動がみられる.

が 30 本のうち 2 本しかないが, タンパク質内部で用いているのと同様の距離依存性を持つポテンシャルを用いると, 半分以上が浮いてしまうか, 逆に一旦出来たコンタクトが固定されたまま大きな距離を移動できないか, という状況になってしまう. 実験では今回の計算のように長い距離にわたる運動が観測されていることを考慮すると, 実際には直接的な相互作用と水を介した相互作用をうまく利用して, 長い距離にわたるブラウン運動的な滑り運動が実現されていることが示唆される.

3.2. 長距離にわたるブラウン運動を可能にする条件

長距離にわたるブラウン運動を可能にする条件を探るため, 三つの条件における計算結果を比較する. これら各条件のもとでの 30 本のトラジェクトリについて, 150 万ステップ経過後の移動距離の分布を図 7 に示す. 中央がこれまでの図で結果を示している条件であるが, ミオシンが電子顕微鏡構造において結合している位置からアクチンフィラメントの中心軸周りに 1/13 回転だけずらした位置をミオシンの初期位置としている. この条件では前後にサブユニット一個分よりも長い距離にわたってミオシンが動いている.

これに対して, 電子顕微鏡構造の位置をそのまま初期位置として用いたときの分布は左のようになり, 一ステップより大きな距離の運動は見られなくなってしまう. 一方, 初期位置は 1/13 回転だけずらした位置であっても, ミオシンが構造変化しないように, Go-like モデルの最安定構造としてパワーストローク前の構造を用いたときの分布は右側のようになる. この場合も, 一ステップより大きな距離の運動は見られない. したがって, 初期位置が電子顕微鏡構造から 1/13 回転だけずらした位置であること, ミオシンがパワーストローク前の構造からパワーストローク後の構造へ向かって構造変化することの両方が, ともに長距離にわたるブラウン運動に重要であ

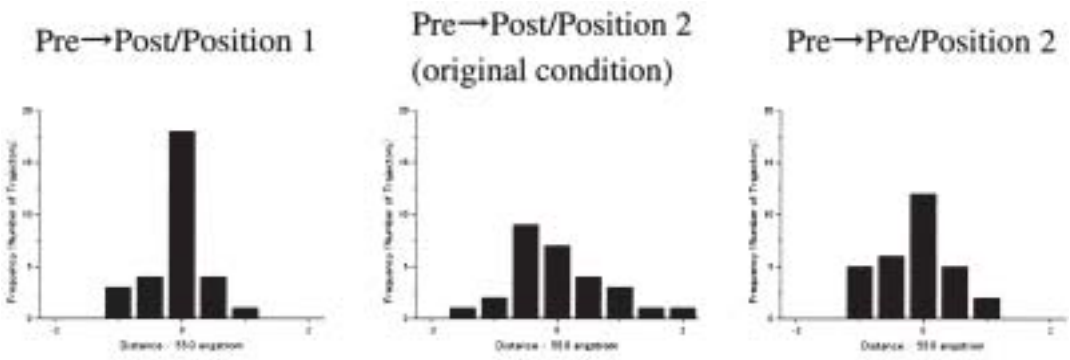


図 7. 30 本のトラジェクトリにおける 150 万ステップ経過後の移動距離分布の比較. 中央が最も広い範囲にわたる滑り運動が見られる条件であるが, 初期位置をずらしても (左), ミオシンが構造変化しないようにしても (右), ミオシンの動くことの出来る範囲が限定されてしまう.

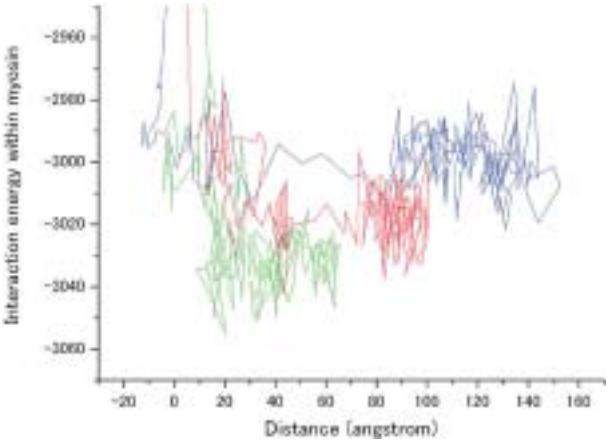


図 8. 前方向にアクチンサブユニット一個分以上動いたトラジェクトリにおける，ミオシンの構造変化と滑り運動のカップリング．三本のトラジェクトリのうち二本のトラジェクトリにおいては，アクチンフィラメントに沿った移動距離とミオシンの内部エネルギーとの間に相関が見られる．

ることが示唆される．

3.3. ミオシンの構造変化と滑り運動のカップリング

以下では，ミオシンが実験に観測されているバイアスのある運動と同じ方向に運動した三本のトラジェクトリに着目する．これらのトラジェクトリにおける，アクチンフィラメントに沿った位置とミオシンの内部エネルギーの変化を図８に示す．三本のトラジェクトリのうち二本のトラジェクトリにおいては，ミオシンの滑り運動がミオシンの内部エネルギーの変化を伴っていることから，ミオシンのアクチンフィラメントに沿った長距離の運動が構造変化とカップルして起こっていると考えられる．このことはミオシンの構造変化がミオシンの重心を前方向に押すような効果を持っていることを示唆しており，これは筆者らのエネルギーランドスケープ理論によるモデル計算に基づく予言[15]とも一致している．

4. おわりに

本研究では，ミオシン・アクチン間の相互作用として，直接相互作用と水分子を介した相互作用を区別したタンパク質間相互作用の統計的ポテンシャルを用いたことにより，ミオシンが一箇所にとどまってしまったり，逆に浮いてしまったりする事象の割合が大きく減少し，ミオシンがアクチンフィラメントに結合したまま数十 Å にわたってブラウン運動する状況を分子動力学計算により再現性よく観察することができるようになった．ミオシンの初期位置の選択と構造変化がともに，長距離のブラウン運動を可能にする条件となっていることが示唆された．今後はさまざまな相互作用の相対的な強さなどの計算条件を変更してよりバイアスの大きい条件を探すとともに，弱い結合におけるブラウン運動のより詳細な分子機構をこのモデルを用いて明らかにしたいと考えている．

なお，本研究は名古屋大学大学院工学研究科の笹井理生教授との共同研究であり，本研究の一部は科学研究費補助金（特別研究員奨励費）および豊田理化学研究所による研究費の援助を得て行われた．ここに記して心より感謝する．

引 用 文 献

1) B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts and P. Walter, “Molecular Biology of the Cell”, 5 th ed. (Garland Science, New York, 2007), 1017.
2) K. Kitamura, M. Tokunaga, A. H. Iwane and T. Yanagida, Nature, **397**, (1999) 129.
3) M. A. Geeves and K. C. Holmes, Annu. Rev. Biochem. **68**, (1999) 687.
4) K. Sugase, H. J. Dyson and P. E. Wright, Nature **447**, (2007) 1021.
5) C. Clementi, H. Nymeyer and J. N. Onuchic, J. Mol. Biol., **298**, (2000) 937.
6) N. Koga and S. Takada, J. Mol. Biol., **313**, (2001) 171.
7) N. Koga and S. Takada, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **103**, (2006) 5367.
8) C. Hyeon, G. H. Lorimer, D. Thirumalai, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **103**, (2006) 18939.
9) S. Miyazawa and R.L. Jernigan, J. Mol. Biol., **256**, (1996) 623.
10) N. Go, Annu. Rev. Biophys. Bioeng. **12**, (1983) 183.
11) J. N. Onuchic, Z. Luthey-Schulten, and P. G. Wolynes, Annu. Rev. Phys. Chem. **48**, (1997) 545.
12) G. A. Papoian, J. Ulander and P. G. Wolynes, J. Am. Chem. Soc. **125**, (2003) 9170.
13) W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **76**, (1982) 637.
14) H. C. Andersen, J. Comput. Phys., **52**, (1983) 24.
15) T. P. Terada, M. Sasai and T. Yomo, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **99**, (2002) 9202

リン酸エステル結合加水分解を発現したビスピコリルアミノ基含有シクロデキストリン誘導体

山　村　初　雄*　　岩　田　寿　文**

Cyclodextrin Modified with Bispicolylaminoglycine Moieties to Hydrolyze a Phosphodiester Bond

Hatsuo YAMAMURA* and Toshifumi IWATA**

Cyclodextrin derivatives modified with bis(picolyl)glycine were synthesized. Dinuclear Zn(II) complexes of the regiospecifically-dimodified cyclodextrin derivatives efficiently accelerated phosphodiester bond cleavage of a ribonucleotide model substrate.

1. はじめに

リン酸エステルは, RNA や DNA などの基本要素であり, また細胞内シグナル伝達に関与したリン酸化蛋白質の一部として生体内に存在する. このリン酸エステル結合はきわめて安定な結合であるが, これを分解するために生体中に存在するホスホジエステラーゼ[1]のような酵素は非常に優れた触媒活性を示す. それらの天然酵素はその触媒中心に二つ以上の金属イオンをもつものが多く, これらの金属の協同作用がリン酸エステル加水分解において重要な役割を果たしている. 遺伝子工学, 分子生物学研究, さらに医薬品分野への応用も期待できるため, 近年ではこの酵素を模倣したモデルの開発が多くなされている. 例えば, RNA モデル基質のリン酸ジエステル結合が単純な構造を持った亜鉛二核錯体によって加水分解されることが報告されている[2]. また安定なβ-シート構造を有する環状デカペプチドであるグラミシジン S (GS) 誘導体―亜鉛二核錯体において, リン酸ジエステル加水分解が促進された[3].

この例に実証されるように効率のよい加水分解のためには二個の亜鉛イオンの協同的な作用が不可欠であり, そのためには二つの亜鉛が適切な位置に配置されることが重要となる. そこでここでは, 二つの亜鉛の合理的な配置を実現するためのモデル研究について記す. 用いた化合物は, 環状糖質であるシクロデキストリンである. この分子は, 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. この分子はグルコース残基間の水素結合による安定化に由来する剛直な環状構造とそれに由来する分子内空洞を有する. β-シクロデキストリンの場合, 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 (図 1). そしてその内壁はグルコース残基のメチン (CH) 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して広く研究がなされている.

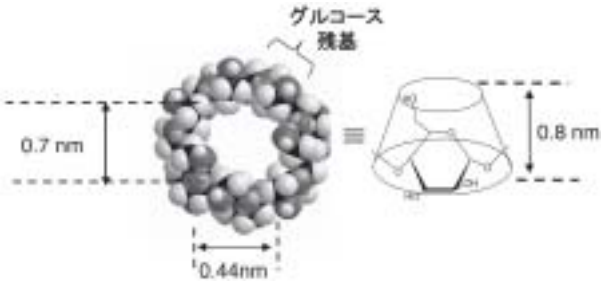


図 1. β-シクロデキストリンの構造

一方で, シクロデキストリン上にはグルコース由来の多数のヒドロキシ基が存在する. そしてそれらはグルコース残基内および残基間で規則正しく, 分子内配置されている. それゆえ, シクロデキストリン分子は, そのヒドロキシ基を利用することで官能基をナノ平面・空間に合理的に配置導入するための有用なテンプレートとなりうる.

ここでは, リン酸エステルを分解する亜鉛二核錯体に

2008 年 2 月 12 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋工業大学大学院工学研究科)
** 名古屋工業大学大学院工学研究科

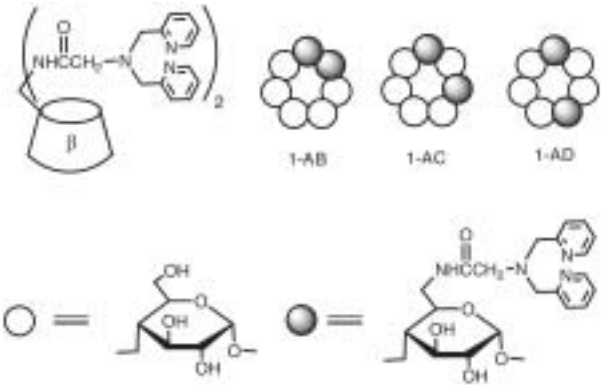


図 2. ビスピコリルアミノ基を有するシクロデキストリン誘導体の構造

ついての知見を得るために亜鉛を配位する性質を持つビスピコリルアミノ基をシクロデキストリン分子上に配置した (図 2). 7 個のグルコースからなるβ-シクロデキストリンについて, その 7 個の 6 位ヒドロキシ基のうち二つを他の官能基に置換した修飾体には, その官能基の導入される部位により 3 種の位置異性体 (AB, AC, AD) が存在する. それゆえに, 亜鉛配位基を位置特異的に導入したシクロデキストリン誘導体は, 二つの亜鉛を配位した時にそれらの距離が順に大きくなると推定できる. こうして配置された二つの亜鉛がどのような加水分解活性を発現するかを検討した.

2. シクロデキストリン誘導体の合成

β-シクロデキストリンの 7 個の 6 位ヒドロキシ基のうち, 二つが位置特異的にアミノ基に置換された化合物を原料として, これにビスピコリルアミノグリシンを縮合させて, ビスピコリルアミノ基をシクロデキストリン分子上に配置した (図 3). ジアミノ化シクロデキストリン AB, AC, AD のそれぞれとビスピコリルアミノグリシンをジメチルホルムアミド (DMF) に溶解させて, これに縮合剤 (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), 塩基にジイソプロピルエチルアミン (DIEA) を加えて反応した. カラムクロマトグラフィー (逆相カラムクロマトグラフィー, ゲル濾過クロマトグラフィー, 陽イオン交換クロマトグラフィー) にて精製す

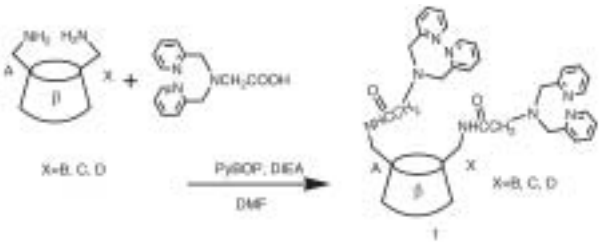


図 3. 目的化合物の合成

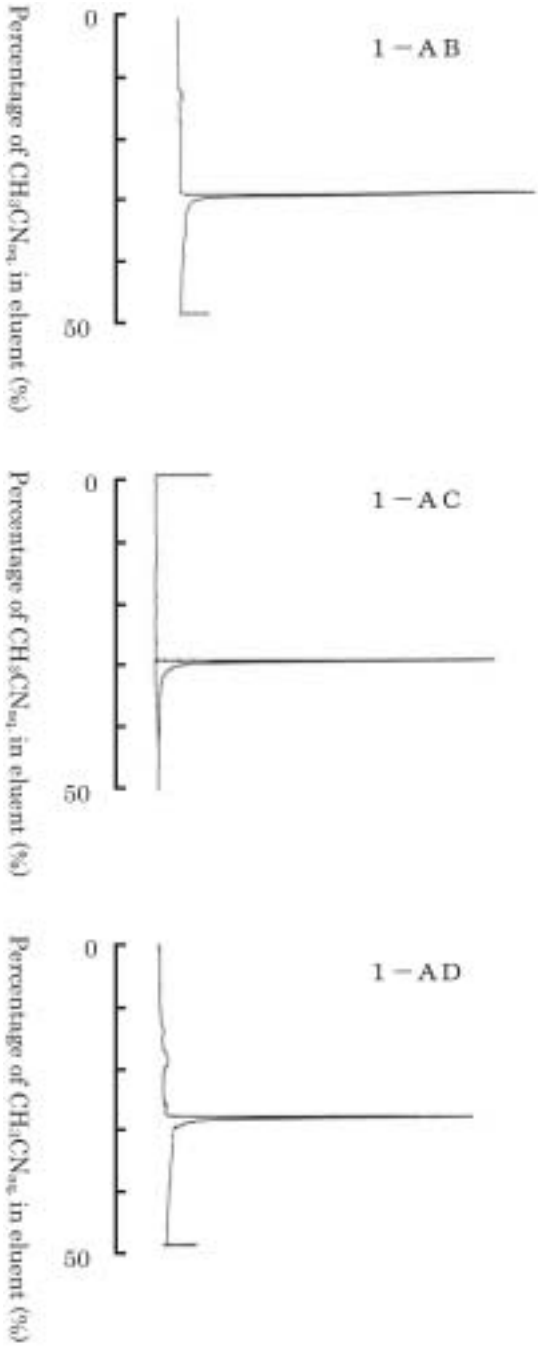


図 4. シクロデキストリン誘導体 1–AB, AC, AD の逆相 HPLC クロマトグラム

ることで, 目的物 1–AB, AC, AD をそれぞれ得た. それらは, いずれも逆相高速液体クロマトグラフィーにて単一のピークを示し, 高純度であることが確認できた (図 4). 各化合物の ^{1}H NMR スペクトル (図 5) には, ピコリル基のメチレンプロトン(δ3.77), ピリジン環のプロトン(δ7.25, 7.40, 7.73, 8.52), およびアミド結合プロトン(δ8.17) のシグナルがβ-シクロデキストリンのそれらとともに見られ, それらの積分比は二つのビスピコリルアミノグリシル基がβ-シクロデキストリン上に存在する構

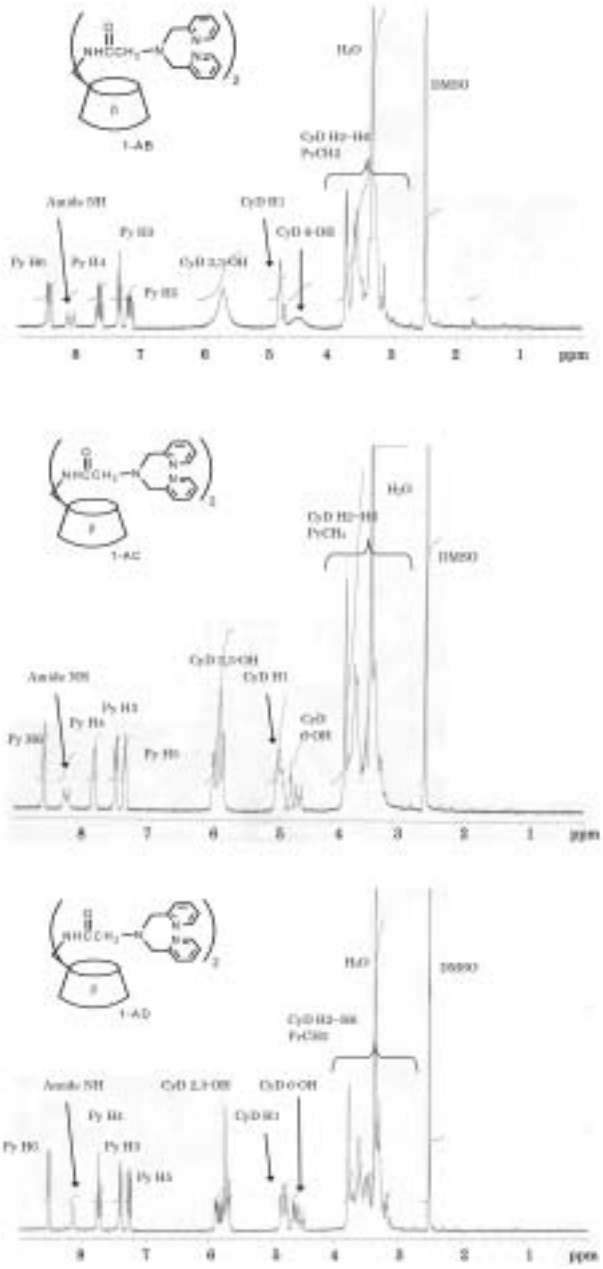


図 5. シクロデキストリン誘導体 1–AB, AC, AD の NMR スペクトル

造を示した. 質量分析 (エレクトロスプレーイオン化質量分析, ESI-MS) スペクトルでは, 異性体 1–AB は m/z 1612.5, AC, AD は m/z 1611.5 に分子イオンピークが現れた (図 6). スペクトルシミュレーションを行った結果, イオン化の過程で生じたと推定される二分子会合体が存在するときには 1612.6 がスペクトルに表示されることが分かった. さらに, 元素分析もまた, 上記の決定構造を支持した.

3. リン酸エステル加水分解活性

ビスピコリルアミノ基導入β-シクロデキストリン誘導体 1–AB, AC, AD の亜鉛二核錯体において, ビスピコリルアミノ基の導入位置とリン酸エステル加水分解活性との相関を調べるために RNA モデル基質であるヒドロキシプロピルニトロフェノラート (HPNP) を基質に用いた加水分解実験を行った. HPNP は, 分子内に存在するヒドロキシ基が触媒などにより活性化されることにより生じたアルコキシドイオンがリン原子を攻撃することにより加水分解される (図 7). ここでは, シクロデキストリ

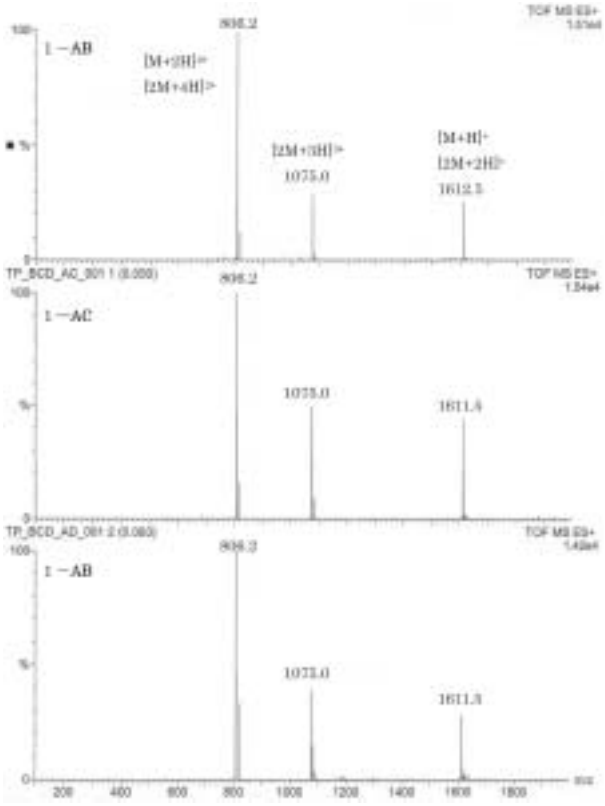


図 6. シクロデキストリン誘導体 1–AB, AC, AD の質量スペクトル

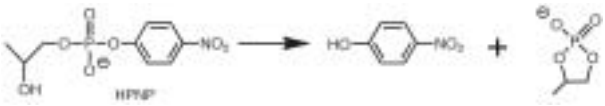


図 7. HPNP 分解

ン誘導体 1–AB, AC, AD と比較するために, ビスピコリルアミノ基を一つしか持たないβ-シクロデキストリン誘導体 2 およびシクロデキストリンを含まないビスピコリルグリシンを用いた.

HPNP 加水分解の評価においては, pH 7.0 での基質の分解により生じる p-ニトロフェノールの量の時間変化を 400 nm における吸光度 (At) の変化として観察した. ここで無限大時間経過後の吸光度すなわち全ての基質が分解された条件下の吸光度 (A_∞) は, 相当する濃度

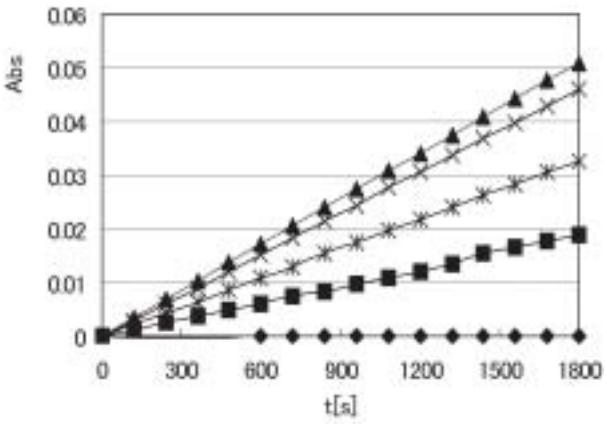


図 8. 1-AB, AC, AD 亜鉛二核錯体による HPNP 加水分解 (差吸光度変化 (400 nm))
[シクロデキストリン]=0.5×10^{-4}M, [Zn^{2+}]=1.0×10^{-3} M, 20 mM HEPES buffer (pH 7.0), 35℃,
◆ (緩衝液), ■ 亜鉛, ▲ 1-AB+亜鉛,
× 1-AC+亜鉛, ＊ 1-AD+亜鉛

表 1. 化合物 1-AB, AC, AD 亜鉛二核錯体による HPNP 加水分解の擬一次速度定数（k_{obs}）

	k_{obs}	k_{obs} / k_{un}
(緩衝液)	6.63(±0.49)×10^{-6} (= k_{un})	1
亜鉛	6.61(±0.21)×10^{-4}	99
亜鉛+1 −AB	1.48(±0.05)×10^{-3}	223
亜鉛+1 −AC	1.30(±0.05)×10^{-3}	196
亜鉛+1 −AD	9.01(±0.11)×10^{-4}	136

のp-ニトロフェノールの吸光度を採用した. 測定により得られた At, A_∞を (1) 式に代入して擬一次速度定数（k_{obs}）を求めて加水分解能を評価した. 35℃, 20 mM HEPES 緩衝液 (pH 7.0) 中での 1-AB, AC, AD 亜鉛二核錯体による HPNP 加水分解実験で得られた吸光度の時間変化を図 8 に示した. またこの観測結果より求めた擬一次速度定数（k_{obs}）を, その結果を表 1 に示す.

$$\ln(A_\infty - A_t) = -k_{obs}\cdot t + \ln(A_\infty - A_0) \qquad (1)$$

化合物 1 の 3 種の位置異性体の亜鉛二核錯体はすべて, 亜鉛イオンのみの条件に比べ, 大きな擬一次速度定数を示した. 三種の位置異性体 1-AB, AC, AD の亜鉛錯体の中で最も高い擬一次速度定数を示したのは AB 体であった. 錯体を形成した二つの亜鉛イオンが協同的に作用した結果であると考えられる. そして, AC 体, AD 体とビスピコリルグリシンによって置換されたグルコース残基が遠ざかるに従い, 擬一次速度定数が減少した. しかし, 最大の活性を示した 1-AB 系においても亜鉛イオンのみの擬一次速度定数の 2.3 倍ほどであり, 期待ほど大きな活性は示さなかった. これには二つの理由が考えられる. 第一に, 亜鉛イオンがビスピコリルアミノ基とさらにアミド結合の酸素原子に配位するとルイス酸性が低下してしまう[16]. これにより亜鉛イオンに水分子 (あるいはヒドロキシイオン) が配位しにくくなり, HPNP のヒドロキシ基が活性化されなかったため加水分解速度の低下を招くと推論した. 第二は, シクロデキストリン環の影響である. HPNP がシクロデキストリンに包接されることで, 亜鉛に配位したヒドロキシイオンの HPNP への攻撃が阻害されてしまうことである. そこで亜鉛 +1-AB 溶液にシクロデキストリン環に結合することが知られる 1-アダマンタノール[17]を当量添加した系において加水分解実験を行った. 先の推論が正しければ, アダマンチル基はβ-シクロデキストリンの疎水性空孔に強く包接されて, HPNP は空孔の外に存在して分解をうけることになる. 測定の結果, アダマンタノールを添加した系は未添加系よりも擬一次速度定数が約 1.3 倍増加した. これにより先の推論が正しいことを示唆された.

また, ビスピコリルアミノ基を一つしか持たないシクロデキストリン誘導体 2 とビスピコリルグリシンそれぞれの亜鉛単核錯体を用いて同様に HPNP 加水分解実験を行った結果を表 2 に示す. 化合物 2, ビスピコリルグリシン亜鉛単核錯体の擬一次速度定数はともに亜鉛イオンのみのそれよりも減少した. 金属単核錯体はリン酸エステル分解を促進する例は多いが[18], 今回用いた単核錯体ではいわば亜鉛イオンが錯形成により不活化されてしまった. このことは, 先に記した化合物 1 の二核錯体による活性は, 単核錯体二分子が集合して協同作用を示したものはないことを示唆している. さらに高い加水分解活性を示すには, 一分子内で近接した二つの亜鉛の協同作用が重要であることがあらためて示唆された.

表 2. 化合物 2 およびビスピコリルグリシンの亜鉛単核錯体による HPNP 加水分解の擬一次速度定数（k_{obs}）

	k_{obs}	k_{obs} / k_{un}
(緩衝液)	6.63(±0.49)×10^{-6} (= k_{un})	1
亜鉛	4.49(±0.06)×10^{-4}	68
亜鉛+2	2.82(±0.07)×10^{-4}	43
亜鉛+グリシン	1.30(±0.09)×10^{-4}	20
亜鉛+1 −AB	1.48(±0.05)×10^{-3}	223

別に, HPNP 加水分解における反応溶媒の影響を検討するために, 反応溶媒に 50%アセトニトリル/20 mM HEPES 緩衝液 (pH 7.0) を用いて HPNP 加水分解実験を行った (表 3). 総じて, 反応溶媒に 50%アセトニトリル水溶液を用いると, 水溶液での反応と比較して擬一次速度定数が約 10 倍増加した. 溶媒の極性低下のために基質と触媒が接近して反応性が向上したと考えた. そして 50%アセトニトリル水溶液中での加水分解実験においても AB 体二核錯体を用いたものが最も大きな擬一次

表 3. 溶媒効果

	k_{obs}	k_{obs} / k_{un}
（溶媒）	$2.43(\pm0.90)\times10^{-7}$ (= k_{un})	1
亜鉛＋1－AB	$1.58(\pm0.04)\times10^{-4}$	650
亜鉛＋1－AC	$1.17(\pm0.01)\times10^{-4}$	481
亜鉛＋1－AD	$3.67(\pm0.05)\times10^{-5}$	151

速度定数を示した. このようにテトラピコリルアミノ β-シクロデキストリン誘導体を用いた本研究により, 今後の酵素モデル設計についての有用な指針, すなわち, 一分子内で二つの亜鉛間距離を適切に近接させること, および亜鉛イオンのアミド結合の酸素原子への配位を防ぐことの重要性が明らかになった. 本研究の成果を基にしてさらに優れた加水分解触媒研究の進展を遂行する.

引 用 文 献

1) R. X. Xu, A. M. Hassel, D. Vanderwall, M. H. Lambert, *Sience,* **288**, (2000), 1822.
2) M. Yashiro, A. Ishilubo, M. Komiyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995), 1793.
3) K. Yamada, Y. Takahashi, H. Yamamura, S. Araki, K. Saito, M. Kawai, *J. Chem. Soc., Chem. Commn.*, (2000), 1315.
4) D. K. Rai, B. Landin, G. Alvelius, W. J. Griffiths, *Anal. Chem.*, **74**, (2002), 2097.
5) A. S. Weiskopf, P. Vouros, D. J. Havey, *Anal. Chem.*, **70**, (1998), 4441.
6) I. Tabushi, Y. Kuroda, K. Yokota, L. C. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, (1981), 711.
7) I. Tabushi, T. Nabeshima, K. Yamamura, K. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, (1987), 3705.
8) K. Fujita, A. Matsunaga, T. Imoto, *Tetrahedron Lett.*, **25**, (1984), 5533.
9) K. Fujita, T. Tahara, T. Koga, *Chem. Lett.* (1989), 821.
10) K. Fujita, A. Matsunaga, T. Imoto, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, (1984), 5740.
11) K. Fujita, H. Yamamura, A. Matsunaga, T. Imoto, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, (1986), 4509.
12) K. Fujita, H. Yamamura, T. Imoto, I. Tabushi, *Chem. Lett.* (1988), 543.
13) H. Yamamura, H. Tashiro, J. Kawasaki, K. Kawamura, M. Kawai, *Tetrahedron* **63**, (2007), 2064.
14) H. Yamamura, D. Iida, S. Araki, K. Kobayashi, R. Katakai, K. Kano, M. Kawai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans* **1** (1999), 3111.
15) H. Yamamura, H. Nagaoka, K. Saito, M. Kawai, Y. Butsugan, T. Nakajima, K. Fujita, *J. Org. Chem.* **53**, (1993), 2936.
16) T. Kobayashi, T. Okuno, T. Suzuki, N. Kunita, S. Ohba, Y. Nishida, *Polyhedron*, **17**, (1998), 1553.
17) M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **98**, (1998), 1875.
18) T. Koike, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, (1991), 8935.

ねじ谷底の応力分布に基づくボルト疲労強度の推定

萩 原 正 弥* 神 谷 洋 平**

Prediction of the Fatigue Strength of Bolts based on the Stress Distribution at the Thread Root

Masaya HAGIWARA* and Yohei KAMIYA**

The fatigue strength of a bolt is one of the most important data for bolted joint design. However, we cannot predict it with sufficient accuracy since the fatigue strength of bolt is affected by many factors such as specifications of the internally threaded fastener to be mated, pitch difference between internal and external threads, and the residual stress at the thread root which is induced by thread rolling process (and reduced by heat treating process) as well as the material property and the thread profile of the bolt to be evaluated. In the International Standard, only the testing method is specified including the statistical considerations.

This study aims to clarify the relationship between the fatigue strength and the local stress distribution at the first thread root. For this purpose, a method is proposed which can evaluate the local plastic deformation precisely in FEM analysis. Furthermore, the effect of the residual stress is considered by preloading of a bolt-nut assembly to certain level.

The analytical results show that the fatigue strength of bolts should be and could be evaluated from the local stress by using Ishibashi's hypothesis. However, there are some differences between experimental results and predicted ones due to some factors which are not taken into account in this study.

Key words: Bolt, Fatigue strength, Local Stress, Thread root, FEM analysis, Residual stress, Ishibashi's hypothesis.

1. は じ め に

ねじ締結体の強度設計に際し，ボルトの疲労強度は，最も重要かつ基本的なデータの一つであるが，その値は，ボルト固有の材料強度やねじ部の形状だけでなく，組合せられるめねじ部品の仕様，おねじとめねじのピッチ差，製造工程 (転造及び熱処理) の順序によって谷底に発生 (又は喪失) する残留応力などに大きな影響を受けるため，多くの研究者の努力 (2 節参照) にも拘わらず，きちんとした推定方法が確立できていないのが現状である．

このことの主な原因を整理すると，次のようになる:

① 疲労試験における試験片の条件管理の難しさ

② 材料の機械的性質を考慮した応力解析の難しさ

③ ねじ谷底の残留応力測定の難しさ

前報[1] で，著者らは，ボルトの製造工程を工夫することで，① の問題に対するアプローチを行い，仮説[2]を利用して，転造によってねじ谷底に最大 1600 N/mm^2 という非常に高いレベルの圧縮残留応力が発生し得るとの結果を推定したが，その検証には，② 及び ③ の問題の解決を待たねばならない．

そこで本報では，まず上述の ② の問題を解決するために，文献 3) で提案された新しい材料特性設定手法を利用し，局所的な接触面のすべりや塑性ひずみの発生を考慮した FEM 応力解析を行い，石橋の仮説[4] を利用して，疲労強度との関係づけを試みる．また ③ の問題については，現在の状況では大幅な測定精度の向上が見込めないことから，ボルト・ナット結合体に予荷重を作用させ，そこで発生する残留応力分布を利用して検討を行うこととした．

2008 年 2 月 21 日 受理

* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋工業大学大学院工学研究科)
** 名古屋工業大学大学院工学研究科

2. ねじの疲労強度に関する基礎研究の成果

2.1. 各影響因子が疲労強度に及ぼす影響

鋼製材料及びボルトの疲労強度については，古くから

大変多くの研究が行われているが，ここでは，疲労強度の推定に関連する従来の研究の一部について，その要点を表 1 としてまとめた．

これらの結果は，それぞれ，疲労強度の推定に関わる影響因子の解明という点で，大変有益な示唆を与えているが，1. で述べたように，試験及び測定におけるばらつきや，解析や仮説における結果の信頼性 (モデルの妥当性) の評価がきちんとなされていないことから，まだ疲労強度の定量化 (推定方法の確立) には至っていない．

2.2. 疲労限度線図における表現の意味

ここでは，以下の議論の準備のため，表 1 の仮説 4b 及び 5b を例に，疲労限度線図のもつ意味について考察する．

図 1 に，疲労限度線図 (Haigh 線図) を示す．一般に，疲労限度線図は，作用する負荷の状態に対する疲労強度の変化を表すもので，この場合，横軸に平均応力，縦軸に応力振幅が取られており，三角形の領域が通常のボルトの使用領域に対応している．図からすぐにわかるように，ボルトの疲労強度は，平滑材の疲労強度よりかなり低く表されているが，これは，ボルトに作用する公称応力を負荷と見なしているからである．

切欠き係数の本来の意味は「切欠きによる疲労強度の低下割合」であるから，何も矛盾はないが，仮説を立て，ボルトの疲労限度線を描くためには，表 1 の 2 に示した石橋の説を借り，局所的な応力の状態を考える必要がある．結晶粒に関係すると言われている ε_0 の値をどのように設定するかという問題は残されるものの，弾性域では β がほぼ一定になるとすれば，前述の議論は若干簡単となる．

しかし，ボルトは，ねじ谷底にきわめて大きな応力集中があり，さらに，締付けて使用されるため，一般に平均応力 σ_m はかなり高い．したがって，実際のボルトの設計において最終的に重要となるのは，図 1(a) の SP 又は (b) の S′P′ の領域，すなわち，局所的な塑性変形を考慮したときの挙動である．

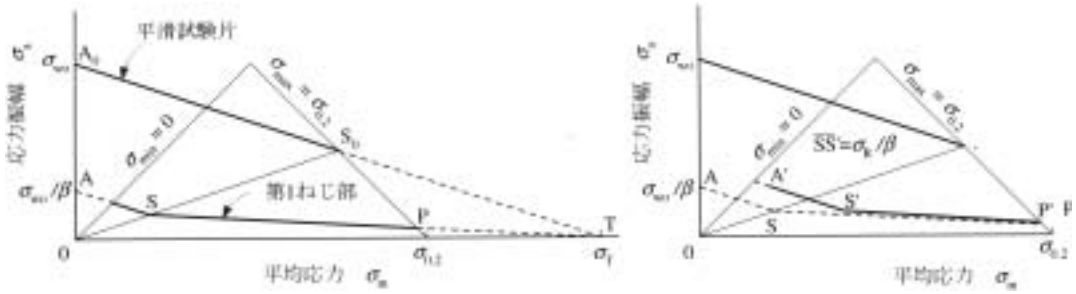
3. ボルト・ナット結合体の弾塑性解析

3.1. 材料特性値の設定方法

従来行われてきた疲労強度の評価[13]では，材料の局所的な降伏に対する配慮が十分に行えていなかったため，

表 1. 疲労強度の推定に関係する研究の概要 (一部)

No	影響因子	対象	研究者	研究の概要
1	平均応力 σ_m	平滑材	西原・櫻井[5]	平滑材の疲労限度線 (Haigh線図) が，回転曲げ疲労限度σ_{w1}との真破断応力σ_fと結んだ線で近似できることを示している．
2	切欠き係数 β	切欠き材	石橋[4]	切欠き係数βは，表面から数 10μm内部のε_0層の応力と公称応力の比と考えることができることを示している．
3	切欠き係数 β	ボルト	山本[6]	ボルトねじ部の切欠き係数を計算するための実験式を提案している．
4a	平均応力σ_m	ボルト	吉本[7]	弾完全塑性体を仮定し，ボルトの疲労限度線を示している．
4b			萩原・大橋・吉本[2]	塑性域における接線係数を考慮した疲労限度線 (4a) の修正を行っている．
5a	残留応力σ_R	ボルト	吉本[7]	ねじ谷底に圧縮残留応力がある場合の疲労限度線を示している．
5b			萩原・大橋・吉本[2]	同上
6	残留応力σ_R	ボルト	吉本・丸山・山田[8]	Heyn-Bauer 法 (層除去法) によるねじの残留応力測定を行い，測定結果をもとに，5a の方法によって疲労限度線を求めている．
7	残留応力σ_R	ボルト	萩原・中原・吉本[9]	X 線回折法によるねじ谷底の残留応力測定を行い，測定結果をもとに，5a の方法によって疲労限度線を求めている．
8	残留応力σ_R	環状丸溝	Kim・川井ら[10]	環状丸溝試験片において，角度変化から残留応力分布を測定する方法を提案し，転造条件と疲労強度の関係について調べている．
9	ピッチ差 ΔP	ボルト	丸山[11]	FEM と摺めっき法を利用して，ボルトのピッチを僅かに縮める修正によってねじ谷底の応力集中係数を 3 程度にまで低減できることを示している．
10	ピッチ差 ΔP	ボルト	萩原ら[12]	9 の研究結果をもとに，ピッチ修正によってナット頂面側のねじ谷底から疲労き裂を発生させ，それを超音波探傷法によって検出するための条件について検討している．
11	めねじの仕様	ボルト	萩原・稲垣・竹内[1]	ISO 3800 (JIS B 1081) で規定される 2 種類のめねじ部品を用いた場合，平均応力が低い条件では，疲労強度に 50%程度の差が生じることを示している．

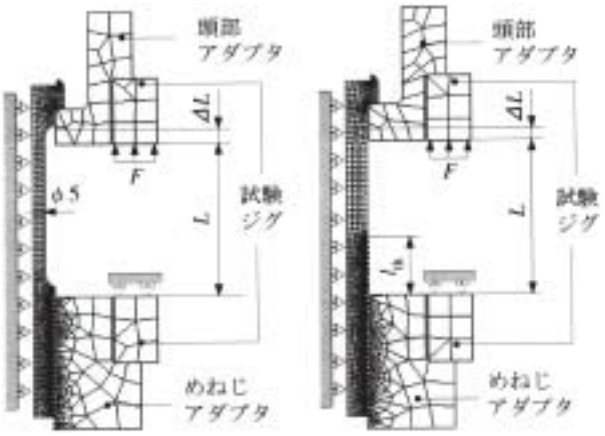


(a) 残留応力がない場合　　(b) 残留応力がある場合

図 1. 仮説 4b 及び 5b をもとに描いたボルトの疲労限度線図

ボルトの疲労限度線図の変化傾向まで議論することはできていなかった. しかし, その後, 文献 3) では, 弾塑性 FEM 解析において, 平滑試験片による荷重－伸び線図を厳密に表せるような材料特性値 (応力-ひずみ線図) を設定する方法が提案された. そこで, ここでは, 疲労強度に影響を及ぼす諸因子の影響を考慮し, ねじ谷底の局所的応力を求めるための基礎的事項について整理して示す.

図 2(a) に, その際の FEM モデル, 図 3 に設定された材料特性値を示す.



(a) 平滑試験片　　(b) ボルト試験片

図 2. 文献 3) の FEM モデル

図 4 は, このようにして得られた材料特性値を用いて, 図 2(b) のモデルによる引張試験のシミュレーションを実施した結果である. 対象としたのは, 前報[1]で製作し, 疲労試験を行った M 10×1.25, 強度区分 8.8 のボルトで, モデルの寸法は, 試験片の実測値 (図 5 参照) に基づいている. 図 4 から, 最大荷重点を超えるまで, ボルトの負荷特性を正確に再現できていることがわかる. ここでは, ねじの円筒部が局所的に降伏するような状況 (伸び 1 mm 付近の曲線の段差部) まで忠実に再現されており, これらの結果は, 最小断面が谷の径を直径とする軸対称体であっても, リードの影響によってねじ部の軸直角断面積が大きくなる実際のねじの静的負荷特性が考慮できるということを示している[14].

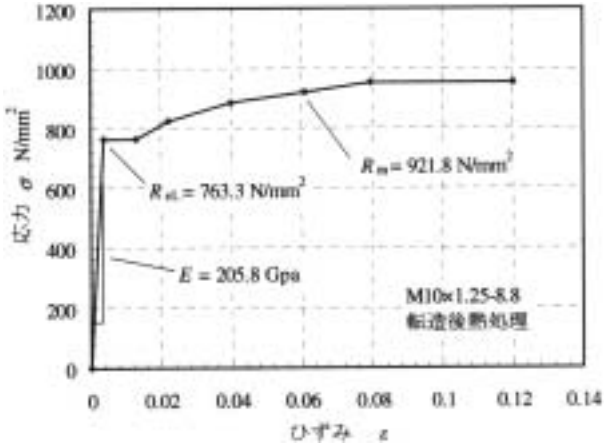


図 3. 文献 3) の方法で設定した応力—ひずみ線図

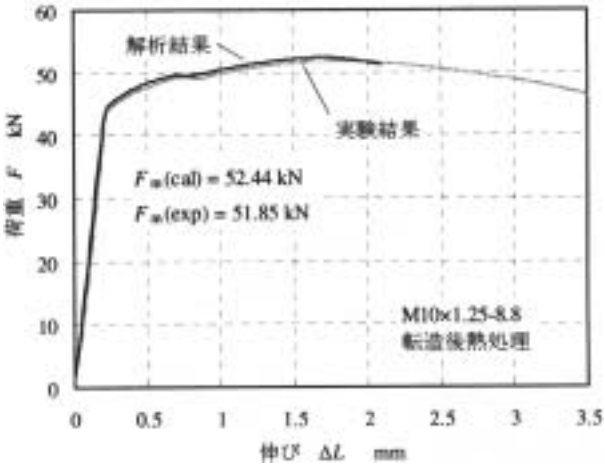
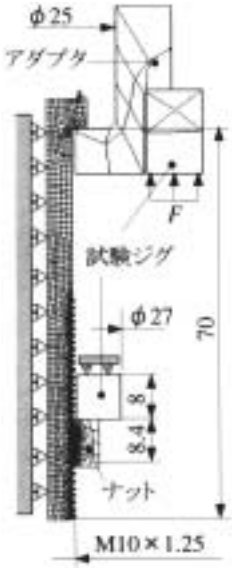


図 4. 図 2(b) のモデルによるシミュレーション結果

3.2. ボルトねじ谷底の応力分布

図 5 に, 本研究における解析モデル及び仕様の詳細を示す. モデルは, 図 2(b) のめねじアダプタを強度区分 10 のスタイル 1 ナットに置換えたもので, ナットの強度が比較的高いため, その材料特性の影響はほとんど現れない.

図 6 に荷重 F＝10 kN 及び F＝35 kN を作用させたときの応力分布を示す. F＝10 kN の場合, 塑性ひずみは



モデルの詳細

ボルト

外径 d	9.868 mm
有効径 d_2	9.069 mm
谷の径 d_3	8.340 mm
谷底丸み r	0.176 mm
ピッチ P	1.2483 mm

ナット

内径 D_1	8.780 mm
有効径 D_2	9.862 mm
ピッチ P	1.2504 mm

接触状態

摩擦係数 μ	0.2

図 5. 実験に対応させた FEM モデル

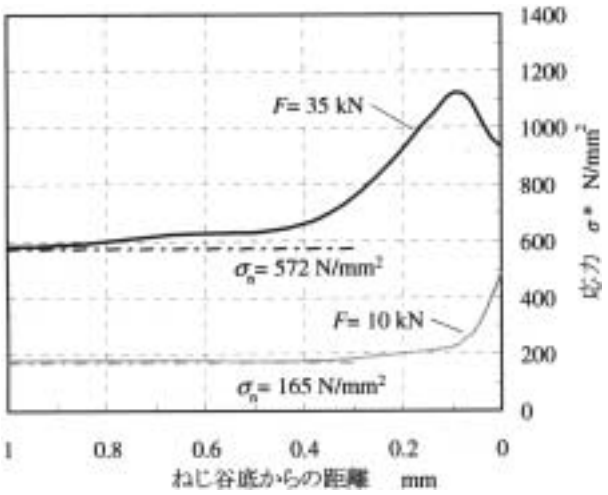


図 6. 解析によって求めた第 1 ねじ谷底の応力分布

生じず, 結果は弾性解析と異ならない. また, この場合には, ナットのピッチに対してボルトのピッチが 0.2%近く縮んでいるため, 応力の集中の程度は, ピッチ差がない場合の 70%程度にまで低下している. 一方, F=35 kN の場合, 図 4 からわかるように, ボルト全体はまだ弾性域にあるが, この段階でも局所的な降伏が起こっており, その結果, ねじ谷底表面の応力集中が緩和されている様子がわかる. いずれの場合にも, ねじの有効断面積 (規格値) を使って求めた公称応力 σ_n は, 断面の中心部に作用する平均的な応力の値とほぼ対応している. このことが事実とすれば, 疲労強度を考える場合でも, ねじの有効断面積による応力の推定が有効であることを示す一つの根拠となり得る.

図 7 は, 図 5 のモデルに予荷重 (F_p =35 kN) を負荷した後, 除荷したときの応力状態である. この結果から

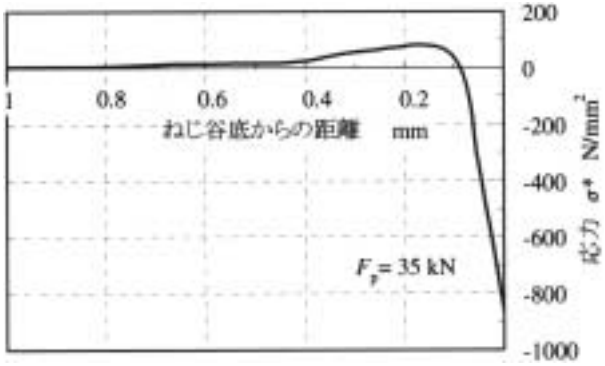


図 7. 予荷重を作用させたときの残留応力分布

わかるように, 巨視的には弾性域内の荷重であっても, ねじ谷底にはかなり大きな圧縮残留応力が発生することがわかる.

4. 局所的応力と疲労強度

4.1. ねじ谷底の局所的応力と公称応力の関係

図 1 の仮説では, ボルトの第 1 ねじ谷底が局所的に塑性域となった以降, 真破断応力に至る変化を図 8 のように仮定している. そこで, 前述の解析結果を用いて局所的応力と公称応力の関係を調べてみることにする.

図 9 に, ねじ谷底表面 (ε_0 = 0 μm) 及び (ε_0 = 30 μm) の層における局所的応力と, 公称応力 (荷重をねじの有効断面積で除した値) の関係を示す. この結果は, 全体としては, 図 8 のモデルとよく対応しているが, 仔細に観察すると, 次のような特徴が見られる:

(1) 局所的応力が材料の降伏強さより小さい範囲でも, (ε_0 = 30 μm) 層の応力と公称応力の関係は線形とはな

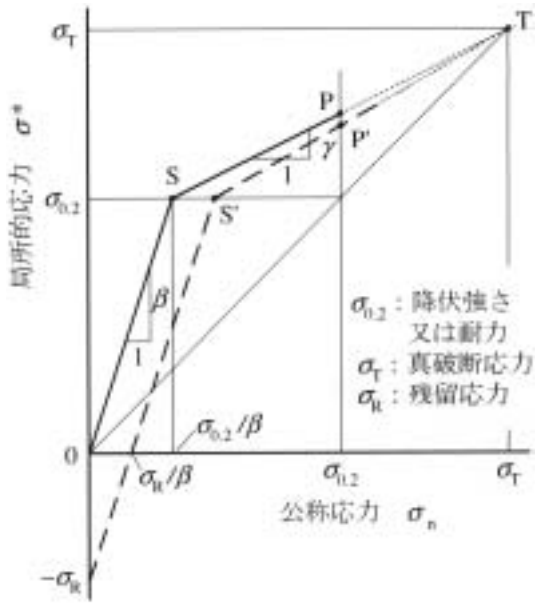


図 8. 局所的応力と公称応力のモデル

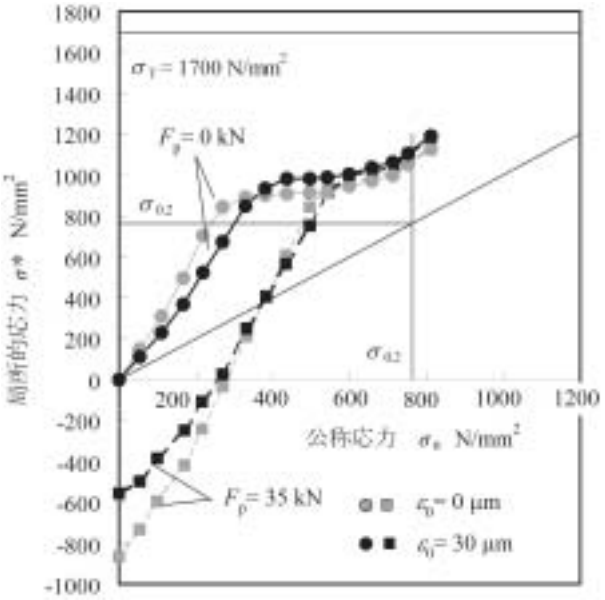


図 9. FEM による局所的応力と公称応力の関係

らない.

(2) 局所的応力が材料の降伏強さに達する付近で, 内部 ($\varepsilon_0 = 30$ μm) の応力の方が表面 ($\varepsilon_0 = 0$ μm) より大きくなる傾向 (図 6 参照) が見られ, その様子は残留応力の有無によって若干異なる.

(3) 公称応力が材料の降伏強さに近づくと, 局所的応力の増加割合が再び上昇する領域がある.

このうち, (1) 及び (3) は, 公称応力で表した疲労限度線図上で, ボルトの疲労限度が曲線的に変化する (図 8 の β 及び γ は一定とはならない) ことに対応しており, (2) は, 平均応力が高くなると, 動的な負荷を受ける場合の最小応力が最大応力の影響を受けて変化することを示唆している. したがって, これらの特徴を合わせて考えれば, ボルトの疲労特性を詳細に検討しようとする場合, 局所的な負荷変動に基づく評価が必要であるということができる.

また, (3) の現象は, 平均応力がボルトの実耐力に近い場合に, ボルトの疲労強度がかなり低下することを意味しており, このことは, 過去の実験結果の特徴[15]とよく対応している.

4.2. ねじ谷底の局所的応力と疲労強度の関係

図 10 は, 平均応力の条件を 3 段階に変化させた疲労試験で得られた疲労限度の負荷条件 (最大荷重及び最小荷重) をもとに, ($\varepsilon_0 = 30$ μm) 層の局所的応力の変動状態を求め, それらを疲労限度線図上にプロットして平滑試験片の疲労強度特性との比較したものである. 試験片は, 転造後熱処理されたもので, 残留応力の影響が最も顕著と思われる $R_s = 0.1$ の条件では, 図 7 と同じ予荷重 ($F_p = 35$ kN) を作用させた試験片についても疲労試験を行っている.

平滑材の疲労限度線は, 文献 16) 及び 17) を基に推定した両振り引張圧縮疲労試験データ (σ_{wo}) に基づき, 真破断応力の実測値 (=1700 N/mm²) を用いて西原・櫻井[5]の方法によって描いたものである. 局所的応力で表示したねじの疲労限度の応力状態と太い実線で示した平滑材の疲労限度線はかなり異なっているが, $F_p = 35$ kN の予荷重を与え, $R_s = 0.1$ の条件で試験を行った場合, 疲労限度における局所的な負荷は, 完全な圧縮の領域にあると推定される. 現時点では, σ_{wo} の値を含めて平滑材の疲労試験を実施しておらず, また, 圧縮荷重下での挙動には不明な点もあるため, 推定結果の差異についての定量的な評価はできないが, 解析に関して言えば, 実際のナット座面側の不完全山 (切初め部) の影響や, ねじ面での接触状態の詳細な考慮が今後の重要な課題となろう.

5. お わ り に

本研究では, ねじ谷底の応力分布と疲労強度の関係を明らかにする目的で, FEM 解析及び疲労試験を行い, 以下の結論が得られた:

(1) ねじ谷底表面には, 局所的に高い応力が生じるが,

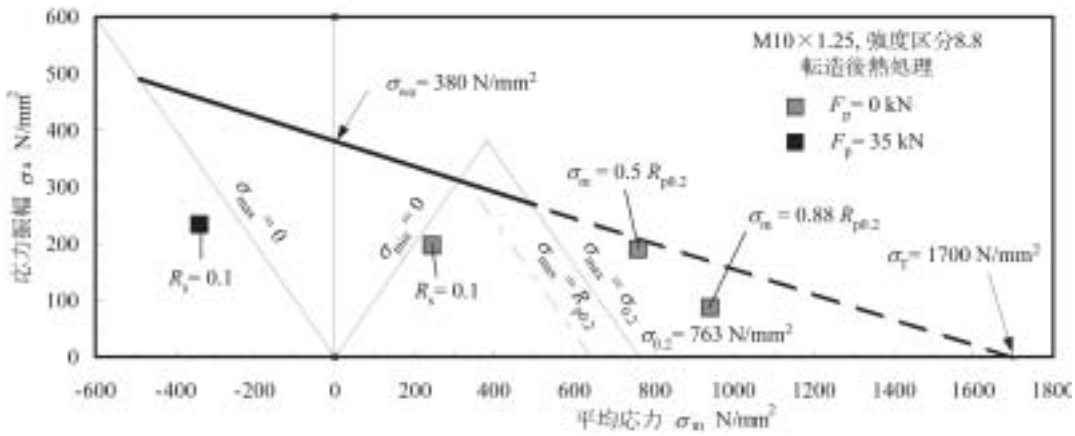


図 10. 局所的応力に基づくボルトの疲労強度と平滑材の疲労限度との比較

中心部付近に生じる平均的な応力は, 有効断面積の規格値を用いた公称応力とほとんど同程度の値となる.

(2) ねじ谷底の局所的応力と公称応力の関係は, 全体としては仮説において仮定したモデルと同様の傾向を示すが, 弾性域でもその関係は必ずしも線形とはならず, 詳細な配慮を行う場合には, 局所的な応力変動を考慮する必要がある.

(3) 予荷重によってねじ谷底に残留応力を与えた場合, 疲労限度の応力振幅は若干増加するが, その増加量は予想よりかなり小さく, 平滑材の疲労特性との比較においては, さらにいくつかの因子の影響を検討する必要があると考えられる.

謝辞　本研究は, 昨年度の研究[1]の継続として行われたものである. 試験片の製作, 実験, 解析結果のまとめなどにご協力いただいた河崎一紀君 (当時大学院生), 立見尚規君 (学部 4 年生) 及び古川朗洋氏 (青山製作所) にこの場を借りて謝意を表します.

引 用 文 献

1) 萩原正弥, 河崎一紀, 古川朗洋, 豊田研究報告, No. 60, (2007), 219–223.
2) M. Hagiwara, N. Ohashi, I. Yoshimoto, Proc. of 9 th Int' l. Conf. on Exp. Mech., **3**, (1990), 1255–1261.
3) 奥林敬未, 萩原正弥, 浜田政彦, 弘岡義男, 機械学会論文集 C 編, **72**-718, (2006), 1982–1986.
4) 石橋　正, 金属材料の疲労と破壊の防止 (増訂改版), 養賢堂, (1967).
5) 西原利夫, 櫻井忠一, 日本機械学会論文集, **5**-18, (1939), 93–97.
6) 山本　晃, ねじ締結の原理と設計, 養賢堂, (1995).
7) 吉本　勇, 精密機械, **49**, (1983), 801–803.
8) 吉本　勇, 丸山一男, 山田良一, 日本機械学会論文集 A 編, **50**-452, (1984), 717–721.
9) 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.
10) W. Kim, K. Kawai, *et. al.*, Journal of Material Processing Technology, **194**, (2007), 46–51.
11) 丸山一男, 日本機械学会論文集, **41**-384, (1975), 2292–2302.
12) 萩原正弥, 岩田尚史, 藤野陽輔, 吉本　勇, 日本機械学会論文集 C 編, **52**-481, (1986), 2497–2502.
13) 萩原正弥, 稲垣隆大, 竹内靖英, 日本機械学会 2002 年次大会講演論文, V, (2002), 67–68.
14) 萩原正弥, 古川朗洋, 日本ねじ研究協会誌, **38**-2, (2007), 37–42.
15) 萩原正弥, 大橋宣俊, 吉本　勇, 精密工学会誌, **52**-11, (1986), 1972–1978.
16) 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.
17) A. Buch, Fatigue Strength Calculation, Trans Tech Publications, (1988), 53, 94–96.

高速制御が可能な温度ディスプレイの開発

坂口正道* 横井悟**
荒田純平** 藤本英雄**

Development of High Speed Controllable Thermal Display

Masamichi SAKAGUCHI*, Satoru YOKOI**,
Jumpei ARATA** and Hideo FUJIMOTO**

The purpose of this study is application to the human interface of thermal sense. In order to transmit a functional information effectively using temperature, it is important to develop the fast-response thermal display. In this study, the high-speed controllable thermal display was developed using thin heater and peltier element. This paper shows the experimental results of temperature control characteristics of the devices such as thin heater device, peltier element device, and combined device.

1. はじめに

人間は視覚, 聴覚, 嗅覚, 味覚, 触覚 (皮膚感覚) といった多くの感覚を持っている. このうち, 視覚及び聴覚を対象としたディスプレイの開発が進んでいるが, 近年力覚や触覚を対象としたディスプレイの開発も盛んに行われている. これに対し, 温覚や冷覚といった温度感覚は私たち人間にとって非常に身近な感覚の一つであるものの, ディスプレイやインタフェースとしての利用例は, あまり多くない. 温度感覚を用いた研究としては, 温度に着目した材質感に関する研究[1)~3)]や, VR のための温度フィードバックモデルに関する研究[4)5)], 温度感覚を用いた芸術作品の制作[6)]などが行われている. しかし, 熱を情報伝達手段の媒体としてとらえ温度が変化する感覚を情報伝達手法に利用しようとする研究は少ない[7)~10)].

その原因の一つとして, 温度の制御性の悪さが挙げられる. 光や音などの信号, あるいは電気的な信号は短時間で高速に変化させることができるのに対し, 温度変化には熱の移動が伴うため, 温度のみを高速に変化させることは難しい. 加熱された物体を接触させたり, 暖かいお湯や空気を利用したりすることにより短時間で温度を変化させることは可能であるが, 物体や物質の移動を伴う手段はディスプレイの構造が複雑になりやすく実用的ではない.

また人間の温度知覚特性は, 順応温度, 温度差, 変化速度, 刺激時間, 刺激面積など様々な影響を受ける[11)]. 情報伝達手段のインタフェースとして利用することを考えると, 順応温度や温度差, 刺激面積は大きく変化させることは難しい, 指先などの小面積を対象とし, より明確に温度変化を知覚させるためには, 応答性がよく高速に温度制御が可能なディスプレイを開発する必要がある.

そこで本研究では, 応答の高速な温度センサと応答が高速な箔ヒータ, 冷却のためのペルチェ素子を組み合わせることで, 接触感覚を伴うことなく温度変化のみを提示可能で, 指先が接触した状態でも高速な温度制御が可能な温度ディスプレイを開発した.

本論文では, 2 章において温度制御システムの概要を述べる. 3 章では, ペルチェ素子及び箔ヒータの温度制御特性を検証する. 4 章では, 箔ヒータとペルチェ素子を組み合わせた温度ディスプレイの開発と制御方式の検討を行い, 高速な温度制御を実現する. 5 章では, 温度提示面積の影響を検証し, 開発した温度ディスプレイを用いることで被験者に温度変化情報を提示できることを示し, 6 章において本研究の成果をまとめる.

2. 温度制御システム

本研究で開発した温度制御システムの概要を図 1 に示す. 本システムは, 制御用コンピュータ, デジタル入出力ボード (DIO ボード), ドライバ回路, 温度制御デバイス(箔ヒータ及びペルチェ素子), 温度センサ, 増幅アンプ, AD 変換ボードで構成される.

温度センサは, 理化工業製の K 型熱電対 ST-55 を用いた. この熱電対は線径が 76 μm と大変細いため応答

2008 年 3 月 18 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋工業大学大学院工学研究科)
** 名古屋工業大学大学院工学研究科

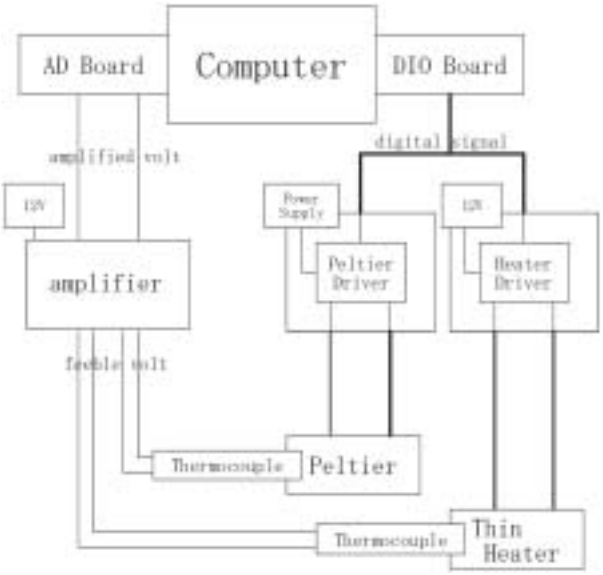


図 1. 温度制御システム

が非常に高速である. 熱電対で発生する微小な熱起電力は増幅アンプ AD 595 を用いて増幅し AD 変換ボードに入力する. 箔ヒータには, 共和電業製のひずみゲージ KFG-10-120-C 1 を用いた. 抵抗値は 120 Ω, グリッド部の寸法は 10×3 mm で, 厚さが 13 μm と薄く熱容量が小さいため, 電圧を印加すると高速に温度が上昇し, 電圧を遮断すると素早く温度が低下する. 印加電圧は DC 12 V とした. ひずみゲージとは本来部材の微小変形を計測し力やトルクを測定するための素子であるが, 本研究では発熱抵抗体として利用した. ペルチェ素子は, フジタカ製の FPH 1-3106 M を用いた. 寸法は 15×15 mm, 厚さ 3.3 mm, 最大吸熱量 13 W である. 温度センサを箔ヒータの上面や, ペルチェ素子の上面または下面に設置し温度を計測した. 箔ヒータ及びペルチェ素子の制御は, 温度センサからのフィードバック情報に基づく ON-OFF 制御を行った. 制御コンピュータから温度制御デバイスの駆動信号が DIO ボードを介して出力されると, 箔ヒータやペルチェ素子に電圧が印加され, 加熱や冷却が行われる. 温度制御の制御周期は 1 kHz で行った.

3. ペルチェ素子及び箔ヒータの温度制御特性

3.1. ペルチェ素子を用いた温度制御

ペルチェ素子とは, 2 種類の半導体を組み合わせて構成される電子部品で, 電圧を印加し電流が流れると 2 種類の半導体の間で熱の移動が起こり, 片面の温度が上昇し反対面の温度が低下する. ヒートポンプの様な働きをするため, 冷蔵庫や CPU クーラーなど温度制御に利用されている. そこでペルチェ素子を用いた温度制御実験をおこない, その特性を検証した.

本実験で用いたペルチェ素子を用いた温度ディスプレイの構造を図 2 に示す. ペルチェ素子は, 放熱用両面テープを用いてアルミ製のヒートシンクに固定されている. ペルチェ素子の上面及び下面には温度センサとして熱電対を設置し温度を計測した. ペルチェ素子の上面に指先を押し当てて実験を行った. 押しつけ力は約 4 N とした.

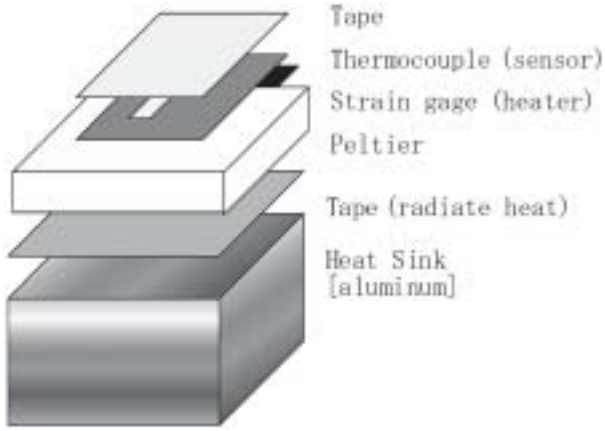


図 2. ペルチェ素子ディスプレイ

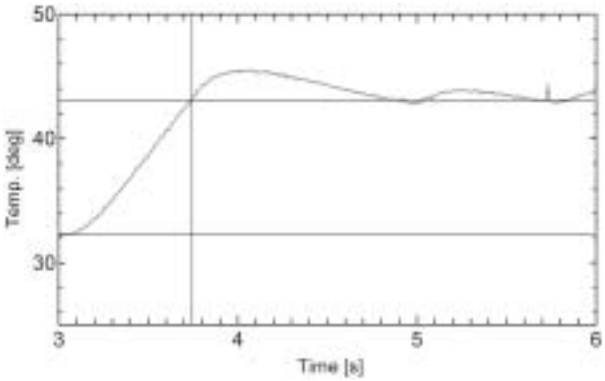


図 3. ペルチェ素子加熱実験

加熱実験の結果を図 3 に示す. まずペルチェ素子に指を押し当てて何も制御していない初期状態でのペルチェ素子を指先の境界温度は 32.3℃ であった. 次に時刻 3 秒から 6 秒までの間において目標温度を 43℃ としてペルチェ素子の上面が加熱するよう印加電圧の ON-OFF 制御を行った. 時刻 3.73 秒, つまり電圧を印加し始めて 0.73 秒後に目標温度に到達したが, その後 2℃ 以上のオーバーシュートが発生した.

次に冷却実験の結果を図 4 に示す. 図 3 に示した加熱実験と連続して, 時刻 6 秒から 9 秒の間において目標温度を 30℃ としてペルチェ素子の上面が冷却されるよう印加電圧の ON-OFF 制御を行った. 冷却実験開始から 1.41 秒で初期温度である 32.3℃ に達し, 1.92 秒で目標温度の 30℃ を達成し温度を維持している.

本実験から, ペルチェ素子を用いることで温度ディスプレイの温度制御が可能であることを確認した. ただし, ペルチェ素子の熱容量が必ずしも小さくないため, 印加

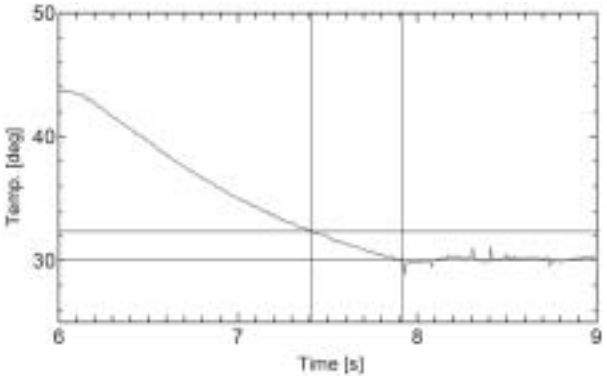


図 4. ペルチェ素子冷却実験

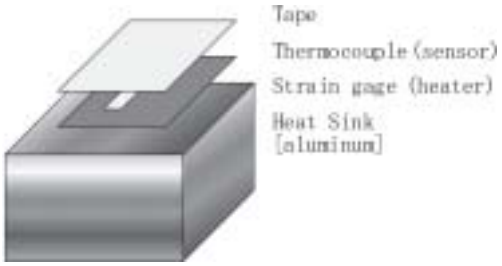


図 5. 箔ヒータディスプレイ構造 (3–1)

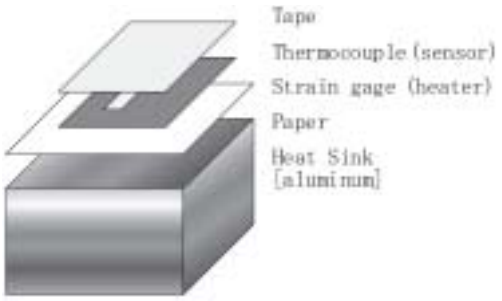


図 6. 箔ヒータディスプレイ構造 (3–2)

電圧の ON-OFF 制御では加熱実験においてオーバーシュートを生じることがわかった. 他の制御則を用いることでオーバーシュートをなくすことは可能であるが, 半導体ユニットを上下からセラミックスの絶縁体で挟み込んだ構造をした同じようなペルチェ素子を用いる限り, 熱容量の関係から劇的に応答速度を改善することは難しい.

3.2. 箔ヒータを用いた温度制御

より応答の高速な温度制御を実現するためには, 熱容量の小さな温度制御デバイスを用いることが望ましい. そこで, 加熱用のヒータとして薄い箔状の抵抗体を使用する. 本研究では, 箔ヒータとしてひずみゲージを利用した. 箔ヒータを用いた温度ディスプレイの構造を図 5 に示す. アルミ製のヒートシンクの上に 1 枚の箔ヒータを貼り付け, その上に温度センサとして熱電対を設置しテープで固定した. このデバイスを構造 (3-1) と呼ぶ. また, 構造 (3-1) に対し, ヒートシンクと箔ヒータの間に厚さ 0.08 mm の上質紙を 1 枚挿入した温度ディスプレイを図 6 に示す. このデバイスを構造 (3-2) と呼ぶ.

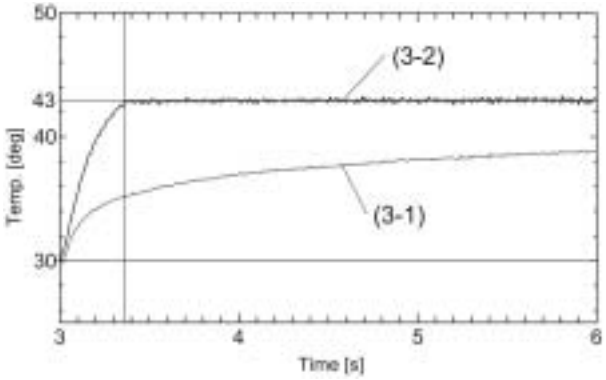


図 7. 箔ヒータ加熱実験

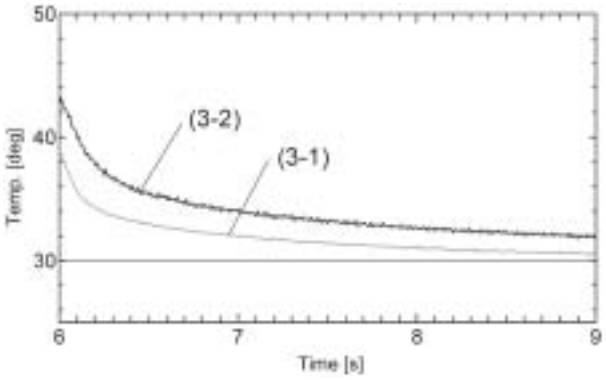


図 8. 箔ヒータ冷却実験

構造 (3-1) または構造 (3-2) のデバイスの上に約 4N の力で人差し指を押し当て温度制御実験を行った. そのときの実験結果を図 7 及び図 8 に示す. 本実験では, 制御を始める前の初期状態の温度は 30.0℃ であった.

図 7 に示す加熱実験では, 時刻 3 秒から 6 秒の間に目標温度を 43℃ として箔ヒータへの印加電圧の ON-OFF 制御を行った. 構造 (3-1) を用いた場合, 制御開始から 3 秒経過した時刻 6 秒の時点でも温度は 39℃ 弱と目標温度に達していない. これは, 箔ヒータで発生した熱の多くがヒートシンクから放熱されているためである. これに対し, 構造 (3-2) を用いた場合は, 実験開始後 0.36 秒で目標温度に到達し, その後も大きなオーバーシュートなど生じることなく目標温度を維持している.

図 7 に示す加熱実験に引き続き行った冷却実験の結果を図 8 に示す. 箔ヒータには強制的に冷却する機能がないため, 冷却実験では箔ヒータへの印加電圧を遮断して温度を計測した. 構造 (3-1) 及び構造 (3-2) のいずれにおいても, 自然に冷却されているだけなので, 初期状態の温度に近づくにつれて冷却速度が遅くなっている. 構造 (3-2) の結果において, 43℃ から初期状態の 30℃ までの 90% (41.3℃) に達するまでに約 4 秒, 30℃ に達するまでに約 9 秒を必要とした.

箔ヒータは非常に薄く熱容量が小さいため, 温度制御

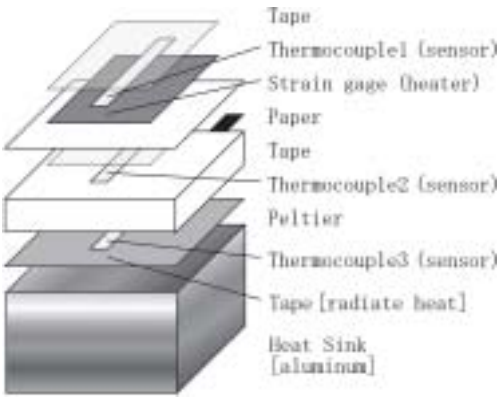


図 9. 箔ヒータ・ペルチェ素子複合型ディスプレイ

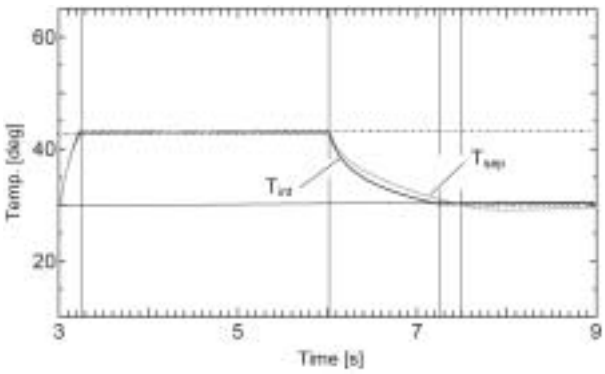


図 10. 複合型ディスプレイ温度制御実験

の応答性はきわめて高速である. しかしながら, 熱容量が小さいため周囲の環境の影響も受けやすい. 本実験の結果から, 構造 (3-2) の温度ディスプレイ を用いて指を接触させた状態において, 0.36 秒で 13 度の温度を上昇させることに成功した. しかしながら, 箔ヒータを用いただけでは冷却特性が悪いほか, 初期状態より低い温度の提示は難しい.

4. 箔ヒータ・ペルチェ素子複合デバイスの開発

4.1. 箔ヒータ・ペルチェ素子複合デバイスの構造

箔ヒータの高速加熱特性及びペルチェ素子の冷却機能を組み合わせ, 箔ヒータ・ペルチェ素子複合デバイスを開発した. 開発した温度ディスプレイの構造を図 9 に示す. アルミ製ヒートシンクに放熱用両面テープを用いてペルチェ素子を固定し, ペルチェ素子の上に厚さ 0.08 mm の上質紙を 1 枚挟んで箔ヒータを設置した. また, 熱電対は, ペルチェ素子の下面と上面及び箔ヒータの上部の 3 カ所に設置した. この複合型温度ディスプレイでは, 箔ヒータで加熱し温度を上昇させ, ペルチェ素子で冷却し温度を低下させる.

4.2. 複合デバイスの温度制御

複合型デバイスでは, 加熱と冷却を別のデバイスを用いて行うが, 本研究ではその制御方式として, 統合型制御方式と分離型制御方式の二種類について検討を行った. なお, 制御方式を説明する前に, 複合型温度ディスプレイの指と接触する面の温度を T, 目標温度を T_{ref} と呼ぶ.

統合型制御方式とは, 目標温度の高低にかかわらず常に同じ制御方式を用いる. 温度ディスプレイの指と接触する温度提示面の温度 T を計測し目標温度 T_{ref} との比較を行い, T が T_{ref} より低いときには箔ヒータを駆動し加熱, T が T_{ref} より高いときにはペルチェ素子を駆動し冷却する.

分離型制御方式は, 温度提示面を加熱したい場合 (加熱期) と冷却したい場合 (冷却期) で別の制御方式を用いる. 加熱期では, T が T_{ref} より低いときには箔ヒータを駆動し加熱するが, T が T_{ref} を超えてもペルチェ素子は駆動しない. また, 冷却期では, T が T_{ref} より低いときにペルチェ素子を駆動し冷却を行うが, T が T_{ref} より低くなっても箔ヒータは駆動しない.

複合型デバイスを用いて温度制御を行った結果を図 10 に示す. T_{int} は統合型制御方式の温度変化を, T_{sep} は分離型制御方式の温度変化を示す. これまでの実験と同様に温度ディスプレイの上に人差し指をのせて実験を行った. 押しつけ力は約 4 N で, 制御前の初期状態での温度 T は 30.1℃ であった. 時刻 3 秒において T_{ref} を 43℃ に設定し制御を開始した. また時刻 6 秒で T_{ref} を初期温度と同じ 30.1℃ に設定した. 分離制御方式では, 時刻 3 秒から 6 秒までが加熱期, 時刻 6 秒から 9 秒までが冷却期である. 加熱時に目標温度に到達するまでの時間は, 統合制御方式の場合 0.23 秒, 分離制御方式の場合 0.24 秒であった. また冷却時に目標温度まで到達する時間は, 統合制御方式の場合 1.26 秒, 分離制御方式の場合 1.50 秒であった. 多少の差はあるものの, 統合型制御方式と分離型制御方式において温度制御特性に大きな差は見られなかった.

一方, 図 10 と同じ制御を行った場合における複合型デバイスのペルチェ素子上面及び下面の温度を図 11 に示す. 図中の T1 はペルチェ素子上面の温度, T2 はペルチェ素子下面の温度を示し, 添え字 int は統合型制御方式, 添え字 sep は分離型制御方式を表す.

分離型制御方式の場合, 時刻 3 秒から 6 秒までは加熱期であり, 箔ヒータのみが駆動されるため, ペルチェ素子の上面及び下面の温度 $T1_{sep}$ 及び $T2_{sep}$ はほとんど変化していない. 時刻 6 秒から 9 秒までは冷却期であるためペルチェ素子が駆動され, 目標温度が達成されるまで $T1_{sep}$ は低下し, $T2_{sep}$ は上昇している. このとき, $T2_{sep}$ の最大値は 38.9℃ であった. これに対し, 統合型制御方式では, 時刻 3 秒から 6 秒の加熱期においても目標温度からわずかに行き過ぎた時もペルチェ素子が駆動されるため, $T1_{int}$ 及び $T2_{sep}$ は時刻 3 秒からすぐに変化

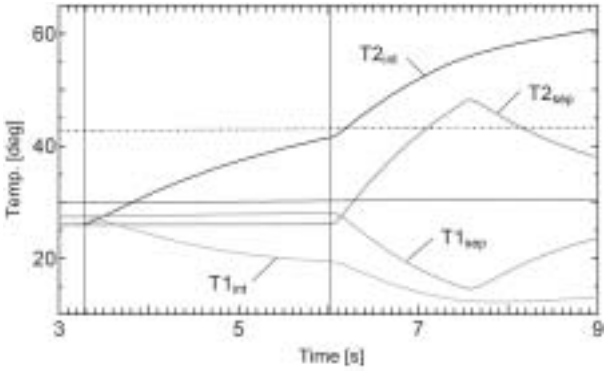


図 11. 複合型ディスプレイ・ペルチェ素子上下面温度

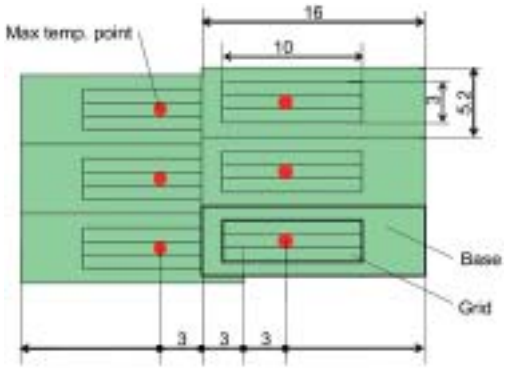


図 12. 改良複合型ディスプレイの箔ヒータ配置

し始めている. そして時刻 6 秒において冷却期に入るとさらにペルチェ素子が駆動され, 本実験における $T2_{int}$ の最大値は 60.5℃ に達した.

本実験の結果から, どのような目標温度に対しても同じ制御方式で対応できるという点では統合制御方式が優れているといえる. しかし, 長時間あるいは繰り返し温度の提示を行うと, ペルチェ素子底面の温度がさらに高温となる恐れがあるため, このような場合は分離型制御方式が適している.

以上の結果から, 開発した箔ヒータ・ペルチェ素子複合型温度ディスプレイを用いることで, ディスプレイに指を接触させた状態において, 10℃ 以上の温度差を 0.5 秒以内に上昇させ, 10℃ 以上の温度差を 1.5 秒で低下させることに成功した. しかしながら, 指を接触させた状態で実験を行っているものの, 温度が変化した感覚の認識率はあまり高くなかった.

5. 温度変化知覚実験

5.1. 箔ヒータの配置と温度分布

4.1. 節で開発した複合型温度ディスプレイでは, 加熱用の箔ヒータとしてひずみゲージを 1 枚使用していた. 本研究で使用したひずみゲージは, グリッド部の寸法が 10×3 mm である. 人間の温度知覚特性は提示面積にも大きく影響を受けるが, 1 枚のひずみゲージは人間の指先に対し決して大きな面積とはいえない. また, もっと大きなひずみゲージも存在するが, 大きなひずみゲージを用いてもグリッド部が均一に同じ温度になるわけではない. このため, より確実に温度が変化させた感覚を提示するためには, 使用するひずみゲージの枚数を増加させて温度提示面積を増加させる必要がある.

そこで図 12 に示すように箔ヒータを 6 枚使用した改良複合型温度ディスプレイを開発した. 熱電対もまた箔ゲージごとに設置し, 加熱時の温度制御は箔ゲージごとに行った. ただし, 箔ヒータの下に設置されている冷却用のペルチェ素子は 4.1. 節と同じ物を 1 枚使用した. 改良複合型温度ディスプレイの写真を図 13 に示す.

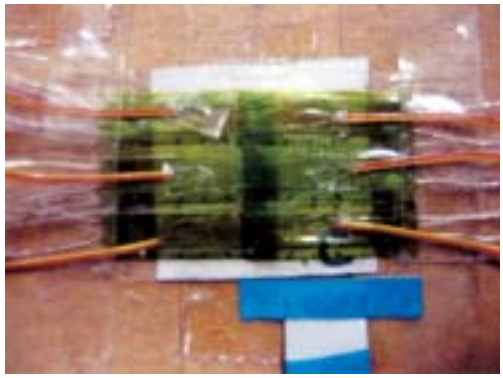


図 13. 改良複合型ディスプレイ写真

開発した改良複合型温度ディスプレイを用いて, 箔ヒータを 1 枚, 3 枚, 及び 6 枚加熱した場合の温度提示面積を計測した. この計測では, 温度ディスプレイの上には指をおいていないため, 指をおいた場合と全く同じ状態ではない. NEC 三栄製のサーモトレーサ TH6200H を用いて温度提示部の温度を計測した結果を図 14 に示す. この結果から, 40℃ 以上に加熱された面積を求めたところ, 1 枚加熱した場合は 6.1 mm^2, 3 枚加熱した場合は 13.5 mm^2, 6 枚加熱した場合は 29.7 mm^2 であった. 厳密にヒータの枚数に比例しているわけではないが, ヒータの枚数が増加することで温度提示面積も増加していることが確認できる. また, ヒータの枚数を増加させた場合における温度制御特性も計測したが, 提示面積が増加しても応答速度への影響はなかった.

5.2. 温度変化知覚実験

改良複合型温度ディスプレイを用いて温度変化を知覚させる実験を行った. 被験者の利き手の人差し指を温度ディスプレイの上に載せ, 反対の手には押しボタンスイッチを持たせた. 実験開始後 3 秒間は温度制御は行わず, 時刻 3 秒から 8 秒までの間では目標温度を 43℃ に設定し分離型制御方式を用いた温度制御を行った. 被験者には, 指先の温度が変化 (上昇) したことを知覚したら押しボタンスイッチを押すように指示し, 温度提示面の温度

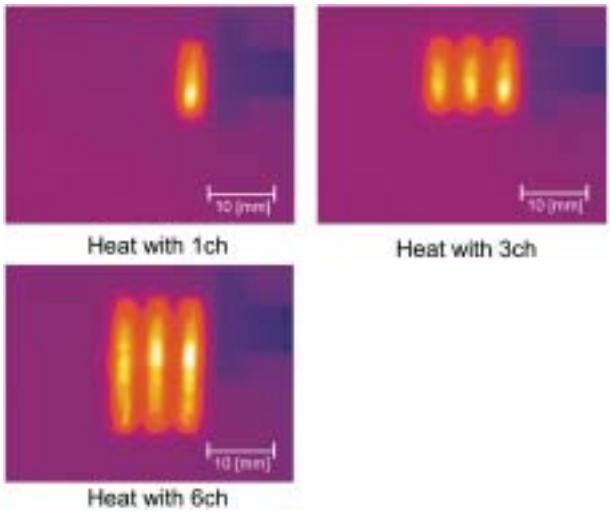


図 14. 改良複合型ディスプレイの提示面温度分布

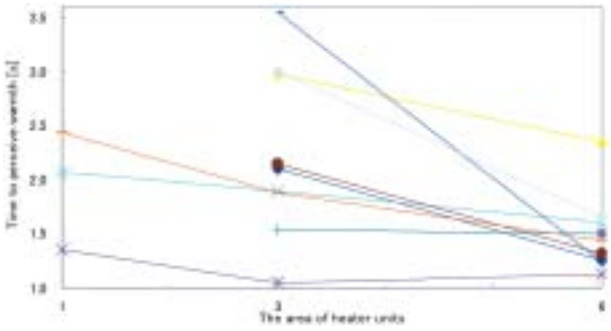


図 15. 温度提示面積と温度変化知覚

変化と併せてボタンが押された時刻も記録した. 押しつけ力は約 4N とし, 大きく異なった場合は再実験とした. 22 歳から 25 歳までの男子学生 10 名に対し実験を行った. 各被験者には, 加熱するヒータの枚数が 1 枚の場合, 3 枚の場合, そして 6 枚の場合の 3 通りの実験を行った. ただし, 被験者には目標温度や温度制御が始まるタイミング, 加熱するヒータの枚数等の情報は一切知らせなかった. 本実験では, 指先での温度変化以外に実験の様子が分かるような情報はないため, 目隠しやヘッドホン等は用いなかった.

実験結果を図 15 に示す. 図 15 の横軸は加熱したヒータの枚数を表し, 縦軸は温度制御を開始してから押しボタンが押されるまでの時間を示している. 図中の同じマークが同じ被験者による実験結果を表し, 同じ被験者のデータを折れ線で結んで示している. ヒータを 1 枚しか加熱しなかった場合, 10 人中 3 人しか温度変化に気づかなかった. これに対し, 3 枚のヒータを加熱した場合は 9 名, 6 枚のヒータを加熱した場合は 10 名すべてが温度変化を知覚することができた. また, 加熱したヒータの枚数が 3 枚の場合と 6 枚の場合を比較すると, ほとんどの被験者において温度変化を知覚するまでの時間が短くなっている.

以上の結果から, 温度提示面積を増加させることで, 高速な温度制御を実現すると共に被験者に対し温度変化の情報を提示できることが確認できた. なお, 本研究で開発した温度ディスプレイでは, 初期温度 (30℃ 程度) から目標温度 (43℃) には 0.3 秒程度で到達しているが, 図 15 の結果を見ると, 最も速く温度変化を知覚した場合でも押しボタンが押されるまでの時間は 1 秒以上かかっている. これは, 本実験において温度提示部の温度が上昇してから押しボタンが押されるまでの時間に, 熱が皮膚表面から熱受容器まで達する時間, 受容器が発火してから脳に信号が伝達される時間, 脳で温度変化を認識しボタンを押すよう指令が出るまでの時間, 脳で指令が出てから指が動きボタンを押すまでの時間等が含まれるためである. 温度変化速度と温度知覚との関係は, 本研究で開発した高速制御が可能な温度ディスプレイを用いてさらなる実験が必要となる.

6. お わ り に

本研究では, 高速制御が可能な温度ディスプレイの開発を行い, 温度制御実験及び温度変化知覚実験を実施し, その有効性を検証した.

まず, 応答が高速な温度センサと温度制御デバイスを組み合わせることで, 1kHz でデバイスの ON-OFF 制御を行う温度制御システムを構築した. 次にペルチェ素子を用いた場合の温度制御特性を検証すると共に, 熱容量の小さな箔ヒータとしてひずみゲージを用いた温度ディスプレイの温度制御特性を検証した. 次に, 箔ヒータとペルチェ素子を組み合わせた複合型温度ディスプレイを開発し, その制御方式について検討した. また, 温度変化の知覚に対する温度提示面積の影響について検証し, 改良複合型温度ディスプレイを用いることで, 高速温度制御による温度変化を提示できることを示した.

我々は, 日常生活において手や指に接触している物体の温度が高速に変化することを体験することはほとんどないが, 本研究で開発した温度ディスプレイを用いることで, ディスプレイと接触している人体の一部の温度を高速に変化させることができ, それを知覚させることが可能となる. これにより, ヒューマンインタフェースのマルチモーダル化に貢献できる.

参 考 文 献

1) 井野, 泉, 高橋, 伊福部, 物体接触時の皮膚温度変化に着目した材質感触覚ディスプレイ方式の提案, 計測自動制御学会論文集, Vol. **30**, No. 3, (1994) pp. 345–351.
2) A. Yamamoto, H. Yamamoto, B. Cros, H. Hashimoto, and T. Higuchi, Thermal Tactile

Presentation Based on Prediction of Contact Temperature, J. Robotics and Mechatronics, Vol. **18**, No. 3, (2006) pp. 226–234.
3) H. Ho and L. A. Jones, Infrared Thermal Measurement System for Evaluating Model-Based Thermal Displays, Proc. World Haptics **2007**, (2007) pp. 157–162.
4) M. Benali-Lhoudja, M. Hafez, J.M. Alexandre, J. Benachour, A. Kheddar, Thermal feedback model for virtual reality, Int. Symp. on Micromechatronics and Human Science, (2003) pp. 153–158.
5) W. M. Bergmann Tiest, An Experimentally Verified Model of the Perceived ‘Coldness' of Objects, Proc. World Haptics **2007**, (2007) pp. 61–65.
6) K. Kushiyama, M. Inose, R. Yokomatsu, K. Fujita, T. Kitazawa, M. Tamura, and S. Sasada, Thermoesthesia, Proc. ACM SIGGRAPH DVD (2006).
7) 西城, 瀧澤, 坂口, 島地, 橋元, 温度を用いたヒューマンインターフェイスの開発に関する基礎研究, 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会 '03 講演論文集, (2003) 2P2–2F–E2.
8) 中西, 伊福部, 井野, 温冷刺激を利用した質感情報の提示方法とその触覚インターフェースへの応用, 日本バーチャルリアリティ学会第 11 回大会論文集, (2006) pp. 9–10.
9) 坂口, 横井, 荒田, 藤本, 熱インターフェースによる情報提示に関する研究, 日本バーチャルリアリティ学会第 11 回大会論文集, (2006) pp. 15–16.
10) 村井, 横井, 坂口, 荒田, 藤本, 熱を利用したディスプレイの開発に関する基礎研究, ヒューマンインタフェース学会研究報告集, Vol. **8**, No. 5, (2006) pp. 59–64.
11) 大山, 今井, 和気, 温度感覚, 新編 感覚・知覚心理学ハンドブック (誠信書房), (1994) pp. 1249–1261.

ミリ波の周波数帯を用いた電波イメージングに関する研究

榊　原　久　二　男*

Development of Passive Millimeter-wave Imaging Module

Kunio SAKAKIBARA

Simple configuration and broadband characteristic are required for RF module in passive millimeter-wave imaging. We have already proposed a layer structured imaging RF module for low loss, low profile, and easy manufacturing. This module composed of lens antenna and detector module which is placed at focus of the lens. Detector module is composed of horn antenna, detector circuit, and microstrip-to-waveguide transition. Waveguide fed horn antenna and planar detector circuit are connected by microstrip-to-waveguide transition. Since only one printed substrate with schottky barrier diode is required and is located between the two metal plates, detector module results in layer structure. In the future, a transition, which developed by us and has quite wide operation frequency bandwidth, can realize connecting structure which operates over broad frequency bandwidth. The measured and designed results of components for RF module to carry out the basic examination of millimeter-wave passive imaging are reported in this paper.

1. 序　　論

ミリ波には，炎，衣服，霧などを透過する性質がある[1]．ミリ波のイメージングは火災現場での被災者の発見，衣服下の武器の検出などへの応用が考えられている．パッシブ方式イメージングでは，対象物からの輻射のみを受信するため，S/N ではアクティブ方式に劣るが，アクティブ方式では難しい対象物全体の形状の認識ができるという利点がある．しかし，対象物からの輻射は微弱なため，広い周波数から電力を集められるよう，イメージングシステムには低ノイズ，高感度，広帯域な特性が求められる[2]．

我々は，高感度，広帯域特性が期待でき，尚且つ製作が容易な層構造パッシブ方式イメージング用モジュールを提案している[3]．その構造を図 1 に示す．モジュールは，レンズアンテナと，その焦点付近に配列された検波器モジュールからなる．検波器モジュールは，ホーンアンテナ，マイクロストリップ線路-導波管 (MS-WG) 変換器，検波回路で構成される．モジュールの設計においてレンズアンテナの開口面全体にホーンアンテナの電波を効率良く照射する必要があるので，ホーンアンテナのビーム幅を調べた．また，レンズアンテナの特性を，指向性，そして利得とアンテナ効率の周波数特性によって評価した．

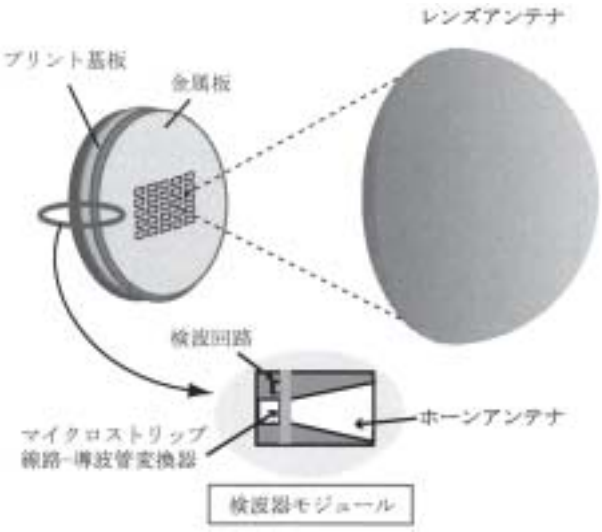


図 1. ミリ波イメージングモジュールの構造

検波回路では，直流出力電圧の検出に用いる出力ポートが回路に影響しないようにローパスフィルタを設計した．また，ダイオードと高周波信号線のインピーダンスを整合させるため，パラメータ抽出したダイオードのイ

2008 年 2 月 4 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋工業大学大学院工学研究科)

ンピーダンスをもとに整合回路を設計した. そして総合特性として検波回路を試作し, 反射, 感度特性を測定した.

MS-WG 変換器は, モジュールを, 簡易な層構造とするため, マイクロストリップ線路と導波管が互いに垂直に接続されている構造を用いている. 導波管内部に挿入する線路上の電流と TE_{10} モードの磁界分布との間で効率の良いモード変換を得るために, 誘電体基板上方に約 1/4 管内波長の長さのバックショート導波管を設けた. 設計周波数を試作した検波回路の反射特性が最小となる周波数として設計した. 本報告では, 各コンポーネントの設計, 試作品の測定の結果を示す.

2. ミリ波イメージングモジュールの構造

我々はこれまでに, 平面型の層構造ミリ波イメージング用モジュールを提案している. 図 1 にそのモジュールの構造を示す. 対象物からの輻射をレンズアンテナで受信し, MS-WG 変換器を通じて検波回路に伝送して直流出力電圧を検出する. 検波器モジュールは, 検波回路がプリントされた基板を 2 枚の金属板で挟む層構造となっている. 図 2 にその構造を示す. 一層目は, 金属板に角錐

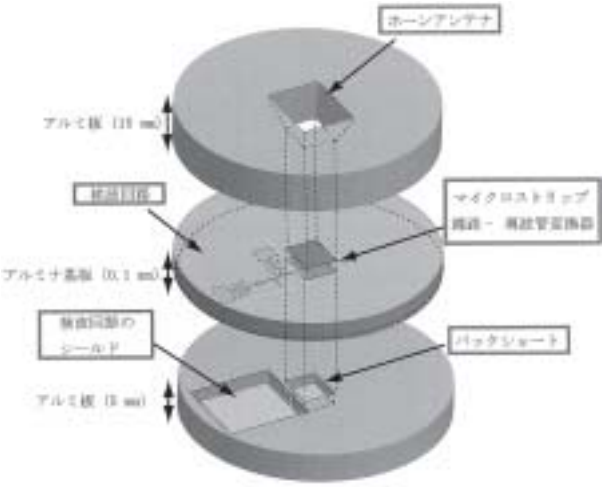


図 2. 検波器モジュールの構造

状の穴を開けることで構成されるホーンアンテナを配置したアルミ板である. この厚みは次章で示すようにホーンアンテナのホーン長 15 mm となる. 二層目は, MS-WG 変換器と検波回路を構成した厚み 0.1 mm のアルミナ基板である. MS-WG 変換器は, 一層目のホーンアンテナの給電構造である導波管と, 裏面にプリントされたマイクロストリップ線路系の検波回路を接続する. 三層目は, MS-WG 変換器のバックショートと検波回路のシールドを構成したアルミ板である. この厚みは, 検波回路のシールドの厚みを考慮して 5 mm 程度となる. よって, 検波器モジュール全体の厚みは 20 mm 程度と, 薄型で構成できる.

本研究では, 対象物の像を撮る実験的基礎検討を行うためのモジュールを開発する. 撮像実験に要求される各コンポーネントの特性の目標値として, レンズアンテナの利得を 43 dBi 以上, 検波回路の感度を 1000 V/W 以上と設定した. 撮像の実験で感度が不足する場合には低雑音増幅器 (LNA) を用いる. 本研究では一般的に用いられている MS-WG 変換器を用いたが, 将来的には本研究室で開発した広帯域な MS-WG 変換器[4]を用いることで感度の向上を目指す.

3. レンズアンテナ

レンズアンテナの設計では, 利得 43 dBi が得られる口径を決める必要がある. レンズアンテナの口径を以下の式より求めた.

$$G = 4\pi A_e/\lambda^2 \tag{1}$$

ここで G は指向性利得, A_e はレンズアンテナの実効開口面積, λ は自由空間波長であり, 設計周波数は 76.5 GHz である. この式よりレンズの口径 D は 200 mm と求まる. 焦点距離 f は $F_\sharp$ =(焦点距離 f)/(レンズ口径 D) が 1 程度となるようにした[5]. レンズアンテナのレンズ面設計は, レンズ面に屈折の法則を用い, 平行に入射した全ての電波が焦点一点において同位相で集まるようにレンズ面を設計した. 設計には図 3 のような座標系を用

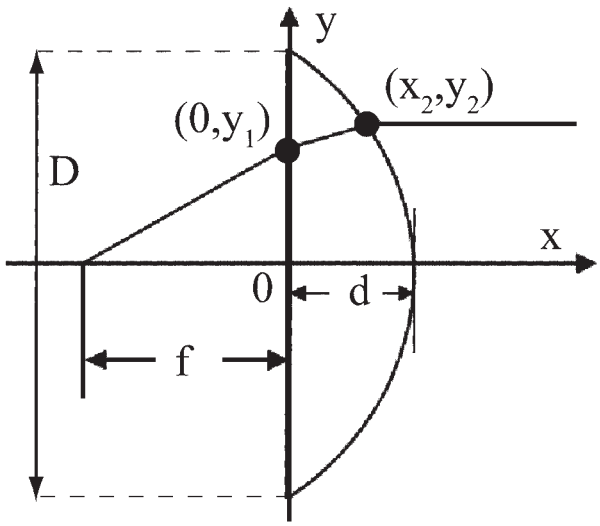


図 3. レンズ面設計

いた. 以下の 2 式をレンズ面の座標である x_2, y_2 について解き, レンズ面を得た.

$$\frac{y_1}{\sqrt{f^2+y_1^2}} = n\frac{y_2-y_1}{\sqrt{(y_2-y_1)^2+x^2}} \tag{2}$$

$$f+nd = \sqrt{f^2+y_1^2}+n\sqrt{x_2^2+(y_2-y_1)^2}+(d-x_2) \tag{3}$$

式 (2) は屈折の法則を適用して立式し, 式 (3) は焦点で同位相とするため, レンズの中心から入射した電波と中心以外から入射した電波の電気長を等しくするように立式した. なおレンズアンテナの材料にはポリエチレンを用い, その屈折率 n は 1.516 である. レンズアンテナ最厚部の厚さ d は 60 mm である.

レンズアンテナは, ホーンアンテナで給電する. ホーンアンテナには, 円形レンズに効率良く電波を当て利得を高くするために E, H 面のビーム幅がレンズアンテナの電波収束角に一致した円形指向性が望まれる. 今回は E, H 面の−10 dB ビーム幅をレンズアンテナの収束角 26 度に一致させるように開口面の大きさを最適化した. 角錐ホーンアンテナの放射電磁界の式[6]をもとに設計した. 最適化の結果, ホーンアンテナの開口面の大きさを 9.4 mm×6.6 mm, ホーンアンテナを作製する金属板の厚みに相当するホーン長を 15 mm とした. ホーン長は E, H 面の−10 dB ビーム幅の周波数特性が一致する最小の長さとした.

設計したホーンアンテナを E 面, H 面とも 14.3 mm 間隔で 5 素子ずつ配列した. 中央の素子の指向性の測定結果を解析結果とともに図 4 に示す. E 面において, 隣

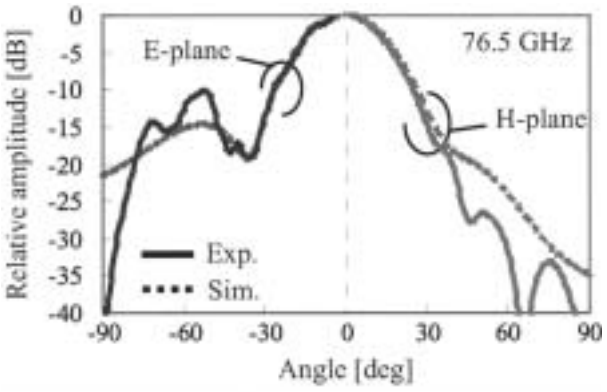


図 4. ホーンアンテナの指向性

接素子の影響でサイドローブが上昇したが, E, H 面でビーム幅がほぼ一致し, 円形指向性が得られた. −10 dB ビーム幅の周波数特性を図 5 に示す. 高周波帯ではビーム幅は一致しているが, 隣接素子の影響によって低周波数帯では E, H 面の差が大きくなっている. 以上のように設計したレンズアンテナを図 6 に示す近傍界測定により特性を評価した. 近傍界データを離散フーリエ変換することにより指向性が得られる. 図 7 には測定したレンズアンテナの E 面指向性を示す. ブロードサイド方向の −3 dB ビーム幅が理論値の 1.0 度に対して 1.6 度という結果が得られた. また設計したホーンアンテナによる測定結果と標準ホーンアンテナによる測定結果を比較することで利得を求めた. 図 8 には測定したレンズアンテ

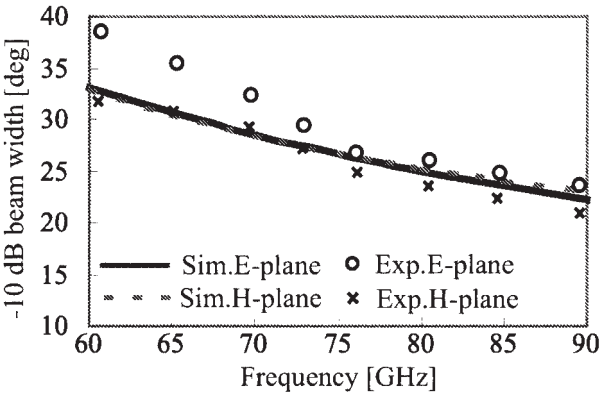


図 5. 10 dB ビーム幅の周波数特性



図 6. レンズアンテナの測定の様子

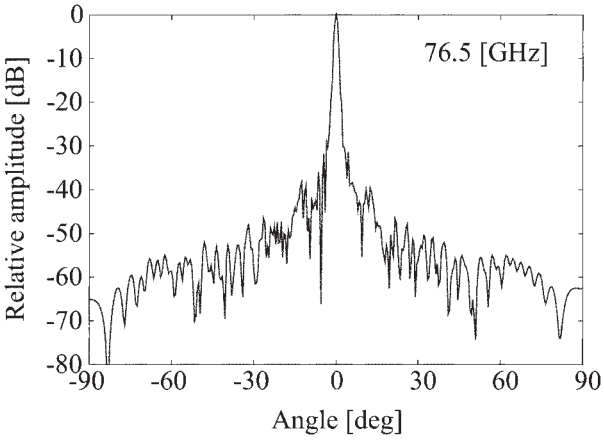


図 7. レンズアンテナの E 面指向性

ナの利得とアンテナ効率の周波数特性を示す. 60〜90 GHz で利得 40 dBi 以上, 80 GHz 以外ではアンテナ効率 70%以上が得られた. 80 GHz での利得, アンテナ効率の低下は, 別のレンズアンテナを用いても 80 GHz で低下することから, ホーンアンテナの周波数特性による

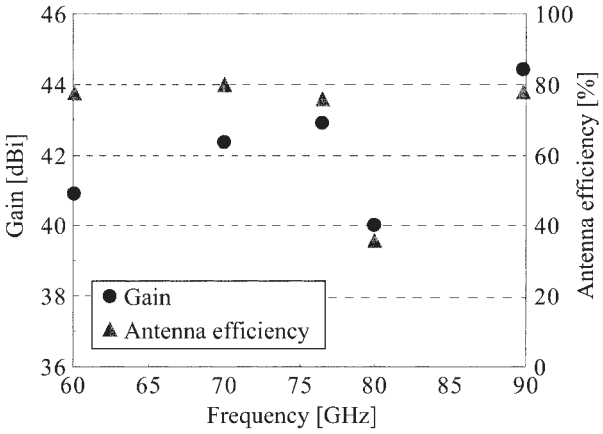


図 8. レンズアンテナの利得とアンテナ効率

ものだと考えられるが, 今後, 検討が必要である.

4. 検 波 回 路

アルミナ基板上に構成された検波回路を設計した結果について示す. 図 9, 10 に検波回路の形状とブロック図を示した. 検波回路は, 高周波 (RF) 信号をダイオードによって整流し, 直流 (DC) 電圧を取り出す機能を有する. 検波回路は, アルミナ基板 (比誘電率: 10) を用い, ショットキーバリアダイオード, 2 つのローパスフィルタ (以下 LPF), DC 電圧出力ポート, 整合回路で構成した. ショットキーバリアダイオードは RF 信号線の終端付近に設ける. 終端は短絡終端とし, 電流が最大となる短絡位置から 1/2 管内波長の位置にダイオードを設けた. 本来は周波数特性をもたないよう短絡位置にダイオードを設けるのが望ましいが, ダイオードとビームリードの大きさを考慮し, 1/2 管内波長の位置に設けた.

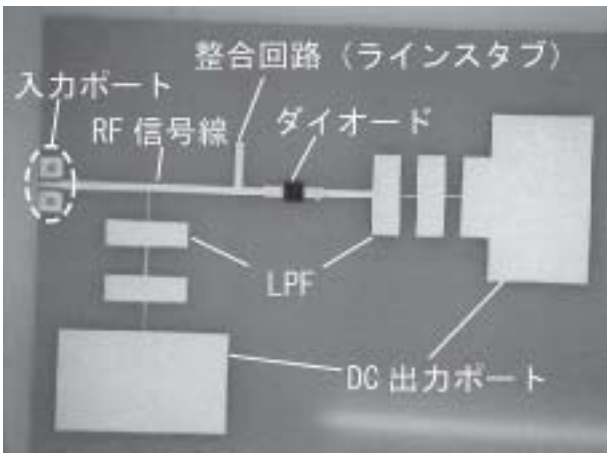


図 9. 検波回路の写真

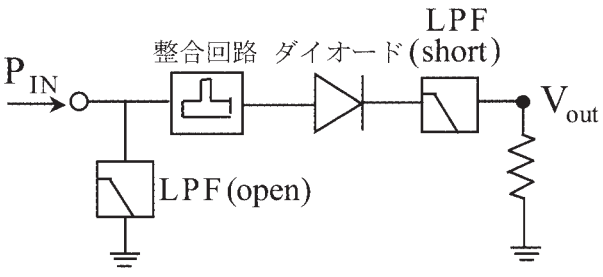


図 10. 検波回路のブロック図

次に, DC 出力電圧を検出するにはダイオードの両端に DC 出力用の端子を設ける必要がある. その端子が高周波特性に影響を与えないよう, 端子と接続部の間に LPF を用いる. ダイオードの後段には, ショートと等価な LPF を用いた. ダイオードの入力ポート側には, RF 信号線と並列に DC 出力端子を接続し, DC 出力端子へ高周波信号が流れないよう, 入力インピーダンスが高い, オープンの LPF を用いた. マイクロストリップ線路を用いた LPF は, 太い線路と細い線路を組み合わせることで構成できる[7]. LPF は電磁界シミュレーションを用いて, 入力インピーダンスがショート, およびオープンとなるように, 各段のマイクロストリップ線路の太さ, 長さを最適化した.

ダイオードには, Avago Technology 社の HSCH 9161 ショットキーバリアダイオードを用いた. これはバイアスを印加しなくても動作する, ゼロバイアスと呼ばれるタイプのダイオードであるので, 検波回路にバイアス回路を設ける必要がない. ダイオードは, ビームリードで RF 信号線に接続している. 検波回路の設計にあたって, ダイオードの等価回路を回路シミュレータ上で再現する必要がある. その際に用いる測定系を図 11 に示す.

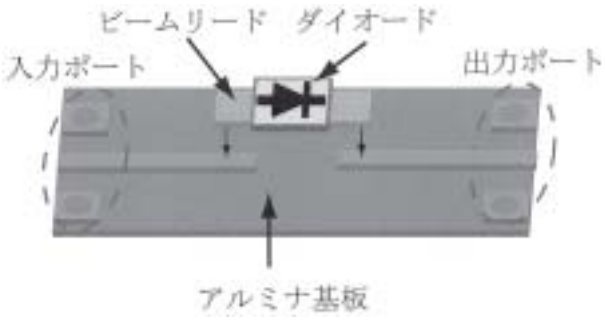


図 11. S パラメータ測定用基板

基板はアルミナを用いている. コプレーナ端子のプローブでマイクロストリップ線路に給電するので, 入出力ポートは, ビアホールにより, 共平面のグランドと背面のグランドを接続したグランド付きコプレーナ線路と, マイクロストリップ線路の変換構造を構成している. ダイオードは, マイクロストリップ線路のギャップにビームリードを用いて接続している. 図 11 の回路全体をネットワークアナライザを用いて 2 ポート S パラメータを測定した. 図 12 に S パラメータの測定結果とシミュレーション結果を示す. S_{11}, S_{21} ともに測定値と解析値が一致して

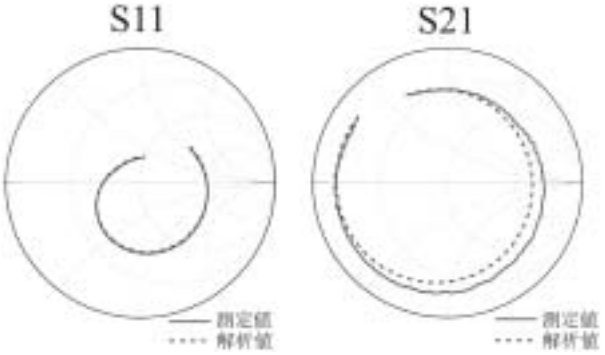


図 12. S パラメータ測定結果

おり, 測定したモデルを回路シミュレータ上で再現できたのが分かる. 再現したモデルからダイオードの等価回路定数を抽出することで, 回路シミュレータ上で検波回路の設計が可能となる.

受信電力を効率良くダイオードに伝送するには, RF 信号線とダイオードのインピーダンス整合が取れている必要がある. ダイオードの前段に整合回路を設けることで両者のインピーダンスを整合した. 今回は整合回路としてラインスタブを用いた. 抽出したダイオードのインピーダンスと整合が取れるように, 回路シミュレータでラインスタブの長さとダイオードまでの距離を最適化した.

高周波回路の測定に一般的に用いられるプローバ・ステーションのプローブを用いて, グランド付きコプレーナに給電することで試作した検波回路の測定を行った. 図 13 に測定した検波回路の感度と反射の周波数特性を

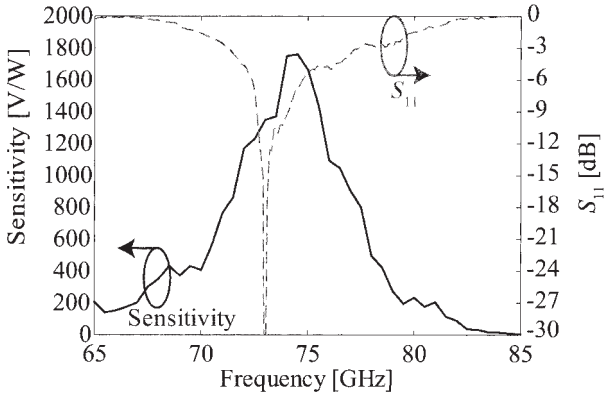


図 13. 検波回路の感度と反射特性

示す. 反射が−3 dB 以下の帯域は 6.0 GHz である. モジュール全体の帯域を決定するのは検波回路の帯域なので, 今後は広帯域化が課題となる. 感度の最大値は 74.5 GHz で 1752 V/W で, 1000 V/W 以上の帯域は 5.0 GHz である. 感度が高い帯域と反射の小さい帯域はほぼ一致した.

5. マイクロストリップ線路-導波管変換器

前節で述べた検波回路と導波管系であるホーンアンテナは MS-WG 変換器を用いて接続する. 図 14 に MS-WG 変換器の動作原理を示す. 図 14(b) に示すようにプ

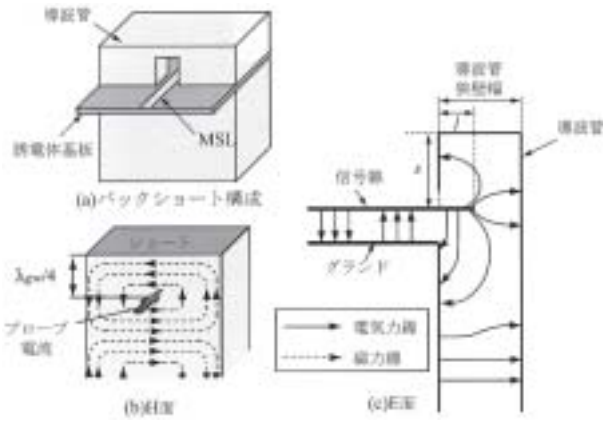


図 14. マイクロストリップ線路導波管変換器の構成

ローブの軸と垂直な断面内の磁界分布と片端短絡の方形導波管 TE_{10} モードの H 面定在波磁界分布は同様の向きである. このことからマイクロストリップ線路を導波管短絡位置から $\lambda_{gw}/4$ 程度の広壁面に接続することで最大の電流が誘導されるので効率的なモード変換が実現できる. 図 15, 16 に変換器の形状を示す. バックショート型の MS-WG 変換器の構造は, マイクロストリップ線路と導波管が互いに垂直に接続されており, 線路の一端が導波管の内部に挿入されている. 両面に金属パターンを施したアルミナ基板を導波管 (WR-12, 3.1 mm×1.55 mm) 開放端部上に置き, さらに片端を短絡させた導波管 (バックショート導波管) をその上からかぶせることで変換器を構成する. 挿入する線路上の電流と導波管内の TE_{10} モードの磁界分布との間で効率の良いモード変

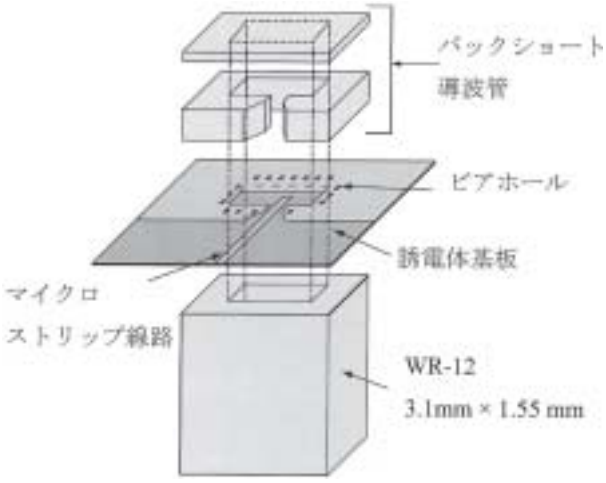


図 15. マイクロストリップ線路導波管変換器

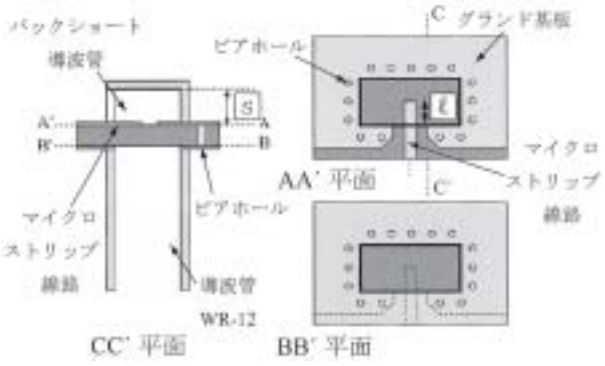


図 16. マイクロストリップ線路導波管変換器の各断面図と主要パラメータ

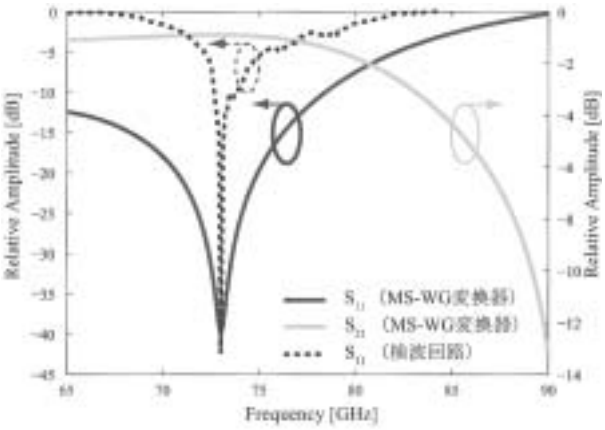


図 17. マイクロストリップ線路導波管変換器と検波回路の特性

換を得るためにバックショート長 s を $\lambda_{gw}/4$ 程度としている. また, 基板内を伝搬する平行平板モードによる漏れ損失を防ぐために基板内の導波管周囲にビアホールを設けている. 今回は検波回路の反射が最小となる 73 GHz を設計周波数とした. 電磁界シミュレーションを用いて, 線路の挿入長 l, バックショート長 s を最適化した. 図 17 に変換器の解析値, そして検波回路の測定値を示す. 設計周波数 73 GHz で −39.8 dB, −20 dB 以下の帯域が 4.1 GHz となり, 検波回路の反射が最小となる周波数に, MS-WG 変換器の設計周波数を一致させるよう設計できた. 今後, 試作する予定である.

6. ま と め

簡易な構造のミリ波パッシブ方式イメージング用モジュールを提案した. 今回は, モジュールを構成する各コンポーネントの設計, 測定を行った. レンズアンテナは, 設計周波数 76.5 GHz において指向性利得 43.0 dBi が得られた. アンテナ効率は 75.3%となった. 検波回路は, 74.5 GHz で感度が 1752 V/W 得られた. 1000 V/W 以上の帯域は 5.0 GHz となった. 感度が最大, 反射係数が最小となる周波数が 76.5 GHz とならなかった原因を, 今後, 追究していきたい. 今後の課題としては検波回路の広帯域化とそれに伴う MS-WG 変換器の広帯域化である. 検波回路の広帯域化の対策として, 整合回路の広帯域化が考えられる. そのためには, ダイオードの等価回路の精度を向上させることも, 課題として挙げられる. 今回用いた MS-WG 変換器は, 一般的なバックショート構造のものだが, 本研究室で開発した構造を用いることで, 広帯域化が図れる. その構造は, 低誘電率 (比誘電率: 2.2) の基板において設計手法が確立されているが, 高誘電率 (比誘電率: 10) のアルミナ基板への応用が課題となる. また, 各コンポーネントの設計ができたので, それらを一体化し, モジュールを構成して, その性能を実験により評価する.

文 献

1) K. Mizuno, K. Watanabe, J. Bae, T. Nozokido, and S. Sugawara, “Millimeter wave imaging technologies,” 1997 Topical Symposium on millimeter waves (Invited), Hayama, Japan, July (1997).
2) 水野皓司, 信学誌 **vol. 79**, **No. 2**, (1996) pp.176–181.
3) K. Ohkawa, K. Sakakibara, Y. Aoki, N. Kikuma, and H. Hirayama, “Design of Detector Circuit for Layer Structured Imaging Module,” APMC' 2006, FR 4 C-3, (2006).
4) Y. Deguchi, K. Sakakibara, N. Kikuma, H. Hirayama, “Design and Optimization of Millimeter-Wave Microstrip-to-Waveguide Transition Operating over Broad Frequency Bandwidth,” IEICE Trans. **Vol. E 90-C, No. 1**, (2007) pp. 157–164.
5) C. Richard “Antenna Enginnering Handbook” (1984).
6) 稲垣直樹, 電気・電子学生のための電磁波工学, (2005).
7) I. J. Bahl, and P. Bhartia, Microwave Solid State Circuit Design, Second Edition Wiley, New York, 2003, Chap. 6.

グラム陰性菌のタンパク質細胞内局在予測システムの開発

今井賢一郎* 朝川直行** 辻　敏之**
赤澤史嗣** 美宅成樹**

Novel Method for Predicting Subcellular Localization of Proteins in Gram-negative Bacteria

Kenichiro IMAI*, Naoyuki ASAKAWA**, Toshiyuki TSUJI**,
Fumitsugu AKAZAWA** and Shigeki MITAKU**

Gram-negative bacterial cells consist of five subcellular compartments which are cytoplasm (C), cytoplasmic membrane (CM), periplasm (P), outer membrane (OM) and extracellular (EC). The precise prediction of subcellular localization of proteins in Gram-negative bacteria can facilitate the development of drugs for bacterial pathogen. However, high accurate prediction of subcellular localization of Gram-negative bacterial proteins cannot achieve due to the complicated mechanism of subcellular localization. Consequently, we developed novel method for predicting Gram-negative bacterial protein subcellular localization is based on classification of protein by difference of physicochemical feature of protein sequence between each transport systems.

In this method, we classified proteins, which are locate in same compartment, into several groups by analyzing various physicochemical distribution of N- and C-terminal region which is signal or important regions of protein sequence for subcellular localization that are getting from experimental studies, and then discriminated the subgroups from the proteins are located in other subcellular compartments. Using this method, predicted proteins are located in C, CM, P, OM and EC with accuracy of more than 90%.

1. は　じ　め　に

多くの生物種のゲノムが解読され，莫大なアミノ酸配列情報が得られるようになってきた．しかし，解読されたゲノムの半数近くは，機能の特定されていないタンパク質である．そこで，コンピュータを用い，得られたアミノ酸配列からタンパク質の機能，構造などの特徴を予測することが生命科学において重要な役割を果たすようになってきた．中でも，タンパク質の細胞内の局在部位はタンパク質の機能と密接な関係があり，正確な細胞内局在予測は，機能未知タンパク質のアノテーションの糸口になるとして重要な研究課題となっている．特にバクテリアのゲノムにおけるタンパク質の細胞内局在の問題は，機能未知タンパク質のアノテーションに役立つだけでなく，真核生物におけるタンパク質の細胞内局在の問題を考えるモデルともなる．さらには，病原性タンパク質の局在部位を正確に予測できれば，新薬やワクチンのターゲットの特定に役立つ．そこで，我々は，グラム陰性菌に注目し，アミノ酸配列からタンパク質の細胞内局在部位を予測するシステムの開発を行った．グラム陰性菌の細胞は，図１のように５つのコンパートメント (細胞質，内膜，ペリプラズム，外膜，細胞外) に分かれており，生合成されたタンパク質は各コンパートメントに正確に移送される．以前，我々はアミノ酸配列から細胞膜 (内膜) タンパク質を高精度に予測することのできる膜タンパク質予測システム SOSUI を開発した[1)2)]．SOSUI では，アミノ酸の物理化学的な性質のみをパラメータとして予測を行っているため，配列の類似性の見られない機能の推定の難しいタンパク質に対しても高精度に予測できる．現状として，我々は，内膜タンパク質の局在を高精度で予測することができ，グラム陰性菌のタンパク質の局在予測の

2008 年 1 月 28 日 受理
* 豊田理化学研究所奨励研究員
(産業技術総合研究所　生命情報工学研究センター)
** 名古屋大学大学院工学研究科

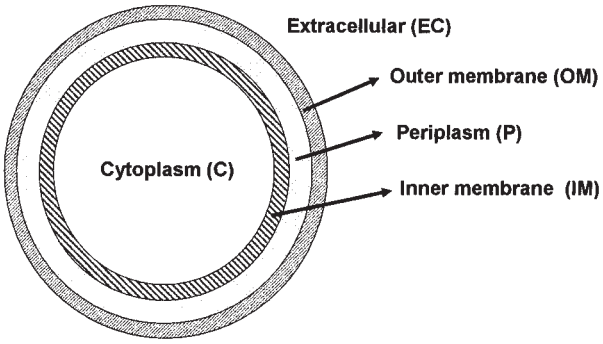


図 1. グラム陰性菌の細胞内局在部位の模式図

一部を解決できている. そこで, 本研究では, アミノ酸の物理化学的な性質のみをパラメータとして内膜以外の細胞質, ペリプラズム, 外膜, 細胞外に局在するタンパク質を予測する新規の方法を開発し, SOSUI と組み合わせてグラム陰性菌のタンパク質の細胞内局在予測システムの開発を行った.

グラム陰性菌の細胞内局在予測システムは PSORTb や CELLO をはじめ, いくつか開発されている[3)~7)]. これらのシステムは, 基本的にアミノ酸組成解析, モチーフ検索, アミノ酸配列の配列類似性解析などを中心とした予測システムである. また, これらは共通して, 細胞外タンパク質の予測精度が低いという弱点がある[8)]. もっとも精度良く予測できたものでも, 細胞外タンパク質の 5 割を精度 60%で予測できる程度である. 細胞外に分泌されるタンパク質は, ゲノムに対する割合は他のタンパク質と比べて小さいかもしれないが, 病原性タンパク質である可能性が高く, 細胞外タンパク質の予測は非常に重要である. 細胞外タンパク質の予測が困難である原因は, その分泌経路の複雑さにある. グラム陰性菌のタンパク質の細胞外への分泌経路では, 少なくとも 8 つの経路が実験的に確認されている[9)10)]. また, 外膜, ペリプラズムのタンパク質においても移送経路は複数あるものと考えられる. 高精度にタンパク質の局在予測を行うためには, 局在経路の複雑さを考慮することが重要である. そこで, 本研究では経路の複雑さを考慮し予測を行っていく. 局在部位への移送経路は, 内膜を通過する際に, Sec 機構を用いる経路と用いない経路とに大きく分けられる. まず, 我々は, Sec 機構に認識されるシグナルがあるといわれる N 末端領域と配列全体の物理化学的性質をもとに, タンパク質を Sec 機構に依存するグループと依存しないグループとに分類した. 次に, それぞれのグループ間において, 複数の移送経路を考慮した詳細なタンパク質のサブグループ分類を行った. サブグループの分類は, 同じ局在部位に局在するタンパク質について局在部位へ移送されるためのシグナルがあるといわれる N 末端, C 末端の領域の物性分布を調べ, 類似した物性分布をもつものをクラスタリングすることで行った. 同じ経路で移送されるタンパク質は, 移送シグナルがあるといわれる N 末端, C 末端に類似した物理化学的な特徴を持ち, N 末端, C 末端の領域の物性分布によるクラスタリングで移送経路を反映したタンパク質分類が行えると考えられる. そして, N 末端, C 末端の領域, 配列全体の物理化学的特徴に注目し, それぞれのサブグループと他の部位に局在しているタンパク質との判別解析を行い, 各局在タンパク質の予測を行うことで, 複数の移送経路を考慮した予測システムを開発した. 開発した予測システムでは, グラム陰性菌のタンパク質細胞内局在を 90%以上の精度で予測できた.

2. グラム陰性菌のタンパク質局在予測システムの開発

2.1. データセット

グラム陰性菌のタンパク質局在予測システムの開発に用いたデータセットは, PSORTdb[11)] と Swiss-Prot Release 54.4[12)]から実験的に局在位置が明らかになっているグラム陰性菌のタンパク質を抽出し, 配列相同性を 50%以下にカットオフしたものを用いた. データセットに含まれるタンパク質は, 1445 個で, 細胞質タンパク質 463 個, 内膜タンパク質 308 個, ペリプラズムタンパク質 247 個, 外膜タンパク質 261 個, 細胞外タンパク質 165 個で構成されている. また, 予測システムの比較を行うテストデータとして, 細胞質タンパク質 314 個, 内膜タンパク質 128 個, ペリプラズムタンパク質 42 個, 外膜タンパク質 24 個, 細胞外タンパク質 32 個を用意した.

2.2. グラム陰性菌のタンパク質局在予測システム

開発したグラム陰性菌のタンパク質局在予測システムは, いくつかの予測フィルターによって構成され, 図 2 のように大きく 3 つのレイヤー構造になっている. 最初のレイヤーでは, 内膜タンパク質予測システム SOSUI

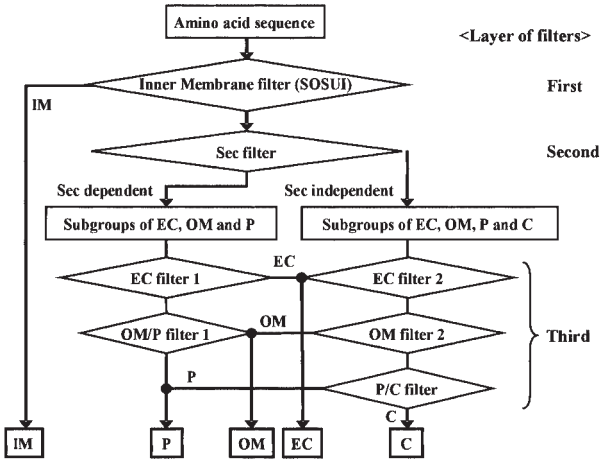


図 2. グラム陰性菌のタンパク質細胞内局在予測システムのフローチャート

により, 内膜タンパク質を他の局在タンパク質から判別する. 二番目のレイヤーでは, 内膜タンパク質以外のすべてのタンパク質について, 内膜の透過経路を考慮し, Sec 機構を用いるグループと用いないグループとに分類する. 三番目のレイヤーは, 移送経路を考慮した詳細なタンパク質のサブグループ分類に基づいた細胞質タンパク質, ペリプラズムタンパク質, 外膜タンパク質, 細胞外タンパク質を予測する予測フィルターグループである.

2.3. Sec フィルター

高精度にタンパク質の局在予測を行うためには, 移送経路を考慮することが重要である. グラム陰性菌のタンパク質の細胞外への分泌経路は内膜の通過機構の違い, つまり, Sec 機構を用いるか用いないかにより, 大きく 2 つに分類される. Sec 機構を用いて移送されるタンパク質は, N 末端にシグナルペプチドという Sec 機構に認識されるためのシグナル領域を持つ. シグナルペプチドにおいて最も特徴的なのは, 疎水性のアミノ酸残基クラスタを持つことである. ペリプラズムや外膜タンパク質の N 末端領域を調べると, 疎水性クラスタをもたないものも存在する. ペリプラズムや外膜タンパク質においても, 細胞外タンパク質と同様に, その局在経路には Sec 機構を用いる経路と用いない経路とがあると考えられる. 経路を考慮した予測を行うには, まず, タンパク質を Sec 機構に依存するグループと依存しないグループとに分類する Sec フィルターを開発することが重要である. Sec 機構に依存するグループの分類スコアは, N 端に疎水性クラスタを持つペリプラズムを正例とし, 内膜を透過しない細胞質タンパク質を負例として, N 末端 60 残基と配列全体のアミノ酸の物性分布解析から算出した. ペリプラズムタンパク質は, 疎水性クラスタの N 末端の位置により, 疎水性クラスタ位置が N 末端付近にある一般的な P_1 と疎水性クラスタ位置が一般的なものより C 末端側にシフトしている P_2 の二つのグループにわけ, それぞれに細胞質タンパク質との分類スコアを求め, それらを統合し最終的な分類スコアを得た. 分類に用いたアミノ酸の物理化学的パラメータは, 疎水性指標[13], 正電荷, 負電荷, 側鎖の小さい非極性残基, 側鎖の小さい極性残基, 芳香族残基, 二次構造ブレイカ残基 (プロリン, グリシン), そして, 疎水性指標を用いたヘリックス周期性スコアと 2 残基の周期性スコアである. 例えば, 図 3(a), (b) は, それぞれ, P_1 グループに属するペリプラズムタンパク質と細胞質タンパク質について, N 末端 60 残基を 10 分割してアミノ酸の物理化学的パラメータを用いて解析した物性分布プロファイルと配列全体の物性 (アミノ酸配列全体の物性パラメータの平均値) を調べたものである. N 末端 60 残基では, 疎水性 〈*H*〉, 正電荷 〈*PC*〉, 負電荷 〈*NC*〉, 側鎖の小さい非極性残基 〈*AC*〉について, ペリプラズムタンパク質と細胞質タンパク質の間に物性分布の差が見られた. 内膜を通過しない細胞質のタンパク質は, N 末端側に大きい疎水性クラスタを持たず, 負電荷も密度も高い. 一方, ペリプラズムタンパク質は, 疎水性クラスタの前に正電荷が良く現れ, 負電荷は疎水性クラスタ

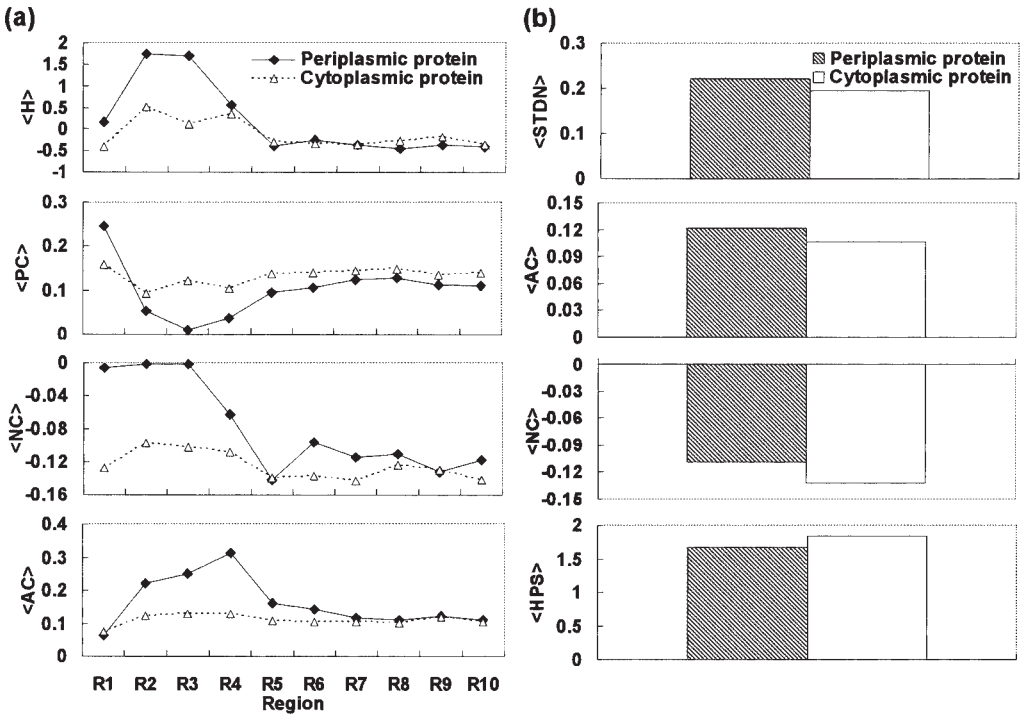


図 3. P_1 グループに属するペリプラズムタンパク質と細胞質タンパク質の N 末端 60 残基 (a) と配列全体 (b) の物性分布プロファイル

付近にはほとんど現れない. また, 疎水性クラスタの後ろ付近に側鎖の小さい残基が出やすい特徴が見られる. 疎水性クラスタの前後にみられる正電荷と小さい残基は報告されている Sec 機構による内膜通過の重要なシグナルペプチドの特徴と一致している. 一方, 配列全体では, ペリプラズムタンパク質では, 側鎖の小さい極性残基〈*STDN*〉, 非極性残基〈*AC*〉が多く現れ, 負電荷残基密度〈*NC*〉, ヘリックス周期性スコア〈*HPS*〉が小さい. 内膜を透過するタンパク質は, 体積の小さいアミノ酸残基が多く現れ, 二次構造の規則性が弱いことから, 細胞質のタンパク質と比べ, タンパク質のポリペプチド鎖の自由度が高く, 内膜を通過しやすい特徴を持つものと思われる. P_2 グループにおいても, 同様に物性分布解析を行い, 物性パラメータの差を評価し, 主成分分析により P_1, P_2 グループと細胞質タンパク質とを分類するスコア式(1), (2)を算出した. そして, これらを統合して最終的な Sec 機構に依存するグループの分類スコア式 (3) を得た. N_{60}, W は, それぞれ N 末端 60 残基と配列全体のアミノ酸の物性分布の差を評価したスコアを示す.

$$S_{P_1} = 0.851N_{60} + 0.445W \quad (1)$$

$$S_{P_2} = 0.838N_{60} + 0.430W \quad (2)$$

$$S_{sec} = 2.73S_{P_1} + S_{P_2} - 5.0 \quad (3)$$

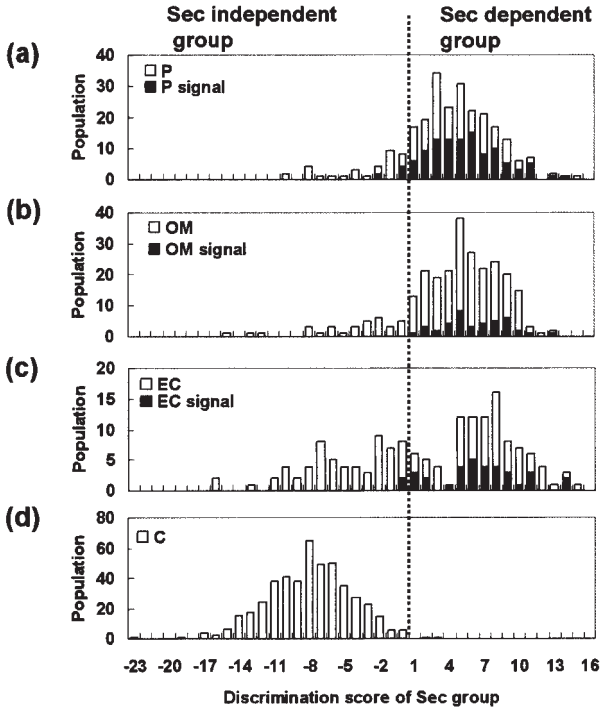


図 4. ペリプラズム (a), 外膜 (b), 細胞外 (c), 細胞質タンパク質 (d) の Sec 機構依存グループ, Sec 機構非依存グループ判別スコアに対するヒストグラム
黒塗りは, 現在明らかになっているシグナルペプチドを持ち Sec 機構に依存した経路により移送されるタンパク質を示す. また, 点線は, 判別の閾値を示す.

図 4 は, 分類スコアによる Sec 依存グループ, Sec 非依存グループの分類結果を示したヒストグラムである. (a)−(d) は, それぞれ, ペリプラズム, 外膜, 細胞外, 細胞質タンパク質を示したものである. 黒塗りはペリプラズム, 外膜, 細胞外タンパク質におけるシグナルペプチドを持つと実験的に分かっているものを示す. 今回得られた分類スコアでは, ペリプラズムだけでなく, 外膜, 細胞外タンパク質において, シグナルペプチドを持つタンパク質とシグナルペプチド持たない細胞質タンパク質とをしっかりと分類できている.

2.4. 細胞質タンパク質, ペリプラズムタンパク質, 外膜タンパク質, 細胞外タンパク質の予測フィルターグループ

Sec 依存グループ, Sec 非依存グループという経路を考慮したタンパク質の大きい分類ができたら, 次は, 各グループにおける各局在タンパク質の予測を行う. タンパク質の局在予測においては, まず, Sec 依存グループ, Sec 非依存グループにおいて, 同じ局在部位にあるタンパク質をいくつかのサブグループに分類する. そして, 得られたそれぞれのサブグループを一つずつ他の部位に局在しているタンパク質と判別していき, 予測フィルターグループを構築する. 同じ局在部位への移送機構にも複数の機構があり, 同じ経路で移送されるタンパク質は, 移送シグナルがあるといわれる配列領域に類似した物理化学的な特徴を持つと考えられる. サブグループ分類は, アミノ酸配列の物理化学的な特徴から複数の経路をできるだけとらえることを目的に行う. もし, 経路ごとに特有の局在部位へ送られるための物理化学的な特徴を明確にとらえたタンパク質分類ができれば高精度にタンパク質局在を予測することができる.

サブグループ分類では, 局在に重要であるシグナルがあると報告されている N 末端, C 末端の 60 残基の領域に注目し, アミノ酸の物理化学的パラメータを用いた判別解析により, 類似した物性プロファイルを持つタンパク質を判別していくという方法をとった. サブグループ分類に用いたアミノ酸の物理化学的パラメータは, Sec 依存グループの分類に用いたものと同様のものである. サブグループ分類の結果, Sec 依存グループでは, 細胞外, 外膜のタンパク質を 5 つのサブグループ (EC_a, EC_b, EC_c, EC_d, EC_e), 4 つのサブグループ (OM_a, OM_b, OM_c, OM_d) にそれぞれ分類できた. ペリプラズムのタンパク質に関しては, 分類を行わず一つのグループ (P_a) とした. 一方, Sec 非依存グループでは, 細胞外, 外膜, ペリプラズムのタンパク質をそれぞれ 3 つ (EC_f, EC_g, EC_h), 3 つ (OM_a, OM_e, OM_f), 2 つのサブグループ (P_b, P_c) に分類した. 細胞質のタンパク質は分類を行わず一つのグループとした. サブグループ分類の結果から, 移送経路をある程度とらえた分類が出来ていると考えられる. 例えば, 図 5 は,

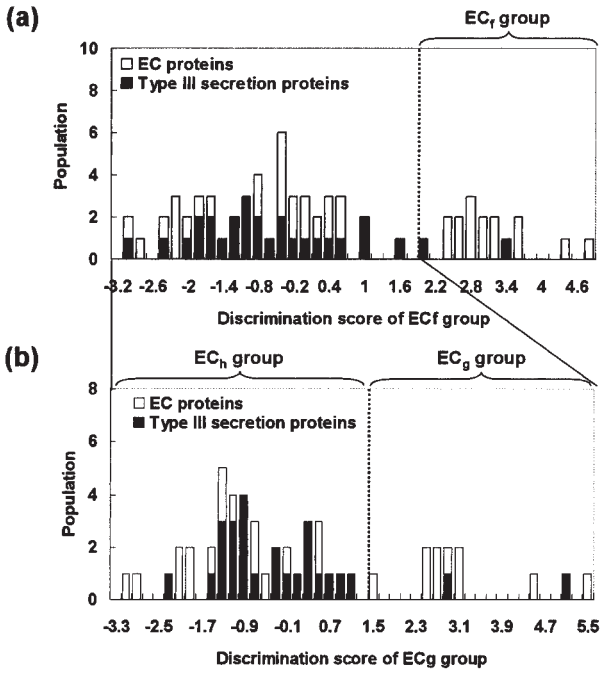


図 5. Sec 非依存グループの細胞外タンパク質のサブクラス分類と分類スコアに対する細胞外タンパク質のヒストグラム
(a), (b) は, それぞれ, EC_f グループの分類スコア, EC_g グループと EC_h グループの分類スコアに対する Sec 非依存グループの細胞外タンパク質のヒストグラム. 黒塗りは, Type III の分泌経路で細胞外へ分泌されるタンパク質を示し, 点線はグループ分類の閾値を示す.

Sec 非依存グループの細胞外タンパク質の 3 つのサブクラスの分類スコアに対する細胞外タンパク質の分布を示したヒストグラムである. 図 5(a) は, EC_f グループの分類スコアで, 図 5(b) は, EC_g グループと EC_h グループを分類するスコアである. 黒で塗りつぶされたものは, 分泌経路のアノテーションがもっともなされている Type III の分泌経路で細胞外へ分泌されるタンパク質である. Type III の分泌経路は, Sec 機構を用いず, 内膜と外膜を結び, ホスト細胞の細胞膜まで達するタンパク質の集合体で構成される分泌装置により直接細胞外 (ホスト細胞内) へ分泌されるタイプのものである. 現在, 移送経路の明確なアノテーションがされているタンパク質はほとんどなく, Type III の分泌経路で細胞外へ分泌されるタンパク質も一部しかアノテーションがされていない. しかし, Type III で分泌される細胞外タンパク質の大部分は, EC_h グループに属しており, 経路にそったタンパク質分類がある程度できていると考えられる. サブクラスの分類ができたら, サブクラス判別解析に基づいた予測フィルターグループの構築を行った. 予測フィルターグループは, それぞれのサブグループと他の部位に局在しているタンパク質との判別解析により得られた判別式群により形成されている. サブグループの判別解析は, N, C 末端 60 残基, 200 残基の領域, 配列全体に注目し, アミノ酸の物理化学的なパラメータを用い, Sec 依存グループの判別と同様の手法で行った. そして, 得られた判別式群をもとに, 細胞質タンパク質, ペリプラズムタンパク質, 外膜タンパク質, 細胞外タンパク質を予測する予測フィルターグループを構築した.

3. グラム陰性菌のタンパク質細胞内局在予測システムの予測精度

予測システムの評価は以下の二つの式 (4), (5) を用いて評価した. 式中の TP, FP, FN は, それぞれ true positive, false positive, false negative を示す. Precision は予測精度を, Recall は予測できたタンパク質のカバー率をそれぞれ表している.

$$Precision = TP/(TP+FP) \quad (4)$$

$$Recall = TP/(TP+FN) \quad (5)$$

表 1(a) は, 解析に用いたデータに対する予測結果である. 細胞質タンパク質, 内膜タンパク質, ペリプラズムタンパク質, 外膜タンパク質, 細胞外タンパク質のすべてに対して, 90%以上のタンパク質をカバーし, 90%以上の精度での予測を達成できている. 表 1(b) は, テストデータにおける本予測システムと PSORTb 2.0 との比較である. PSORTb 2.0 では, 細胞外タンパク質の予測精度は, 100%となっているが, そのカバー率は 16%であり, 配列の類似性があるものしか予測できていない. 一方, 本システムでは, 約 70%の細胞外タンパク質をカバーし, その精度も 90%を超えており, 配列類似性のないタンパク質にも対応できている. また, 内膜タンパク質については, 予測精度, カバー率共に上回っており, 外膜タンパク質では, カバー率は若干劣るものの, 予測精度では上回っている. 細胞質タンパク質に関しては, カバー率では上回るものの, 精度では若干劣っている. ペリプラズムタンパク質に関しては, 本システムの方が精度で大きく劣っている. これはペリプラズムタンパク質との区別を付けきれていない細胞外タンパク質, 外膜タンパク質があり, 細胞外タンパク質, 外膜タンパク質, ペリプラズムタンパク質特有の物性をとらえきれておらず, 明確なタンパク質の分類ができていないと考えられる. また, テストデータでは, カバーできていないタンパク質の割合も大きい. これは, まだ明らかになっていない移送経路があることとも関係すると考えられる. しかし, 本システムでは, これまでのウィークポイントであった細胞外タンパク質の予測を大きく改善しており, さらに, 外膜および内膜タンパク質の予測も高精度で行える. バクテリアの持つ病原性と関連深い細胞外および外膜タンパク質, 細胞の機能に重要な内膜タンパク質をゲノムから高精度で選別できることから, 医学分野での応用が期待

表 1

(a). グラム陰性菌タンパク質細胞内局在予測の予測精度

	EC	OM	P	IM	C	Precision (%)
Predicted EC	151	1	4	0	0	96.8
Predicted OM	2	253	5	3	0	96.2
Predicted P	1	2	229	2	2	97.0
Predicted IM	5	3	3	279	1	95.9
Predicted C	6	2	6	24	460	92.4
Recall (%)	91.5	96.6	92.7	90.6	99.4	

(b). テストデータによる予測精度比較

	Our system		PSORTb 2.0	
	Precision (%)	Recall (%)	Precision (%)	Recall (%)
Predicted EC	91.7	68.8	100	15.6
Predicted OM	90.0	75.0	86.4	79.2
Predicted P	77.1	88.1	100	66.7
Predicted IM	94.4	93.0	90.5	82.0
Predicted C	96.9	99.4	98.7	93.3
Total	94.1	94.1	96.2	83.3

できる. また, 本予測システムは, 現在ウエブ上での公開に向けて準備中であるが, アミノ酸の物理化学的なパラメータのみを用いているため, 他のシステムと比べて, 計算速度が早く, ウエブ上においてゲノムデータへの解析にも十分に対応できる.

4. おわりに

これまでのグラム陰性菌のタンパク質細胞内局在予測では, 複数の移送経路をほとんど考慮されていなかった. そこで, 本研究では, 局在に重要な N, C 末端の領域の物性に注目し, 複数の移送経路を考慮したタンパク質分類を行うことで, 細胞内局在を予測システムの開発を行った. また, アミノ酸の物理化学的な性質のみをパラメータとしており, 未知のタンパク質に対応できる予測システムとなっている. 開発したグラム陰性菌のタンパク質予測システムでは, これまで他の予測システムでは難しかった細胞外タンパク質の予測を大きく改善できた. 細胞外タンパク質は病原性タンパク質が多く, 医学分野への応用が期待できる. また, 真核生物の細胞内局在機構においても複数の移送経路があると考えられ, 本研究で考案した複数の経路を考慮したタンパク質分類方法により, 真核生物の細胞内局在予測の問題を改善できるブレイクスルーとなる可能性がある. さらに, 本予測システムを用いたグラム陰性菌のゲノム解析も今後の重要な課題である. 現在, バクテリアのゲノムをタンパク質の細胞内局在の視点で, ゲノムを比較した研究はない. 開発した局在予測システムを用い, 各局在部位のタンパク質の割合と GC 含量, 生息環境, 病原性の有無などの関係に注目し, バクテリアのゲノム比較解析を行うことで, バクテリアのゲノム構造において新しい知見が得られると期待できる. 本予測システムは, 近々ウエブ上で公開する予定であり, 今後の研究に役立てていただけたら幸いである.

参考文献

1) T. Hirokawa, S. Boon-Chieng and S. Mitaku, *Bioinformatics*. **14**, (1998) 378–379.
2) T. Tsuji and S. Mitaku, *CBIJ*. **4**, (2004) 110–120.
3) J. L. Gardy, M. R. Laird, F. Chen, S. Rey, C. J. Walsh, M. Ester, F. S. Brinkman, *Bioinformatics*. **21**, (2005) 617–623.
4) C. S. Yu, Y. C. Chen, C. H. Lu, J. K. Hwang, *Proteins*., **64**, (2006) 643–651.
5) Z. Lu, D. Szafron, R. Greiner, P. Lu, D. S. Wishart, B. Poulin, J. Anvik, C. Macdonell, R. Eisner, *Bioinformatics*., **20**, (2004) 547–556.
6) M. Bhasin, A. Garg, G. P. Raghava, *Bioinformatics*., **21**, (2005) 2522–2524.
7) J .Wang, W. K. Sung, A. Krishnan, K. B. Li, BMC *Bioinformatics*., **6**, (2005) 174.
8) J. K. Gardy, F. S. Brinkman, *Nat Rev Microbiol*.,

4, (2006) 741-751.
9) R. G. Gerlach, M. Hensel, *Int J Med Microbiol*., **297**, (2007) 401–415.
10) M. Kostakioti, C. L. Newman, D. G. Thanassi, C. Stathopoulos, *J Bacteriol*., **187**, (2005) 4306–4314.
11) S. Rey, M. Acab, J. L. Gardy, M. R. Laird, K. deFays, C, Lambert, F. S. Brinkman, *Nucleic Acids Res*., **33**, (2005) D 164–168.
12) Swiss Prot; http://www.expasy.ch/
13) J. Kyte and R. F. Doolittle, *J Mol Biol*. **157**, (1982) 105–132.

三角格子ハバード模型における奇周波数超伝導

矢田圭司*　大成誠一郎**
田仲由喜夫**　三宅和正***

Odd-frequency Superconductivity in the Hubbard Model on a Triangular Lattice

Keiji YADA*, Seiichiro ONARI**, Yukio TANAKA** and Kazumasa MIYAKE***

A possibility of odd-frequency superconductivity, where the gap function is odd in frequency, is discussed. To clarify whether the odd-frequency superconductivity can be derived from a microscopic model or not, we study the pairing instability of even- and odd-frequency superconductivity in the extended Hubbard model on a 2D triangular lattie, where off-site Coulomb interaction V is included as well as on-site Coulomb interaction U. By using the random phase approximation, we find that the odd-frequency spin-triplet s-wave pairings is dominant in the high-temperature region. The even-frequency spin-singlet d-wave pairings, which is dominant at low temperatures, is strongly suppressed by V. On the other hand, the instability of odd-frequency pairings does not suppressed by V. Therefore, the odd-frequency spin-triplet s-wave pairings is favored in the presence of V.

1. はじめに

1911 年に Kamerlingh Onnes によって発見された超伝導は, 1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって発表された理論 (BCS 理論) によって, その基本的なメカニズムが解明された[1]. 以降, 1986 年に発見された銅酸化物高温超伝導体[2]等, 電子間の相関が強い系 (強相関電子系) において, 電子—格子相互作用を引力とする BCS 理論の枠組みを超えた超伝導体が次々と発見された. 強相関電子系においては, 強いクーロン相互作用に起因する磁気的な揺らぎが, 結晶の格子構造を強く反映して非常に異方的になり, 異方的な超伝導ギャップが実現しているといわれている. また, 磁気的な揺らぎは, 位置だけでなく時間的にも揺らいでいるため, 超伝導ギャップの周波数依存性についても正しく取り扱う必要がある. 超伝導ギャップの波数依存性および周波数依存性を考慮することによって, 強相関電子系の新しい超伝導体のメカニズムも徐々に解明されつつある.

超伝導状態においては 2 電子がクーパー対と呼ばれる対を作る. これらの電子はフェルミ粒子であり, フェルミ統計に従う. そのため, 2 電子の交換に対して波動関数の符号が反転する. 超伝導のギャップ関数は 2 電子のスピン状態, 波数, 周波数の関数として表わされるが, 上記の統計性より, スピンの交換, 波数および周波数の符号反転の 3 つの対称操作によってギャップ関数の符号が反転する. スピンの交換によってギャップ関数の符号が反転する場合をスピン一重項と呼び, 反転しない場合はスピン三重項と呼ぶ. また, 波数の符号反転に対してギャップ関数の符号が反転しない場合を偶パリティと呼び, 反転する場合を奇パリティと呼ぶ. 周波数の符号反転に対してギャップ関数の符号が反転しない場合を偶周波数と呼び, 反転する場合を奇周波数と呼ぶ. 3 つの対称操作によってギャップ関数の符号が反転するためには, 次の 4 つの超伝導状態が可能である. (i) 偶周波数スピン一重項偶パリティ超伝導, (ii) 偶周波数スピン三重項奇パリティ超伝導, (iii) 奇周波数スピン三重項偶パリティ超伝導, (iv) 奇周波数スピン一重項奇パリティ超伝導. 以降, これらを英文表記した際の頭文字をとって, (i) ESE, (ii) ETO, (iii) OTE, (iv) OSO, とそれぞれ呼ぶことにする. いわゆる BCS 理論においては超伝導ギャップの波数依存性や周波数依存性は考慮されておらず, これらの変数に関して偶関数である ESE 状態である. また, 銅酸化物高温超伝導体においては, ギャップ関数が波数空間において符号が変化し, ノードと呼ばれるギャップ関数の 0 点が現れるものの, 波数 $\boldsymbol{k} \to -\boldsymbol{k}$ とした場合には符号は反転せず, ESE 状態である. その他に, Sr_2RuO_4 等,

2008 年 2 月 1 日 受理
* 豊田理化学研究所奨励研究員
(名古屋大学大学院工学研究科)
** 名古屋大学大学院工学研究科
*** 大阪大学大学院基礎工学研究科

一部の超伝導体においてはETO状態が実現していると言われている. 一方, OTEおよびOSOの奇周波数超伝導に関して, 実験的に確立された物質はこれまでにはない. しかし, 理論的にはBerezinskiiによって最初に提唱され[3], 後に様々なグループにおいて研究がなされた[4)~6)]. また, 近年, 並進対称性の破れた超伝導接合系の接合面近傍において, 超伝導ギャップは形成されないものの, 奇周波数超伝導の電子対が普遍的に出現することが理論的に示され, 非常に注目されている[7)~9)].

一般的に, 反強磁性スピン揺らぎの大きな系においてはESEのd波超伝導が実現することが知られている[10)11)]. このd波超伝導が何らかの理由で抑えられた場合, 別の対称性を持った超伝導が実現する可能性がある. 例えば, Vojtaらは, 三角格子においては, 三角格子が持つ幾何学的フラストレーションのためにd波超伝導が抑えられ, OTEのs波超伝導が有利になることを示した[5]. また, 伏屋らは反強磁性との共存を考え, 磁性によってESEのd波が抑えられた場合にOSOのp波超伝導が現れることを示した[6].

本研究の目的は, バルクにおける奇周波数超伝導が実現の可能性を探ることである. Vojtaらによって三角格子における奇周波数超伝導について既に議論されたが, より詳しい解析を行う. また, サイト間のクーロン相互作用の効果についても調べる. サイト間のクーロン相互作用の下においては, d波の対に対して直接的な斥力が働くため, ESEのd波超伝導は抑えられる. 一方, OTEのs波超伝導に対しては, サイト間のクーロン相互作用は直接的には影響がない. そのため, OTEのs波超伝導がより優位になることが期待される.

本論文の構成は以下の通りである. まず第2節においては, 本研究で用いたモデルおよびそのモデルの電子状態の解析に使った計算手法を説明する. 第3節においては, 実際の計算結果およびその考察を行う. 最後に, 第4節で本論文の結論をまとめる.

2. モデルと計算手法

我々は, 次のハミルトニアン$H = H_0 + H'$で表わされる2次元三角格子ハバードモデルを用いる.

$$H_0 = -\sum_{(i,j),\sigma}(tc^{\dagger}_{i\sigma}c_{j\sigma}+h.c.), \tag{1}$$

$$H' = \sum_i Un_{i\uparrow}n_{i\downarrow} + \sum_{(i,j)} Vn_in_j. \tag{2}$$

式(1)における$c^{(\dagger)}_{i\sigma}$はiサイトにおけるスピンσを持つ電子の消滅(生成)演算子を表し, tは隣接サイト間のトランスファーを表す. 本研究においてはtをエネルギーの単位とし, $t=1$とした. 式(2)における$n_{i\sigma} = c^{\dagger}_{i\sigma}c_{i\sigma}$, $n_i = n_{i\uparrow}+n_{i\downarrow}$は電子数を表す. 電子間のクーロン相互作用として同一サイト内のクーロン斥力Uと隣接サイト間のクーロン斥力Vの2種類を考慮した. 後の計算のため, 式(1)および式(2)をフーリエ変換し, H_0およびH'を波数表示をする. H_0の波数表示は,

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\varepsilon_{\mathbf{k}}c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{3}$$

ここで$\varepsilon_{\mathbf{k}}$はバンド分散である. 格子定数aを長さの基本単位とし, $a=1$とすると, 三角格子におけるバンド分散は

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t(\cos(k_1)+\cos(k_2)+\cos(k_3)), \tag{4}$$

である. ここにおいて, $k_1 = k_x$, $k_2 = -k_x/2+\sqrt{3}\,k_y/2$, $k_3 = -k_x/2-\sqrt{3}\,k_y/2$である. 本研究においては電子の1サイトあたりの平均電子数nを1とし, その時の化学ポテンシャルは$\mu=0.835$である. 図1および図2にn

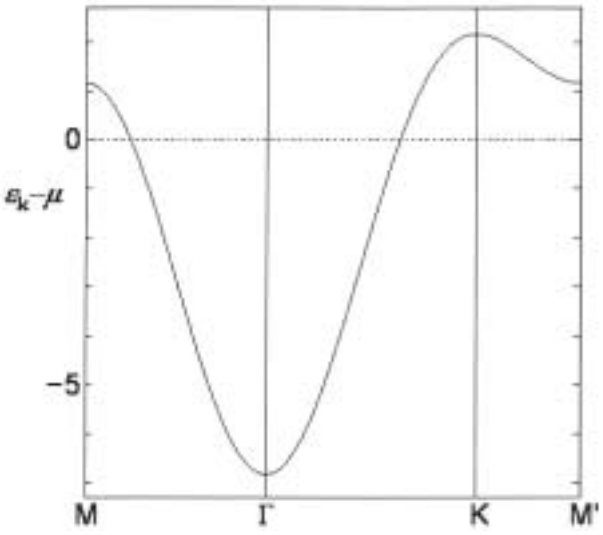


図1. $n=1$ ($\mu=0.835$)におけるバンド分散. 横軸は波数を表し, Γ, K, MおよびM'は図2に示された各点を表し, それぞれ$(k_x, k_y) = (0, 0), (4\pi/3, 0), (0, 2\pi/\sqrt{3}), (\pi, \pi/\sqrt{3})$である.

$=1$ ($\mu=0.835$)におけるバンド分散およびフェルミ面を示す. 図2に示した様に, バンドの上端および下端は, それぞれK点($(k_x, k_y) = 4\pi/3, 0)$)およびΓ点($(k_x, k_y) = (0, 0)$)に存在し, バンド幅は$9t$である.
H'の波数表示は次の表式である.

$$H' = \frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}}\sum_{\sigma\neq\sigma'}Uc^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} + \frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}}\sum_{\sigma,\sigma'}V(\mathbf{q})c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\sigma'}c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}. \tag{5}$$

三角格子においては,

$$V(\mathbf{q}) = 2V(\cos(q_1)+\cos(q_2)+\cos(q_3)) \tag{6}$$

である. ただし, $q_1 = q_x$, $q_2 = -q_x/2+\sqrt{3}\,q_y/2$ $q_3 = -q_x/2-\sqrt{3}\,q_y/2$である. H'をH_0に対する摂動項とし, これを乱雑位相近似(RPA)で取り扱う. RPAにおいて

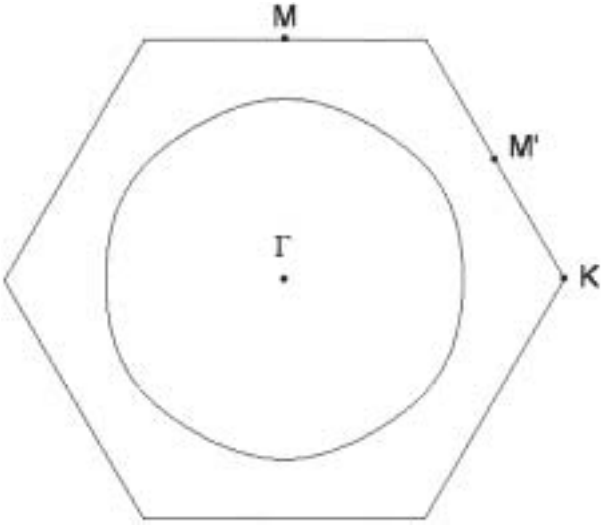


図 2. $n=1$ ($\mu=0.835$) におけるフェルミ面. フェルミ面に囲まれた内側の状態が占有されている. 外側の 6 角形は第一ブリルアンゾーンの境界を表す.

は, ファイマンダイアグラムにおけるラダー型およびバブル型のダイアグラムを取り入れて, クーパー対を形成する 2 電子間の有効相互作用を構成する. これによって, スピンおよび電荷の揺らぎの効果が部分的に取り込まれる.

対の有効相互作用の計算のため, まず, スピン帯磁率 $\chi_s(q)$ および電荷感受率 $\chi_c(q)$ の計算を行う. 簡単のため, ラダー型のダイアグラムにおけるサイト間クーロン相互作用 V の項を無視すると, $\chi_s(q)$ および $\chi_c(q)$ は次の表式で与えられる.

$$\chi_s(q)=\frac{\chi_0(q)}{1-U\chi_0(q)}, \tag{7}$$

$$\chi_c(q)=\frac{\chi_0(q)}{1+(U+2V(\mathbf{q}))\chi_0(q)}. \tag{8}$$

ここにおいて, $q=(q_x, q_y, \omega_n)$ は波数 $\mathbf{q}$ の各成分およびボソンに対する松原振動数 $\omega_n=2n\pi T$ の 3 つの成分から成るベクトルである. また, $\chi_0(q)$ は既約感受率と呼ばれる RPA のダイアグラムを構成する最小単位である. 既約感受率として, 相互作用がない場合の感受率,

$$\chi_0(q)=-\frac{T}{N}\sum_k G(k)G(k+q), \tag{9}$$

を採用する. ここにおいて, $G(k)=1/(i\omega_n-\varepsilon_k+\mu)$ は温度グリーン関数であり, $k=(k_x, k_y, \omega_n)$ は波数 $\mathbf{k}$ の各成分およびフェルミオンに対する松原振動数 $\omega_n=(2n-1)\pi T$ の 3 つの成分から成るベクトルである. 式 (9) の表式においては, $\chi_0(q)$ は $\omega_n=0$ において実数となり, 必ず $\chi_0(q)>0$ が満たされる. そのため, サイト内クーロン相互作用 U を 0 から徐々に増大させると, 式 (7) の右辺の分母が減少し, $U=1/\chi_0(q)$ となる U において $\chi_s(q)$ が発散する. それよりも大きな U においては磁気秩序状態である. 一方, $V(\mathbf{q})<0$ となる波数においては, V の増大に伴って式 (8) の右辺の分母が減少し, $V(\mathbf{q})=-(1+U\chi_0(q))/(2\chi_0(q))$ において $\chi_c(q)$ が発散する. それよりも大きな V においては電荷秩序状態である. 図 3 に RPA において磁気秩序状態および電荷

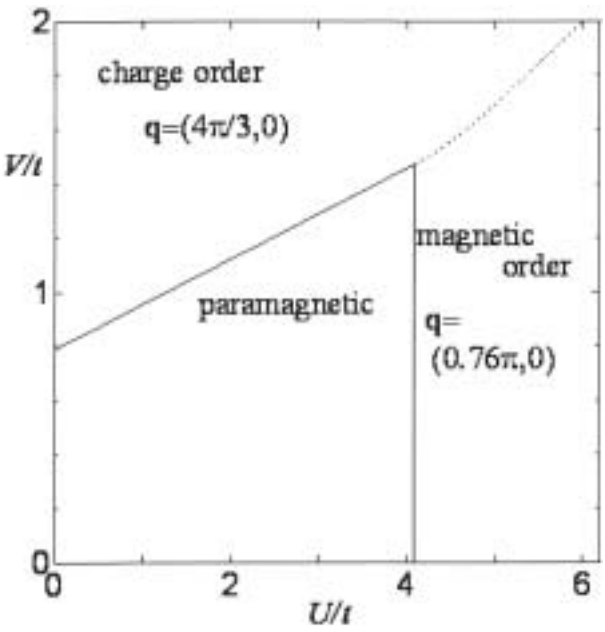


図 3. $T/t=0.05$ における RPA の相図.

秩序状態が現れる領域およびその波数を示した. 上記のように U の大きな領域に磁気秩序状態が現れ, V の大きな領域で電荷秩序状態が現れる. 磁気秩序状態の波数は $\chi_0(q)$ が最も大きくなる波数であり, フェルミ面のネスティングに起因する. 一方, 電荷秩序状態の波数は $V(\mathbf{q})$ が最も小さくなる波数である. この波数は格子定数の 3 倍の周期を持っている. $n=1$ において, 3 倍周期の電荷秩序状態の電子が感じるクーロン相互作用は 1 電子あたり $(U+6V)/3$ である. 一方, 電荷秩序がなく, 1 サイトあたり電子が 1 つ存在する場合の 1 電子あたりのクーロン相互作用は $3V$ である. そのため, $V<U/3$ においてはスピン揺らぎが優勢で, $V>U/3$ においては電荷揺らぎが優勢になる. 図 3 に示した様に, 実際に電荷揺らぎとスピン揺らぎの境界は $V\sim U/3$ に現われる.

次に, 式(7) および (8) に示したスピン帯磁率および電荷感受率から, 対の有効相互作用を求める. また, その有効相互作用から超伝導の転移温度を計算するためのエリアシュベルグ方程式を導く. スピン一重項対およびスピン三重項対に対する有効相互作用 $V^s_{eff}(q)$, $V^t_{eff}(q)$ はそれぞれ

$$V^{s}_{eff}(q) = U + V(\mathbf{q}) + \frac{3}{2}U^{2}\chi_{s}(q) - \frac{1}{2}(U+2V(\mathbf{q}))^{2}\chi_{c}(q), \quad (10)$$

$$V^{t}_{eff}(q) = V(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}U^{2}\chi_{s}(q) - \frac{1}{2}(U+2V(\mathbf{q}))^{2}\chi_{c}(q), \quad (11)$$

で与えられる. 磁気秩序状態および電荷秩序状態の近傍においては, それぞれ $\chi_s(q)$ および $\chi_c(q)$ が増大するため, $V^{s}_{eff}(q)$, $V^{t}_{eff}(q)$ の絶対値が増大する. 超伝導状態における多体電子状態はダイソン-ゴリコフ方程式によって記述することができる. 超伝導転移温度の極近傍においては, ダイソン-ゴリコフ方程式における超伝導のオーダーパラメータに関して線形化でき, 次のエリアシュベルグ方程式が得られる.

$$\lambda\Delta(k) = -\frac{T}{N}\sum_{k'} V_{eff}(k-k')G(k')G(-k')\Delta(k'). \quad (12)$$

ここにおいて $\Delta(k)$ はギャップ関数であり, $V_{eff}(q)$ は式 (10), (11) に示した有効相互作用である. また λ は便宜的に導入したパラメータであり, 本来の方程式では $\lambda=1$ である. 式 (12) の固有値方程式において $\Delta(k)$ は自明な解 $\Delta(k)=0$ の他に, 非自明な解を多く持つ. その中で, 固有値 $\lambda=1$ を満たす解が実際に転移温度に到達している解である. また, 転移温度より高温においては $\lambda<1$ であり, 転移温度に近づくにつれて固有値 λ は 1 に近づき, 転移温度以下においては $\lambda>1$ となる. よって, 最も大きな固有値 λ を持つ解が, 最も不安定性の大きな超伝導解であると言える. また, その際に得られた $\Delta(k)$ からクーパー対の対称性が分かる. ギャップ関数の対称性として,
ESE ($\Delta(\mathbf{k},\omega_n) = \Delta(\mathbf{k},-\omega_n) = \Delta(-\mathbf{k},\omega_n)$),
ETO ($\Delta(\mathbf{k},\omega_n) = \Delta(\mathbf{k},-\omega_n) = -\Delta(-\mathbf{k},\omega_n)$),
OSO ($\Delta(\mathbf{k},\omega_n) = -\Delta(\mathbf{k},-\omega_n) = -\Delta(-\mathbf{k},\omega_n)$),
OTE ($\Delta(\mathbf{k},\omega_n) = -\Delta(\mathbf{k},-\omega_n) = \Delta(-\mathbf{k},\omega_n)$) の 4 つの対称性を考慮する. またギャップ関数の波数依存性を最適化し, 4 つのそれぞれ対称性の中で最も大きな λ を持つ解を解析する.

3. 計 算 結 果

我々は, ESE, ETO, OTE および OSO のそれぞれの対称性において, 式 (12) の固有値方程式を解いた. 図 4 および図 5 はそれぞれ $U/t=4.0$, $V/t=0$ および $U/t=4.0$, $V/t=1.0$ における, エリアシュベルグ方程式の固有値 λ の T 依存性である. それぞれの対称性において最も大きな λ を持つギャップ関数は, ESE は d 波, ETO は p 波, OTE は s 波であった. OSO に関しては p 波および f 波の λ が近い値を持っていたので, 両方の λ を描画した. ここにおいて s 波, p 波, d 波および f 波は, ギャップ関数の波数依存性において, Γ 点を通るノードの本数がそれぞれ 0, 1, 2 および 3 本である対称性のことを指す.

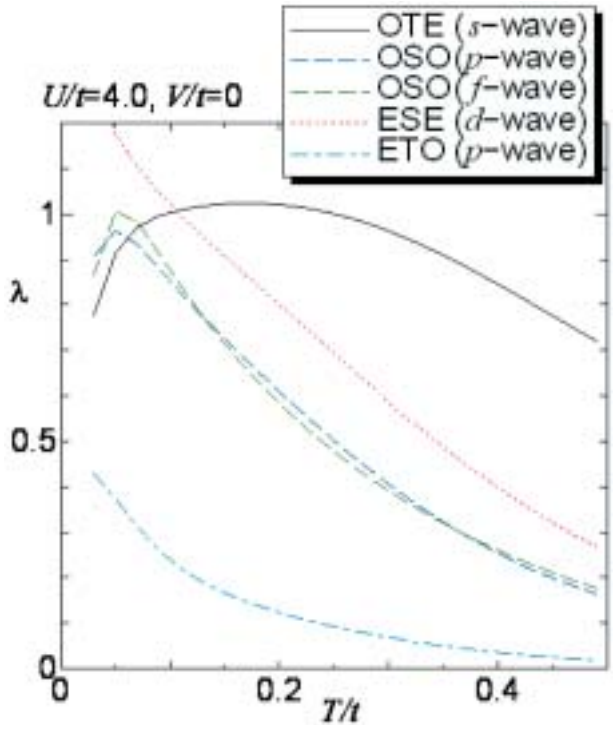


図 4. $U/t=4.0$, $V/t=0$ における λ の T 依存性.

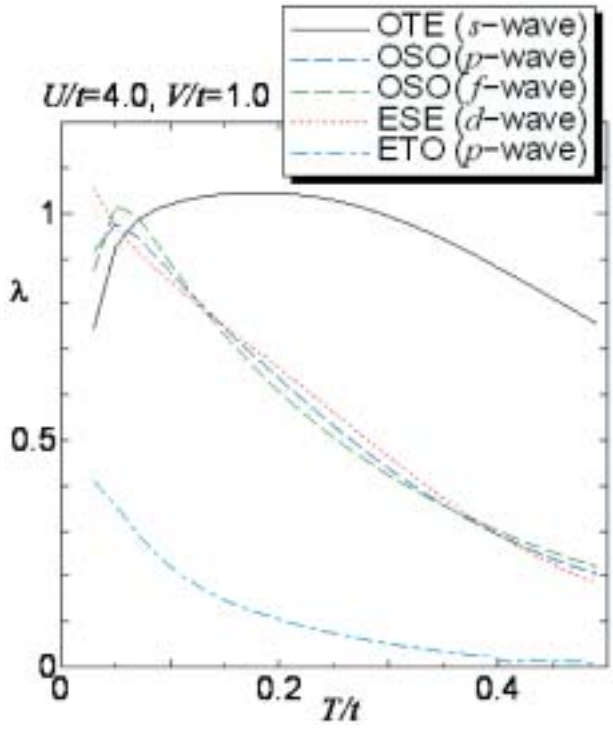


図 5. $U/t=4.0$, $V/t=1.0$ における λ の T 依存性.

最初にサイト間のクーロン相互作用 V がない場合に

注目する. $U/t=4.0$, $V/t=0$ においては OTE の s 波と ESE の d 波が優勢である. $T/t \gtrsim 0.1$ の高温においては OTE の s 波は他の対称性に比べて非常に大きな λ の値を持ち, 非常に優位である. しかし, 温度の減少とともに OTE の s 波の λ は減少に転じ, 代わって ESE の d 波の λ が最も大きくなる. 固有値 λ の低温の振る舞いが, 偶周波数超伝導と奇周波数超伝導で大きく異なる理由について考察する. まず, 偶周波数超伝導である ESE および ETO に注目する. ESE および ETO の λ は温度の減少と共に増大する. $\chi_s(q)$ および $\chi_c(q)$ は温度の減少とともに増大するため, $V^s_{eff}(q)$ および $V^t_{eff}(q)$ の絶対値が増大する. そのため温度の減少とともに λ は増大する. 一方, 奇周波数超伝導である OTE および OSO の λ は, 温度の減少につれて増大した後, 下降に転ずる. 高温においては偶周波数超伝導と同様の理由から, 奇周波数超伝導の λ は温度の減少とともに増大する. しかし, 奇周波数超伝導においては, 周波数空間に 0 点があるため, 必ず有限の周波数において, ギャップ関数にピークが現れる. そのピークのエネルギーと同程度の温度以下においては, 式 (12) における, ギャップ関数の 0 点近傍の寄与が増大する. そのため, λ が低温において減少する.

次に, サイト間のクーロン相互作用 V を導入した場合に注目する. $U/t=4.0$, $V/t=1.0$ においては $V/t=0$ に比べて ESE および ETO の偶周波数超伝導の固有値は減少し, 一方, OTE および OSO の固有値は増大する. そのため, $V/t=0$ の場合に比べて OTE が優位な領域が大きくなり, また, ESE の d 波の不安定性は OSO の p 波および f 波と同程度になる. 隣接サイト間のクーロン相互作用 V が偶周波数超伝導に対して不利に働き, 奇周波数超伝導に対して有利に働く理由は次の様に考えられる. 偶周波数超伝導においては, ETO の p 波および ESE の d 波は共に隣接サイト間で対を組む. この対の引力相互作用が V によって抑えられるため, 偶周波数超伝導の不安定性が減少する. また, より長距離で対を組んだ場合, 波数空間におけるノードの数が多くなり, 超伝導の凝縮エネルギーの損をするため, 本研究のパラメータ領域では安定化しなかった. 奇周波数超伝導においては, 2 つの電子は常に時間差を持って対を組む. 一方, クーロン相互作用は同時刻に働く相互作用である. そのため, 奇周波数超伝導のクーパー対に対しては直接的なクーロン相互作用は働かない. ゆえに, V の増加による有効相互作用の増大が奇周波数超伝導の不安定性を増大させる.

4. 結　　論

我々は, 三角格子拡張ハバード模型における奇周波数超伝導の実現可能性について研究した. RPA を用いてエリアシュベルグ方程式の固有値を計算し, ESE, ETO, OTE および OSO の対称性を持った超伝導の不安定性を解析した. $T/t \gtrsim 0.1$ の高温においては OTE の s 波の不安定性が他の対称性に比べて非常に大きい. 一方, 低温においては ESE の d 波の不安定性が増大する. また, サイト間のクーロン斥力 V によって偶周波数超伝導の対の不安定性は減少するのに対して, 奇周波数超伝導の対の不安定性は増大する. そのため, 奇周波数超伝導が有利な温度領域がかなり大きくなることがわかった. 今後, より低温において奇周波数超伝導が安定化する条件を調べるため, 他の格子構造や, 多バンドのモデルの解析を行う.

引 用 文 献

1) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175–1204.
2) J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Physik, B **64** (1986) 189–193.
3) V. L. Berezinskii, JETP Lett. **20** (1974) 287.
4) A. Balatsky and E. Abrahams, Phys. Rev. B. **45** (1992) 123125.
5) M. Vojta and E. Dagotto, Phys. Rev. B **59** (1998) R713.
6) Y. Fuseya, H. Kohno and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2914.
7) Y. Tanaka and A. A. Goluvob, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 037003.
8) Y. Tanaka, A. A. Golubov, S. Kashiwaya and M. Ueda, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 037005.
9) Y. Asano, Y. Tanaka and A. A. Golubov, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 067005.
10) D. J. Scalapino, Phys. Rep. **250** (1995) 329.
11) T. Moriya and K. Ueda, Adv. Phys. **49** (2000) 555.

高齢者の立位保持・歩行に関する下肢機能の新しい評価方法の開発

野本洋平*　山下和彦***　小山裕徳**
川澄正史**　斎藤正男****

Evaluation of Lower Extremities for Standing Position Postural Control and Walk in Elderly

Yohei NOMOTO*, Kazuhiko YAMASHITA*** Hironori KOYAMA**
Masashi KAWASUMI** and Masao SAITO****

The purpose of this study is to develop indices for assessment of lower limb postural and walking functions of the elderly. Subjects were of 10 (7 females and, 3 males 73 to 96 years average of 80.3 years). They are living in a special elderly nursing home. In order to assess the change of their lower limb function, all subjects received the medical foot care for 1 year. Lower limb function of all the subjects, related the muscular strength, the hip joint flexibility, distance of extroversion of the toe and walking ability, are measured at the medical foot care and they are investigated to assess the effectiveness of the purposed method. Parameters with significant differences between the before medical foot care and the after medical foot care were selected and summarized by principal component analysis into lower limb function assessment indices including lower limb function and flexibility and walking ability. The assessment score corresponded to questionnaire about actual activities in daily life. The results suggested that it was possible to assess the lower limb function of elderly numerically and to advise on their foot function, risk of falls, and active areas.

1. はじめに

高齢者の寝たきり要因の第3位は転倒・骨折である[1]. 大腿骨頸部骨折は, その90%が転倒によって発生する最も重篤な骨折の1つであり, いちじるしく日常生活動作(Activity of Daily Living: ADL)を低下させる要因である.

高齢者のADL, QOLを維持, 向上させるためには, 転倒の予防, すなわち下肢筋力, 姿勢制御能, 歩行能力の向上が有効であると報告されている[2)~4)]. そのため, 地方自治体や高齢者施設などでは, 高齢者の転倒予防のために, 転倒予防教室を開催し, 運動指導などを実施している.

我々は, 高齢者の下肢機能を簡便かつ客観的に評価する計測機器や指標の開発について研究を進めてきた. 下肢筋力の計測, 評価のための機器として, 足指間圧力計測器[5)]を開発し, その有効性を報告した. 姿勢制御能および歩行能力の評価ついては, 重心動揺計, 10 m歩行時間などの計測, 分析より, 定量化を行った[6)]. 歩行能力の評価については, 汎用デジタルビデオカメラを用いて, 高齢者の歩行能力を示すパラメータを抽出し, 定量的評価を試みた[7)].

本稿では, 転倒予防を目的とする運動指導の現場での利用を想定し, 下肢筋力, 姿勢制御能, 歩行能力など下肢機能に関連する計測項目について, 項目間の関係を明らかにし, 新しい指標による下肢機能評価尺度を提案し, その応用を検討する.

2008年1月31日 受理
* 豊田理化学研究所奨励研究員
(東京電機大学先端科学技術研究科)
(現　県立新潟女子短期大学生活科学科)
** 東京電機大学未来科学部情報メディア学科
*** 東京医療保健大学医療保健学部医療情報学科
**** 東京電機大学先端工学研究所

2. 下肢機能評価尺度

2.1. 下肢機能評価尺度の構築

下肢機能評価尺度を以下のように構築した. 下肢筋力や姿勢制御能, 歩行能力など下肢機能に関連する項目を実際に計測し, 得られたデータに基づいて, 高齢者の下肢機能評価値を最適化した. 高齢者や運動実施者の理解

を助けするために, 主成分分析によって計測結果を下肢柔軟性, 歩行能力, 下肢筋力の 3 つのパラメータに要約し, 提示した.

2.2. ビデオによる歩行計測

2.2.1. 歩行バランス値

高齢者の歩行能力を評価するために, 多くの研究者が 10 m 歩行時間を用いている. しかし 10 m 歩行時間は, 下肢筋力だけでなく, 視覚, 深部感覚などが影響するため, ばらつきが大きい[8)~10)]. また高齢者歩行の特徴として, 歩行中の片脚支持時間の割合が減少し, 両脚支持時間の割合が増加すると報告されている[11)]. 一方, Ferrandez らは, 若年者も遅い歩行では両脚支持時間が増加し, 高齢者でも両脚支持時間の増加することが自然であると報告している[12)]. 結局, 高齢者の両脚支持時間のみでは, 歩行能力の評価指標として不十分であると考える.

本研究では, 高齢者歩行の特徴として, 歩行バランス値[13)]に着目した. 歩行バランス値により, 高齢者の歩行能力の特徴を評価することができると考えた. 歩行バランス値 (Walking balance) は式 (1) より求めた. R は立脚相時間, Y は遊脚相時間である.

$$\text{Walking balance} = \frac{R}{Y} \qquad (1)$$

歩行バランス値は活動性の低い高齢者が 2.0 以下, 活動性の高い高齢者が 2.0 より若干高い.

2.2.2. 足関節動作範囲

中高年者の歩行中の足関節動作範囲は, 若年者と比較して約 50% 小さくなり足関節可動性の低下を表す[14)]. すり足歩行は遊脚期で足部をするように歩くことから, 足関節動作範囲が制限される. 地面からのつま先高さが最大となるのは, 立脚相初期であり足関節背屈動作時となる. すなわち足関節動作範囲の制限は, つま先の高さが低下させると予測できる.

本研究では, 歩行中の足関節動作範囲を次のように計測した. 図 1 において, 対象者の膝関節外顆 B, 足関節外果 C, 第 5 中足骨粗面 D, 踵 E にマーカを取り付け, デジタルビデオカメラより得られたデータから, 歩行中の足関節動作範囲を求めた. 図 1 の θ_1 を足関節動作範囲の基準とし, θ_2 を足関節伸展角度, θ_3 を屈曲角度とする. 足関節動作範囲 θ_σ は, 式 (2) より求めた.

$$\theta_\sigma = \theta_2 - \theta_1 + \theta_1 - \theta_3 \qquad (2)$$

2.2.3. 膝関節高さ

歩行中遊脚期の膝関節低下は, ひっかかりによる転倒と関係があると考えられる. 本研究では, 歩行中膝関節の最大高さが, 歩行中のひっかかりに関係すると考え, 膝関節の高さを計測した.

図 1 の膝関節外顆 B にマーカを取り付け, デジタルビデオカメラから得られたデータより, 歩行中の膝関節高さを求めた. 図 1 の f_y を基準とし, 膝関節高さの最大値を $f_{y\,max}$ とする. 膝関節高さは, 式 (3) より求めた. 次に膝関節高さを対象者の下肢長で正規化した. ここで下肢長は, 対象者の上前腸骨棘から外顆までの距離である.

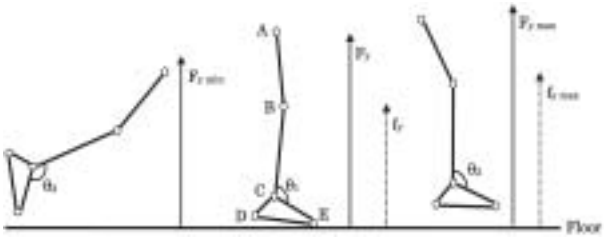


図 1. 足関節動作範囲, 膝関節高さ, 大転子変動量の計測位置

$$f_\sigma = f_{y\,max} - f_y \qquad (3)$$

2.2.4. 大転子変動量

歩行中の身体重心位置は上下, 左右方向に変動する. 身体重心位置の上下の変動量が, 小さく滑らかになると, 歩行中のエネルギー消費量が低下すると報告されている[15)].

本研究では, 身体重心位置の変動量を表すものとして, 身体重心の近くにあるとされる大転子にマーカを取り付けた[16)], デジタルビデオカメラから得られたデータより, 歩行中の大転子変動量 F_δ を求めた. 図 1 の F_y を大転子の位置の基準とし, $F_{y\,max}$ を大転子の最大高さ, $F_{y\,min}$ を大転子の最小高さとする. 大転子の変動量 F_δ は式 (4) より求めた. 次に大転子変動量 F_δ を対象者の下肢長で除し正規化した.

$$F_\sigma = F_y - F_{y\,min} + F_{y\,max} - F_y \qquad (4)$$

2.3. 足指に関する項目

2.3.1. 足指外転距離

足指の柔軟性 (足指外転距離として表現する) が低下すると筋力が適切に発揮されない[17)]. そこで足指外転距離に着目した.

足指外転距離の計測は, 次のように計測した. 安全のために対象者の姿勢は椅座位とした. 対象者の姿勢は, 膝関節を 90 度として, 踵を上げないように注意した. ノギスを用い, 足母指と第二指を最大に開いた距離 l を計測した. 計測回数は右足 2 回行い, 2 回のうち大きい方の値を記録した. 図 2 に足指外転距離の計測状況を示す.

2.3.2. 足指屈曲角度

立脚相後期の蹴りだし力には, 前脛骨筋, 下腿三頭筋, 足底筋が関係するが, 最終的な蹴りだし力には足母指の動作範囲 (足指屈曲角度として表現する) が制限されると, 筋力が十分に発揮されない恐れがある[6)]. そこで足指屈曲角度に着目した.

足指屈曲角度の計測では, 次のように計測した. 安全のために対象者の姿勢は椅座位とした. 対象者の姿勢は, 膝関節を 90 度とし, 踵を上げないように注意した. 万能



図 2. 足指外転距離



図 4. 足指間圧力計測器



図 3. 足指屈曲角度

角度計を用い, 図 3 の ① の角度を計測した. 計測回数は右足 2 回行い, 2 回のうち大きい方の値を記録した.

2.3.3. 足指間圧力

足指間圧力は, 足母指と第二指間の挟む力を計測するものであり, 静的な状態で下肢筋力を定量的に簡便に評価できる[6]. 図 4 に足指間圧力計測器を示す. 椅座位で安全かつ簡便に下肢筋力を評価できる. 膝関節および足関節を 90 度とし, 踵を上げないように注意した. 計測回数は右 2 回行い, 2 回のうち大きい方の値を記録した.

2.3.4. 最大一歩幅

加齢により, 股関節の柔軟性が低下し, 下肢の前後方向の関節可動域が減少する. そして片足を踏み出し, 最大一歩幅の姿勢を維持するためには, アイソメトリック収縮を必要とする.

両足を揃えた立位から, 計測対象の足をゆっくりとずらすように最大に前方に踏み出して, その距離を計測した. 手で足を支持することを禁止した. 最大一歩幅は右 2 回行い, 2 回のうち大きい方の値を記録した. そして最大一歩幅では, 対象者の下肢長で正規化した.

2.4. 主成分分析によるパラメータの要約

2.4.1. 対　象　者

対象者は特別養護老人ホームに在住の高齢者 10 名 (76〜96 歳, 平均年齢 80.6±6.1 歳) である. 対象者はすべて自立歩行可能である. 対象者には, 計測データを研究で使用することを十分に説明した. また計測前にも口頭説明を行い, 対象者の同意を得た上で実験を行った.

毎回計測前には, 看護師が対象者の体調や気分などを聴取した. 計測に支障ない程度に対象者に付き添い, 転倒などの予期せぬ事故を防止した.

2.4.2. 主成分分析による実験結果

高齢者の下肢機能を多面的評価するために, 計測データを主成分分析によって解析し下肢機能評価尺度を導いた.

計測した 8 項目の平均値と標準偏差を表 1 に示す. 主成分分析の計算には相関行列を用いた. 因子負荷量を表 2 に示す. 固有値が 1 以上の主成分として, 第三主成分までが得られ, 累積寄与率が 57.8%であった. 第一主成分の寄与率は 26.2%であった. 足関節動作範囲, 足指外転距離, 最大一歩幅の 3 項目が関与した. 第二主成分は寄与率は 20.2%で, 歩行バランス値, 大転子変動量, 膝関節高さに関与した. 第三主成分は寄与率は 11.4%で, 足指屈曲角度, 足指間圧力が関与した. 第一主成分は, 下肢柔軟性を表す主成分と解釈される. 第二主成分は, 歩行能力を表す主成分と解釈される. 第三主成分は, 下肢筋力を表す主成分と解釈される.

足指屈曲角度は, 主成分分析の結果より下肢筋力に分類された. 足指屈曲角度は, 対象者に足指を丸め込むようにと指示をし, 足指を丸め込む動作が, 足指間圧力の計測と類似する点が多い. 足指屈曲の動作は, 歩行中の蹴りだしの力の最終的な筋力発揮経路である. そのため足指屈曲角度は, 下肢筋力に関係する主成分と解釈した.

表 1 の結果に基づき, 以下の算出式から下肢柔軟性, 歩行能力, 下肢筋力の主成分得点を求め, 下肢機能評価尺度を作成した. パラメータの係数は各主成分分析での各パラメータの固有ベクトルの値である. 下肢柔軟性の平均値と標準偏差は, 65.3±6.5 点であった. 歩行能力は 53.1±5.0 点, 下肢筋力が 70.9±6.7 点であった.

$$\text{下肢柔軟性} = 0.44\times X_1 + 0.44\times X_2 + (-0.51)\times X_3$$

$$\text{歩行能力} = 0.39\times X_4 + (-0.45)\times X_5 + 0.54\times X_6$$

$$\text{下肢筋力} = (-0.46)\times X_7\times(-1) + (-0.74)\times X_8 \times(-1)$$

X_1: 足関節作動範囲, X_2: 足指外転距離, X_3: 最大一歩幅, X_4: 歩行バランス値, X_5: 大転子の変動量, X_6: 膝関節の高さ, X_7: 足指屈曲角度, X_8: 足指間圧力

表 1. 計測項目の平均値と標準偏差

計測項目［単位］	平均値±SD n=10
足関節動作範囲[deg]	37.2±8.7
足指外転距離[cm]	1.5±0.7
最大一歩幅	1.12±0.2
歩行バランス値	1.8±0.1
大転子変動量	0.14±0.01
膝関節高さ	0.12±0.02
足指屈曲角度[°]	28.0±7.1
足指間圧力[N]	2.5±1.2

表 2. 主成分分析の結果

計測項目	下肢柔軟性	歩行能力	下肢筋力
足関節動作範囲	0.44	0.23	0.17
足指外転距離	0.44	-0.29	0.27
最大一歩幅	-0.51	0.17	-0.06
歩行バランス値	0.39	0.39	0.21
大転子変動量	0.06	-0.45	0.29
膝関節高さ	0.19	0.54	0.02
足指屈曲角度	0.34	-0.42	-0.46
足指間圧力	0.23	0.14	-0.74
寄与率 [%]	26.2	20.2	11.4

3. メディカルフットケア介入による主成分得点の変化

下肢機能評価尺度の信頼性評価として, メディカルフットケア (以下, フットケアとする) の効果を推定した. 対象者は特別養護老人ホームに在住の高齢者 10 名 (76〜96 歳, 平均年齢 80.6±6.1 歳) である. 足爪の異常の種類は, 爪の変色や痛みを伴う足爪異常, 例えば, 深爪, 巻爪, 肥厚爪, 爪白癬などであった. フットケアは下肢機能に関連する下肢筋力, 姿勢制御能, 歩行能力の維持, 改善に有効とされる[6)7)18)]. したがって, 下肢機能評価尺度が, フットケアにより維持, 改善されれば, 提案した評価尺度の有用性が示唆される. フットケア期間は一年間とし, 月に 1 回, 週, 曜日を決めて評価を行った.

フットケアとは, 足爪の異常の一種である巻爪や肥厚などを改善・予防するために, 適切な爪きりや肥厚部分の除去などを行うケア手法の一つである. また, フットケアの基本的な一連の流れは, (1) 皮膚と爪の状態観察, (2) 足を洗い, 角質をとり乾かす, (3) 正しく爪を切る, (4) 足部全体のマッサージ, となる. 本研究では, メディカルフットケア JF 協会に協力を要請し, 対象者の足爪のケアを実施した.

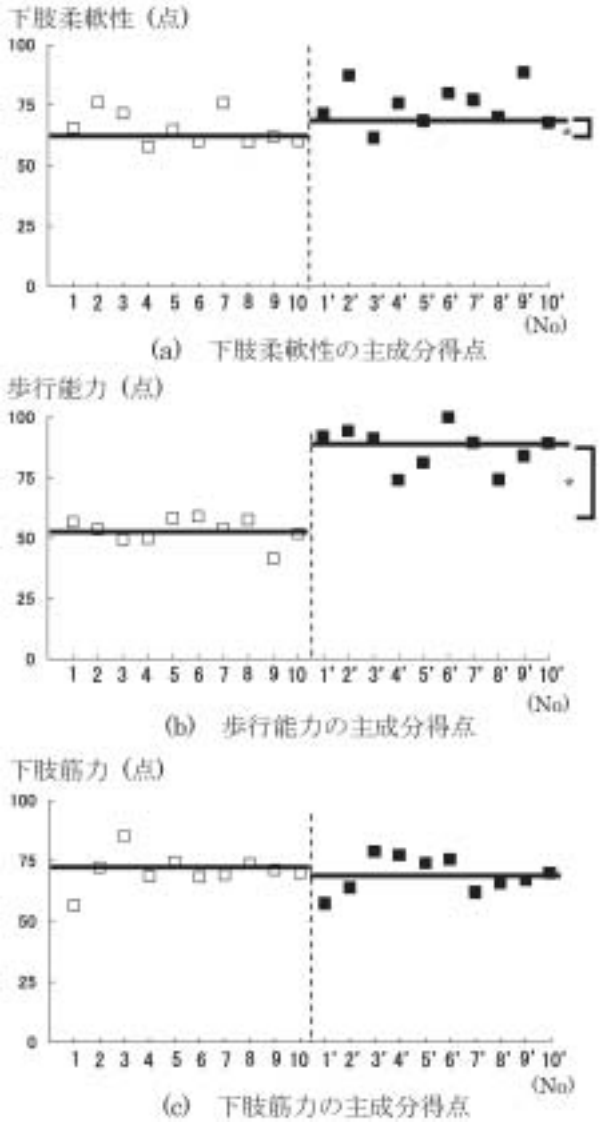


図 5. 下肢柔軟性, 歩行能力, 下肢筋力の主成分得点の結果. □ フットケア前, ■ フットケア後, 横線は各群の平均と標準偏差 ($p < 0.05$)

フットケアは美容的に行うマニキュア, メイクアップ, 付け爪, ネイルアートなどのフットネイルと区別される. また, フットケアを行う専門員は, 皮膚や足爪の構造, 生理機能, 足に起こる病気を判断かつケアする知識を必要とする[19)].

本研究の下肢機能評価尺度の利用面を検討するために, 対象者のフットケア前後の主成分得点の変化について検討を行った. フットケア前後の主成分得点の結果を図 5 に示す. 図 5(a) の下肢柔軟性の平均値と標準偏差は, フットケア前が 65.3±6.5, フットケア後が 74.7±8.3 であった. 図 5(b) の歩行能力では, フットケア前が 53.1±5.0, フットケア後が 86.9±8.1 であった. 図 5(c) の下肢筋力

では, フットケア前が 70.9±6.7, フットケア後が 69.1±6.9 であった. 下肢機能評価尺度の結果は, 下肢筋力の結果を除いてフットケア前よりフットケア後の平均値が有意に高い値を示した.

フットケア前後における主成分得点の変化は, 提案した評価尺度の有用性を示すと考えられる.

4. 考　　察

下肢機能評価尺度の作成では, 下肢機能に関連する計測項目を評価, 表示できるように 8 項目を実際に計測した. 選定した計測項目は, 主成分分析によって下肢柔軟性, 歩行能力, 下肢筋力の 3 つのパラメータに要約した.

足指外転距離や足指屈曲角度は, 足指の可動範囲中の足指の動きを制御するための機能を確保する必要がある. 下肢柔軟性および下肢筋力の主成分得点の維持, 向上の理由は, フットケアによって足指外転距離と足指屈曲角度が向上したことから, 足指の可動範囲の拡大と足指の制御能向上によるものと考える.

前足部は, 可動性があり, 身体を前方に押し出す推進力として機能する部分である. また, 歩行に及ぼす影響が高く歩行の速度上昇において推進力の確保およびバランス確保に影響があるとされる[20]. 下肢柔軟性および歩行能力の主成分得点の向上は, フットケアによって足関節動作範囲と膝関節高さが維持, 改善したことから, 足関節動作範囲の拡大と地面を蹴ることによる身体を前方に推進させる機能向上によるものと考える. さらに歩行能力の主成分得点に関係する歩行バランス値と大転子の変動量が改善した理由は, 歩行中のバランス機能が向上したことによるものと考える.

フットケア前後における主成分得点の結果では, 下肢柔軟性, 歩行能力の主成分得点の向上が確認された. 下肢筋力の主成分得点の結果では, 維持の傾向が確認された. この理由として, 本稿の対象者は, フットケアは受けたものの, 他には特別な運動すなわち, 下肢筋力を増すような運動指導を受けていない. そのため, 下肢筋力の主成分得点は大きな向上が認められなかったものの, 維持あるいは少しでも改善の兆しが見えたことから, フットケアの効果であったと考える.

下肢機能評価尺度は, 改善が必要な下肢機能のパラメータを示すことができるので, 高齢者に対してどのような運動をしたらよいかを教示することが容易になると考える.

5. 結　　論

本稿では, 高齢者や運動実施者などの身体機能の計測結果についての理解を助けるために, 下肢機能評価尺度を作成し, その応用について考察した. その結果, 以下が明らかになった.

(1) 主成分分析の結果により, 8 計測項目を 3 つのパラメータに要約できた.

(2) フットケアによって各主成分得点が維持, 向上しており, 提案した評価尺度が下肢機能の評価手法として利用できることが示された.

転倒予防の観点から下肢機能評価尺度を用いた転倒リスクの評価手法の提案が期待される.

引 用 文 献

1) 厚生労働省: 国民生活基礎調査 (2000).
2) A. Province, E. C. Hadley, M. C. Hornbrook, L. A. Lipsitz, J. P. Miller, C. D. Mulrow, M. G. Ory, R. W. Sattin, M. E. Tinetti, S. L. Wolf: The effects of exercise on falls in elderly patients. a preplanned meta-analysis of the FICSIT trials; JAMA, Vol. **273**, (1995) pp.1341–1347.
3) 木村みさか, 奥野　直, 岡山寧子, 田中靖人: 高齢者の立位姿勢保持能に関する一考察; 体育科学, Vol. **26**, (1998) pp. 103–114.
4) 島田裕之, 内山　靖, 加倉井周一: 高齢者の日常生活内容と身体機能に関する研究; 日本老年医学会誌, Vol. **39**, No. 2, (2002) pp. 197–203.
5) 山下和彦, 斎藤正男: 高齢者の転倒防止能力の足指間圧力計測による推定; 計測自動制御学会, Vol. **38**, No.11, (2002) pp. 952–957.
6) 山下和彦, 野本洋平, 梅沢　淳, 宮川晴妃, 川澄正史, 小山裕徳, 斎藤正男: 高齢者の足部・足爪異常による転倒への影響; 電気学会論文誌 C, Vol. **124**, No. 10, (2004) pp. 2057–2063.
7) Yohei Nomoto, Kazuhiko Ymashita, Haruki Miyagawa, Hironori Koyama, Masashi Kawasumi: Effect of Walking Ability on Aged by Medical Foot-Care; The 12 th International Conference on Biomedical Engineering, CDROM, (2005).
8) 眞野行生, 中根理江: 高齢者の歩行障害と転倒の要因; Journal of Clinical Rehabilitation, Vol. **7**, No. 3, (1998) pp. 243–247.
9) 木村みさか, 田中靖人, 岡山寧子: 歩行テストからみた高齢者の体力; Japanese Journal of Sports Sciences, Vol. **14**, No. 4, (1995) pp. 435–444.
10) J. E. Himann, D. A. Cunningham, P. A. Rechnitzer, D. H. Paterson: Age-related changes in speed of walking; Medicine Science in Sports Exercise, Vol. **20**, No. 2, (1988) pp. 161–166.
11) M. Kaneko, Y. Morimoto, M. Kimura, K. Fuchimoto, T. Fuchimoto: Biomechanical analysis of walking and fitness testing in elderly women, In. M. Kaneko (ED.): Fitness for the aged, disabled, and industrial worker; Human Kinetics Publishers, (1990) pp. 84–89.

12) A. M. Ferradez, J. Pailhous, M. Durup: Slowness in elderly gait; Experimental Aging Research, Vol. **16**, No. 2, (1990) pp. 79–89.
13) F. J. Imms, O. G. Edholm: The assessment of gait and mobility in the elderly; Conference on the Ageing Brain, Vol. **8**, No. 4, (1978) pp. 261–267.
14) 益田　允, 江橋　博: 中高年齢者の歩行姿勢; 体力研究, No. **21**, (1971) pp. 28–36.
15) 山本澄子: 下肢装具のバイオメカニクス—片麻痺歩行と装具の基礎学力—; 医歯薬出版株式会社 (1996).
16) I. A. Kapandji: カパンディ 関節の生理学 II 下肢; 医歯薬出版, (1992) pp. 218–243.
17) 山下敏彦, 片平弦一郎, 倉　秀治, 石井清一, 横沢均, 太田　勲, 成田寛志, 石塚明温: ストレッチングの効果に対する電気生理学的解析; 臨床スポーツ医学, Vol. **4**, (1987) pp. 47–49.
18) 野本洋平, 山下和彦, 宮川晴妃, 小山裕徳, 川澄正史: 高齢者のメディカルフットケアによる歩行機能改善効果; 日本生体医工学 2004 予稿集, 日本生体医工学会, Vol. **42**, (2005) pp. 365.
19) 宮川晴妃編: メディカルフットケアの技術; 日本看護協会出版会, (2003) pp. 104–115.
20) 岩間博哉, 竹村　裕, 上田　淳, 松本吉央, 小笠原　司: 足指免荷時足指圧力計測に基づく歩行運動に及ぼす足指機能解明; 日本機械学会論文集 C, Vol. **70**, No. 689, (2004) pp. 213–220.

講 演 リ ス ト （平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
T. Okada	International Conference on Photochemistry 2007	Benzene and benzene aqueous solution in capillary and mesoporous materials	2007–7
岡田　正, 山中健一, 大谷　修, 後藤康友, 谷　孝夫, 稲垣伸二	光化学討論会	フェニレンシリカメソ多孔体の励起状態ダイナミクス	2007–9
山中健一, 岡田　正, 後藤康友, 大橋雅卓, 溝下倫大, 谷　孝夫, 稲垣伸二	分子科学討論会	メソ多孔体骨格芳香族架橋基の励起状態ダイナミクス	2007–9
猪飼正道, 大谷　修, 山中健一, 後藤康友, 岡田　正, 稲垣伸二	応用物理学会	メソポーラス有機シリカハイブリッド材料から蛍光色素への高効率エネルギー移動	2007–3
K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, Y. Kajii	International Conference on Photochemistry (ICP 2007)	UV–Light–Induced Water–Droplet formation from wet ambient air	2007–7
K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, Y. Kajii, Y. Sakamoto, M. Kawasaki	Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry	UV–Light–Induced Water–Aerosol formation from wet ambient air	2008–1
吉 原 經 太 郎	JST 戦略研究研究発表会	光照射による湿潤空気からの水滴生成	2007–6
三輪朋宏, 森下桂嗣, 佐々木勝寛, 黒田光太郎, 田中一英	日本金属学会春期大会	水素吸蔵 MgNi, MgNiLa 系ナノ構造合金の TEM 観察	2007–3
三輪朋宏, 田中一英, 佐々木勝寛, 黒田光太郎	日本金属学会秋期大会	水素吸蔵 Mg-Ni-La 合金ナノ構造の評価 I. 高分解能電顕観察	2007–9
三輪朋宏, 田中一英, 佐々木勝寛, 黒田光太郎	日本金属学会秋期大会	水素吸蔵 Mg-Ni-La 合金ナノ構造の評価 II. 加熱による構造変化のその場観察	2007–9
K. Tanaka, T. Miwa, K. Morishita, K. Sasaka, K. Kuroda	6th Pacific RIM International Conference on Advanced Materials (PRICM-6)	HRTEM study of nanostructures in hydrogen–absorbing Mg-Ni and Mg-Ni-La alloys prepared by melt–spinning	2007–11
H. Wakabayashi, T. Honma	21st International Congress on Glass (Strasbourg)	Properties of silver phosphate glass and prediction of ion–exchange process for the application to gradient–index design	2007–7
若林　肇, 山下　勝	第 48 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会	3 種イオンが関与したガラスのイオン交換における濃度分布の理論予測	2007–11
若林　肇, 本間隆彦	18th Meeting on Glasses for Photonics	屈折率分布形成のための銀含有リン酸塩ガラスの物性およびイオン交換シミュレーション	2008–1
若林　肇, 本間隆彦	日本セラミックス協会 2008 年年会	リン酸塩ガラスにおける耐水性の改善と銀–アルカリ混合カチオンガラスの物性	2008–3
水 谷 宇 一 郎	豊田理化学研究所第 3 回研究報告会	固体物理学の誕生と Hume–Rothery 則 —20 世紀前半から今日まで—	2007–5
U. Mizutani, T. Yamaguchi, H. Ikuta, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka	6th International Workshop on Processing and Applications of Superconducting (RE)BCO Large Grain Materials, (Cambridge Univ., U. K.)	Construction of superconducting bulk magnet magnetron sputtering apparatus for fabrication of highly reflective optical mirrors	2007–9

講 演 リ ス ト （平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
U. Mizutani	International Workshop on Fundamental Issues of Metallic Glasses (Kunming and Guilin, China)	Across Metal-insulator transition in M_xSi_{100-x} ($4 \leq x \leq 83$) (M＝V, Ti, La and Ce) amorphous alloys	2007-10
U. Mizutani, T. Yamaguchi, H. Ikuta, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka	20th International Symposium on Superconductivity (Tsukuba, Japan)	Fabrication of Mo/Si multilayer mirrors in extreme ultraviolet lithography by means of superconducting bulk magnet magnetron sputtering	2007-11
水谷宇一郎, 旭　良司, 則竹達夫, 佐藤洋一, 竹内恒博	準結晶研究会 (東北大, 仙台)	ヒュームロザリー電子濃度則の普遍性とその限界に関する検証	2007-12
水谷宇一郎, 旭　良司, 則竹達夫, 佐藤洋一, 竹内恒博	日本金属学会春期大会 (武蔵工大, 東京)	Ag_5Li_8 ガンマ相と B2 型 AgLi 相金属間化合物の電子構造と相安定化機構 (II)	2008-3
張　紀久夫	理研シンポジウム (埼玉, 和光市)	ε, μ より一般性のある巨視的感受率の導出	2007-5
K. Cho	Complex Optics in Mesoscopic Materials (Erice, Italy)	New aspects of microscopic nonlocal theory: resonant process in a structured matrix and derivation of new macroscopic Maxwell equations beyond ε and μ description	2007-7
張　紀久夫	上村洸教授記念講演会	巨視的マクスウェル方程式の再構築	2007-8
張　紀久夫	日本物理学会 (北大)	微視的非局所応答から導かれる巨視的マクスウェル方程式: 旋光性を含む「単一の」感受率	2007-9
K. Cho	Theory seminar, Cardiff University, Dpt. Physics and Astronomy	Reconstruction of macroscopic Maxwell equations	2007-10
張　紀久夫	光物性研究会 (大阪市大)	巨視的マクスウェル方程式の再構築	2007-12
K. Cho	Workshop on “Challenges and Opportunities on Nano-Optics” Fudan Univ. (上海)	Macroscopic Maxwell equations derived from microscopic nonlocal response theory: Consequence in the quest of left-handed materials	2007-1
張　紀久夫	日本応用物理学会シンポジウム (青山学院大)	ナノ物質の光励起と電磁相互作用	2007-3
S. F. El-Mashtoly, H. Takahashi, T. Shimizu, T. Kitagawa	The 13th International Conference of Inorganic Chemistry	UV resonance Raman investigation of the functional mechanism of EcDOS protein; Utilization of heme 6-proionate hydrogen bond network	2007-7
北　川　禎　三	生体分子科学講演会	ガスセンサーヘム蛋白質の情報検出・伝達の構造化学	2007-7
北　川　禎　三	生物無機化学若手夏の学校	ヘム蛋白質におけるヘムから蛋白への情報伝達メカニズム	2007-8
北川禎三, 水谷泰久, 内田　毅	科研費特別推進研究最終ヒアリング会	蛋白質動的高次構造検出法の開発及びそれを用いた蛋白質構造・機能相関の解明	2007-10
T. Kitagawa	International Symposium on Metallomics	Structural chemistry involbed in information detection and transmission by gas sensor heme proteins: Resonance Raman investigation	2007-11

講 演 リ ス ト （平成19年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
T. Kitagawa	Tokyo International Symposium of Time- and Space-Resolved Vibrational Spectroscopy	Stationary and time-resolved resonance Raman study on the information cummunication mechanism from heme to protein in heme proteins	2008-1
竹田陽一, 吉村　哲, 高野雅志, 浅野秀文, 松井正顯	日本応用磁気学会	Co_2MnGe 薄膜の表面平坦性および Co2MnGe を用いたトンネル接合膜の TMR 効果に及ぼす結晶配向度, 配向面の影響	2007-9
中村泰貴, 竹田陽一, 山地一史, 吉村　哲, 浅野秀文, 松井正顯, 石田尚治, 能崎幸雄, 松山公秀	日本応用磁気学会	Fe_2CrSi ホイスラー合金薄膜の結晶構造と磁性	2007-9
中村泰貴, 山地一史, 竹田陽一, 吉村　哲, 浅野秀文, 松井正顯, 木村昭夫, 石田尚治	日本金属学会	$Fe_2Cr_{1-x}Ti_xSi$ フルホイスラー合金バルクおよび薄膜の構造と磁気特性	2007-9
S. Yoshimura, H. Asano, Y. Nakamura, K. Yamaji, Y. Takeda, M. Matsui, S. Ishida, Y. Nozaki, K. Matsuyama	52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference	Crystalline structure and magnetic property of Fe_2CrSi Heusler alloy films —New ferromagnetic material for high performance MRAM—	2007-11
山地一史, 中村泰貴, 竹田陽一, 吉村　哲, 浅野秀文, 松井正顯, 石田尚治, 木村昭夫, 池永英司, A. Rajanikanth, 宝野和博	応用物理学会	ホイスラー合金 $Fe_2Cr_{1-x}Ti_xSi$ の磁気特性と電子構造	2008-3
深谷直人, 中村泰貴, 山地一史, 竹田陽一, 吉村　哲, 浅野秀文, 松井正顯, 石田尚治, A. Rajanikanth, 宝野和博	日本金属学会	$Fe_2Cr_{1-x}M_xSi$ (M＝Ti, V) フルホイスラー合金の構造と磁性	2008-3
蜂矢真弘, 有村恭平, 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	MRI 顕微鏡による直径 200μm 円筒中の 3He-4He 混合液体の相分離面の画像化 2	2007-9
M. Jeong, M. Song, T. Ueno, T. Mizusaki, Y. Sasaki, A. Matsura, K. Fukuda, M. Chiba, S. Lee	日本物理学会	Novel spin dynamics of metallic Si: P at very low temperatures and high magnetic fields	2007-9
M. Hachiya, K. Arimura, T. Ueno, K. Fukuda, Y. Sasaki, T. Mizusaki, A. Matsubara	International Symposium of PSM-2007	Visualization of the phase-separated ^{3}He-^{4}He mixtures in 200 μm diameter tube by using MRI microscope	2007-11

講 演 リ ス ト （平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
M. Shibata, T. Arai, A. Fukuda, H. Funahashi, T. Haseyama, S. Ikeda, K. Imai, Y. Isozumi, T. Kato, Y. Kido, A. Matsubara, S. Matsuki, T. Mizusaki, T. Nishimura, D. Ohsawa, A. Sawada, Y. Takahashi, M. Tosaki, S. Yamada, K. Yamamoto	International Symposium on Low Temperature Detectors	Practical design for improving the sensitivity to search for dark matter axions with Rydberg atoms	2007-7
T. Kunimatsu, A. Matsubara, K. Izumina, T. Sato, M. Kubota, T. Takagi, Yu. M. Bunkov T. Mizusaki	International Symposium on Quantum Fluid and Solid-2007	Quantum fluid dynamics of rotating superfluid ^{3}He in aerogel	2007-8
T. Arai, A. Fukuda, H. Funahashi, T. Haseyama, S. Ikeda, K. Imai, Y. Isozumi, T. Kato, Y. Kido, A. Matsubara, S. Matsuki, T. Mizusaki, T. Nishimura, D. Ohsawa, A. Sawada, Y. Takahashi, M. Tosaki, K. Yamamoto	International Symposium on Quantum Fluid and Solid-2007	A high-sensitivity microwave-single-photon detector with rydberg aoms at low temperature	2007-8
有村恭平, 蜂矢真弘, 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	MRI 顕微鏡による ^{3}He 液体の高解像度の画	2008-3
K. Kunimatsu, A. Matsubara, K. Izumina, T. Sato, M. Kubota, Yu. M. Bunkov, T. Mizusaki	International Symposium on Vortex-V	Observation of vortex-creeping in superfluid ^{3}He B-like phase in aerogel by the HPD	2007-10
杉山和裕, 千葉明朗, 菊池彦光, 光藤誠太郎, 松原　明, 水崎隆雄, 福田耕治, M. Song, M. Jeong, S. Lee	日本物理学会	P-doped Si の高周波 ESR II	2007-9
M. Jeong, M. Song, T. Ueno, T. Mizusaki, Y. Sasaki, A. Matsubara, K. Fukuda, M. Chiba, S. Lee	韓国物理学会	Effects of finite heat capacity of conducting electrons on nuclear Spin-Lattice relaxation in metallic Si: P	2007-10
H. Matsui, S. Mita	2007 IEEE International Symposium on Information Theory	Encoding via Gröbner bases and discrete Fourier transforms for several types of algebraic codes	2007-6

講 演 リ ス ト （平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
H. Matsui	第 30 回情報理論とその応用シンポジウム	Efficient encoding and decoding via discrete Fourier transforms and Gröbner bases for Hermitian codes	2007-11
V. Van, H. Matsui, S. Mita	第 30 回情報理論とその応用シンポジウム	Systematic encoding for finite geometry low density parity check codes based on Gröbner bases	2007-11
三田誠一, 松井　一	電子情報通信学会磁気記録・情報ストレージ研究会	磁気記録チャネル用信号処理方式の研究経過と今後の展望	2007-12
渡　部　行　男	日本物理学会	「はじめに」(シンポジウム: 強誘電体分域の測定法の新展開と新しい分域像)	2008-3
渡　部　行　男	日本物理学会	強誘電体 180° 分域理論の整合性の検討	2008-3
加来, 宮内, 根本, 渡部	日本物理学会	超高真空原子間力顕微鏡 (UHV-AFM) による清浄化 BaTiO 3 表面の観察	2008-3
松元, 加来, 根本, 渡部	日本物理学会	BaTiO3 単結晶の伝導異常と構造との関係	2008-3
Y. Watanabe, D. Matsumoto, Y. Urakami, S. Kaku	American Physical Society March Meeting	Intrinsic bipolar carrier *e-/h*+ layer on clean surface of insulating BaTiO3	2008-3
Y. Watanabe	11th European Meeting on Ferroelectricity (Slovenia)	Re-examination of depolarization instability and expression of permittivity	2007-9
Y. Watanabe, D. Matsumoto, Y. Urakami	11th European Meeting on Ferroelectricity (Slovenia)	Finding of bipolar carrier (*e-/h*+) layer on clean surface of insulating BaTiO3 crystal intrinsic to ferroelectrics (Invited talk)	2007-9
D. Matsumoto, Y. Urakami, Y. Watanabe	11th European Meeting on Ferroelectricity (Slovenia)	Carrier generation at ferroelectric phase transitions evidenced in Conductivity-Overshooting	2007-9
S. Kaku, Y. Watanabe	11th European Meeting on Ferroelectricity (Slovenia)	PTCR-like property of Lattice-Mismatched epitaxial BaTiO3 films	2007-9
Y. Watanabe	IBM Zurich Lab.	Bipolar carrier (*e-/h*+) layer on clean surface of insulating BaTiO3 crystal intrinsic to ferroelectrics (Invited talk)	2007-9
渡部行男, 他	日本物理学会	シンポジウム: 強誘電体分域の測定法の新展開と新しい分域像を企画した	2008-3
齋藤大輔, 斎藤恵一, 納富一宏, 斎藤正男	第 46 回日本生体医工学会大会	均等色空間による標準リンク色の視認性評価	2007-4
齋藤大輔, 斎藤恵一, 斎藤正男	電気学会 医用・生体工学研究会	注視点計測を用いた可読性評価 ―コントラストと視認性の関係―	2007-5
湯浅将英, 斎藤恵一, 武川直樹	電気学会 医用・生体工学研究会	創作した抽象顔アイコンを見たときの脳活動 ―コミュニケーションにおける抽象顔の効果―	2007-5
安藤貴泰, 百瀬桂子, 田中慶太, 斎藤恵一	電気学会 医用・生体工学研究会	視空間的記憶課題遂行時の脳活動の検討	2007-5
湯浅将英, 斎藤恵一, 武川直樹	電気学会 医用・生体工学研究会	創作した抽象顔アイコンを見たときの脳活動 ―コミュニケーションにおける抽象顔の効果―	2007-5
斎藤恵一, 武川直樹	バイオメディカル・ファジィ・システム学会 第 20 回年次大会	ヒューマン・コンピュータ・インタラクション中の脳活動	2007-8

講 演 リ ス ト（平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
納富一宏, 斎藤恵一, 齋藤大輔	バイオメディカル・ファジィ・システム学会 第 20 回年次大会	自己組織化マップによる Web 視認性の分析と考察	2007-8
斎　藤　恵　一	バイオメディカル・ファジィ・システム学会 第 20 回年次大会	量子論とのアナロジーに基づく主観的データの解析に関する考察	2007-8
齋藤大輔, 斎藤恵一, 納富一宏, 斎藤正男	バイオメディカル・ファジィ・システム学会 第 20 回年次大会	L＊u＊v＊ 均等色空間による標準リンク色の視認性評価	2007-8
T. Ando, K. Momose, K. Tanaka, K. Saito	The Second International Conference on Innovative Computing, Information and Control	Brain activation during Visuo-Spatial memory task: an fMRI study	2007-9
K. Saito, N. Mukawa, M. Saito	The Second International Conference on Innovative Computing, Information and Control	Brain activity comparison of different-genre video game players	2007-9
齋藤大輔, 斎藤恵一, 納富一宏, 斎藤正男	第 6 回情報科学技術フォーラム (FIT 2007)	白内障手術前後での視認性変化	2007-9
湯浅将英, 中谷浩基, 斎藤恵一, 武川直樹, 大山　実	フォーラム顔学 2007 第 12 回日本顔学会	コミュニケーションにおける抽象顔の分類と脳反応	2007-9
齋藤大輔, 斎藤恵一, 斎藤正男	平成 19 年電気学会 電子・情報・システム部門大会	眼球運動の解析による可読性評価	2007-9
齋藤大輔, 斎藤恵一, 納富一宏, 斎藤正男	第 5 回生活支援工学系学会連合大会	健常者と白内障患者の青系文字色に関する視認性比較	2007-10
遠藤　剛, 関川康太, 王　力群, 斎藤恵一, 川澄正史	人と福祉を支える技術フォーラム 2008	環境操作が再認時の脳活動に及ぼす影響	2008-3
小林利泰, 関川康太, 王　力群, 斎藤恵一, 川澄正史	人と福祉を支える技術フォーラム 2008	視覚情報から連想される音イメージが聴覚情報処理中枢の活動に与える影響	2008-3
小澤達也, 関川康太, 王　力群, 斎藤恵一, 川澄正史	人と福祉を支える技術フォーラム 2008	小説と漫画本の読書時の脳活動部位の違い	2008-3
青羽修二, 関川康太, 王　力群, 斎藤恵一, 川澄正史	人と福祉を支える技術フォーラム 2008	課題遂行に用いる片手と脳活性状態との関係	2008-3
板谷恭平, 関川康太, 王　力群, 斎藤恵一, 川澄正史	人と福祉を支える技術フォーラム 2008	音楽の種類がゲームプレイ時の脳活動に及ぼす効果	2008-3
大橋俊朗, 亀田憲史, 佐藤正明	第 49 回日本平滑筋学会総会	平滑筋細胞の牽引力計測と骨格構造の力学的役割	2007-7
T. Ohashi, S. Nakamura, N. Sakamoto, M. Sato	11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences	Estimation of mechanical role of intracellular structures in smooth muscle cells by using traction force measurements	2007-10

講 演 リ ス ト （平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
T. Ohashi, S. Nakamura, N. Sakamoto, M. Sato	2007 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science	Biomechanical role of intracellular structures in smooth muscle cells estimated by traction force measurements	2007-11
P. Pramoonjaggo, K. Takahashi, K. Takita, G. Masuya	6th Asia-Pacific Conference on Combustion	Dependence of extinction limits of lean Hydrocarbon/air counterflow premixed flames on pressure	2007-5
高橋和也, 滝田謙一, 升谷五郎	第 45 回燃焼シンポジウム	高圧対向流火炎の伸長消炎限界に及ぼす酸素濃度及び温度の影響	2007-12
S. H. Song, T. Ono, M. Esashi	The 14th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems	Microprobe integrated with single-electron transistor for magnetic resonance force microscopy	2007-6
Y. Li, T. Ono, M. Esashi	The 14th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems	Bimetallic thermal radiation microsensor with integrated dipole antenna	2007-6
Y. G. Jiang, T. Ono, M. Esashi	The 8th international Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments	Development of piezoresistive nanocantilevers for ultra-sensitive force detection	2007-9
中川　淳, 成田史生, 進藤裕英, 水戸裕也	第 19 回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム	傾斜機能圧電センサ・アクチュエータの感知・応答特性	2007-5
成田史生, 進藤裕英, 平間　充	日本機械学会 2007 年度年次大会	電場下における圧電セラミックスの三点曲げによる遅れ破壊挙動	2007-9
T. Tsutsumino, Y. Suzuki, N. Kasagi	14th Int. Conf. Solid-state Sensors, Actuators, and Microsystems (Transducers '07)	Electromechanical modeling of micro electret generator for energy harvesting	2007-6
Y. Suzuki	Invited talk, 2nd Fraunhofer Symp. Micro Energy Technology	Micro energy technology research in Japan	2007-11
Y. Fan, Y. Suzuki, N. Kasagi	7th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2007)	Flame propagation and quenching in ultra-thin quartz combustors	2007-11
C. Marboutin, Y. Suzuki, N. Kasagi	7th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2007)	Optimal design of micro electret generator for energy harvesting	2007-11

講 演 リ ス ト（平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
Y. Sakane, Y. Suzuki, N. Kasagi	7th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2007)	High-performance perfluorinated polymer electret film for micro power generation	2007-11
Y. Tsurumi, Y. Suzuki, N. Kasagi	IEEE Int. Conf. MEMS 2008	Non-contact electrostatic Micro-bearing using polymer electret	2008-1
Y. Suzuki	Invited talk, Forum, Int. Solid State & Circuit Conf.	Fuel-powered micro power generator for mobile applications	2008-2
岡政敬之, 鈴木雄二, 笠木伸英	日本機械学会第 12 回動力エネルギー技術シンポジウム, 東京	熱光発電システムに用いるマイクロ触媒燃焼器の特性評価	2007-6
堤野　匠, 鈴木雄二, 笠木伸英, 柏木王明, 森澤義富	日本機械学会第 12 回動力エネルギー技術シンポジウム, 東京	大変形 MEMS 振動構造を有したエレクトレット発電器の開発	2007-6
鈴　木　雄　二	キーノート, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2007	マイクロ熱流体システム —MEMS と熱工学の接点—	2007-11
Y. Fan, Y. Suzuki, N. Kasagi	日本機械学会熱工学コンファレンス 2007	Microscale gas-phase combustion in ultra-thin quartz channels	2007-11
鈴　木　雄　二	招待講演, μEMS 2007	エレクトレットを用いた環境振動発電	2007-12
大武美保子, 田浦健次朗	第 70 回情報処理学会全国大会	実世界情報並列計算基盤の開発	2008-3
M. Otake	日本統合失調症学会第 3 回大会	Experimental analysis and computational simulation of the attribution of own actions by the multiple forward models	2008-3
中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一, 大武美保子	電子情報通信学会ニューロコンピューティング研究会	他者の視線認知が注意の場の指示線上分布に与える影響	2008-3
江本伸悟, 淺間　一, 大武美保子	電子情報通信学会ニューロコンピューティング研究会	逐次学習可能な多層カオスニューラルネットワークを用いた長期記憶形成	2008-3
大 武 美 保 子	神経系の動作原理解明のための実験と理論の融合をめざすワークショップ	ヒト脳神経系シミュレーション (1): オープンブレインシミュレータの開発	2008-2
大 武 美 保 子	神経系の動作原理解明のための実験と理論の融合をめざすワークショップ	ヒト脳神経系シミュレーション (2): 行為の自他帰属性モデルの開発	2008-2
M. Otake, K. Arai, M. Kato, T. Maeda, Y. Ikemoto, K. Kawabata, T. Takagi, H. Asama	IEEE International Conference on Robotics and Biomimetics	Experimental analysis and computational simulation of the attribution of own actions by the multiple forward models	2007-12
大 武 美 保 子	第 21 回社会的知能発生学研究会	共想法による認知症予防回復支援サービスの開発〜ほのぼの研究所における取り組み〜	2007-12
大 武 美 保 子	会津大学 (特別講義)	記憶の中のまちを共想する	2007-11

講 演 リ ス ト （平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
大 武 美 保 子	第一回柏の葉アカデミア講座	認知症の予防	2007-10
大武美保子, 豊嶋伸基, 三島健稔, 淺間　一	福祉工学シンポジウム 2007	認知症予防を目的とする共想法における会話活性度の解析と評価	2007-10
M. Otake	International Conference on the “Science of Design” Part 1: Workshop	From Neural-simulator to service design	2007-9
大 武 美 保 子	第 25 回日本ロボット学会学術講演会	認知障害支援ロボティクス	2007-9
豊嶋伸基, 三島健稔, 淺間　一, 大武美保子	第 25 回日本ロボット学会学術講演会	エピソード記憶に基づく共想法コミュニケーションの比較評価	2007-9
大武美保子, 豊嶋伸基, 三島健稔, 淺間　一	日本認知科学会第 24 回大会	エピソード記憶に基づくコミュニケーションのための共想法支援システムの開発と認知症予防への応用	2007-9
大 武 美 保 子	2007 年度人工知能学会全国大会	認知症予防回復支援サービスの開発と忘却の科学	2007-6
大 武 美 保 子	日本学術会議 (国際サイエンスデータ分科会) 第一回 知的基盤研究会	Global scientific challenges: Perspectives from young scientists (ICSU) and the steering committee of the science for health and Well-Being initiative (ICSU) 報告	2007-5
大武美保子, 豊嶋伸基, 三島健稔, 淺間　一	日本機械学会ロボティクスメカトロニクス講演会 2007	認知症を予防する共想法の提案と介護予防施設における実施	2007-5
豊嶋伸基, 三島健稔, 淺間　一, 大武美保子	日本機械学会ロボティクスメカトロニクス講演会 2007	共想法支援システムの開発と高齢者による評価	2007-5
M. Otake	ICSU Global Scientific Challenge: Perspectives from Young Scientists	Neural-simulator and trans-disciplinary co-operation	2007-4
竹　内　昌　治	学振 151 委員会ナノバイオ分科会, 早稲田	マイクロ流体デバイス・システム	2007-12
竹　内　昌　治	電気学会機能複合回路実装技術調査専門委員会 (NEC 多摩川)	マイクロ流体デバイスによる生体分子計測	2007-12
竹　内　昌　治	トランスポータ研究会	トランスポータ研究に使えるマイクロ流体デバイス	2007-12
S. Takeuchi	ICSPM	Lipid membrane array for membrane protein analysis	2007-12
S. Takeuchi	MHS 2007	MEMS technology for artificial cells	2007-11
竹　内　昌　治	表面科学会	MEMS による脂質 2 重膜チップ	2007-11
竹　内　昌　治	電気化学会	MEMS による膜タンパク質の機能計測	2007-9
S. Takeuchi	BioKOREA2007	Microfluidic technologies for membrane protein analysis	2007-9
H. Naito, T. Inoue, K. Hase, N. Yamasaki, T. Aikawa, T. Matsumoto, M. Tanaka	12th World Congress of the International Society for Prosthetics and Orthotics	Development of a design support system for hip disarticulation prostheses	2007-8

講 演 リ ス ト （平成19年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
小川淳夫, 大日方五郎, 長谷和徳, A. Dutta, 中山　淳	第22回リハ工学カンファレンス講演論文集	下腿義足ソケットと断端間の接触力の測定	2007-8
G. Obinata, S. Fukada, T. Matsunaga, T. Iwami, Y. Shimada, K. Miyawaki, K. Hase, A. Nakayama	29th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society	Hybrid control of powered orthosis and functional neuromuscular stimulation for restoring gait	2007-8
小川淳夫, 大日方五郎, 長谷和徳, A. Dutta, 中山　淳	日本機械学会2007年度年次大会	下腿義足における内ソケットと皮膚間の接触力の測定	2007-9
留置昌幸, 大日方五郎, 長谷和徳, 中山　淳	日本機械学会2007年度年次大会	マテリアルハンドリング作業における身体動作の生体力学分析	2007-9
小島聡太, 大日方五郎, 長谷和徳, 中山　淳	日本機械学会2007年度年次大会	センサ付自転車エルゴメータと筋骨格モデルによる下肢運動評価システム	2007-9
上田丈裕, 大日方五郎, 長谷和徳, 中山　淳	日本機械学会2007年度年次大会	下肢麻痺者のための機能的電気刺激と動力装具による歩行再建の計算機シミュレーション	2007-9
梶　大介, 長谷和徳, 井上剛志, 石田浩司, 大日方五郎	福祉工学シンポジウム2007	健康増進を目的とした機械的振動刺激による生体反応の評価	2007-10
大西圭一, 大日方五郎, 長谷和徳	福祉工学シンポジウム2007	等尺性収縮時におけるヒトの力知覚能力の解析	2007-10
内藤誠司, 大日方五郎, 長谷和徳, E. H. Wechsler	第28回バイオメカニズム学術講演会	デュアルタスクが立位姿勢制御系に及ぼす影響の解析	2007-11
平手庸介, 大日方五郎, 長谷和徳, 中山　淳	第28回バイオメカニズム学術講演会	独立成分分析による表面筋電位からの手の動作の推定	2007-11
田崎泰弘, 大日方五郎, 長谷和徳	第28回バイオメカニズム学術講演会	スライド作業における受動抵抗と身体動作特性との関係	2007-11
Y. Imai, G. Obinata, K. Hase	2007 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science	Analysis on kinematics and statics of redundant parallel link manipulators with passive joints	2007-11
溝口祐司, 大日方五郎, 長谷和徳, 島田洋一, 松永俊樹, 巌見武裕, 宮脇和人, 中山　淳, 深田俊郎	第50回自動制御連合講演会	機能的電気刺激を併用するパワーアシスト装具による歩行実験	2007-11
長　谷　和　徳	第29回臨床歩行分析研究会定例会	臨床家のための筋骨格モデル解析の基礎	2007-12
長　谷　和　徳	第8回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	筋骨格モデルに基づいた身体動作のシミュレーション	2007-12
Y. Takahashi, S. Imamura, H. Kishida, A. Nakamura	16th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids	Resonant enhancement of third-order optical nonlinearities in single-walled carbon nanotubes	2007-6
高橋佳久, 前田章亘, 濱中　泰, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会第62回年次大会	共鳴励起下における単層カーボンナノチューブの非線形光学応答	2007-9

講 演 リ ス ト （平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
長澤嘉明, 岸田英夫, 今村禎允, 中村新男	日本物理学会第 62 回年次大会	ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光 I	2007-9
長澤嘉明, 岸田英夫, 今村禎允, 中村新男	日本物理学会第 62 回年次大会	ミセル化単層カーボンナノチューブの電場変調分光 II	2007-9
前田章亘, 高橋佳久, 岸田英夫, 安坂幸師, 齊藤弥八, 中村新男, 大嶋　哲, 斎藤　毅	日本物理学会第 62 回年次大会	C_{70} ピーポッドのフェムト秒非線形光学応答	2007-9
高橋佳久, 前田章亘, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会第 63 回年次大会	共鳴励起下における単層カーボンナノチューブの非線形光学応答 II	2008-3
彦坂直輝, 今村禎允, 高橋佳久, 吾郷浩樹, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会第 63 回年次大会	共鳴励起下における二層カーボンナノチューブの非線形光学応答	2008-3
長澤嘉明, 岸田英夫, 中村新男	日本物理学会第 63 回年次大会	ミセル化単層カーボンナノチューブの配向薄膜における電場変調分光	2008-3
劉暁峻, 前田章亘, 岸田英夫, 中村新男, 大嶋　哲, 斎藤　毅	日本物理学会第 63 回年次大会	フラーレンピーポッドの圧力下におけるラマン散乱	2008-3
岸田英夫, 長澤嘉明, 今村禎允, 中村新男	第 34 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム	単層カーボンナノチューブの電場変調吸収スペクトル	2008-3
H. Kishida, Y. Nagasawa, S. Imamura, A. Nakamura	March Meeting 2008 of The American Physical Society	Dark excitons in single-walled carbon nanotubes investigated by electroabsorption spectroscopy	2008-3
小久保聡, 山本和弘, 西成活裕, 山下博史	日本機械学会年会 2007, 講演論文集第 7 巻, pp.155-156, 2007	火災の燃え拡がりと避難行動のシミュレーション	2007-9
小久保聡, 山本和弘, 山下博史, 西成活裕	第 45 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.488-489, 2007	火災時の避難行動のシミュレーション	2007-12
寺　田　智　樹	次世代生命体統合・分子スケール 秋のミニ集会	ミオシン滑り運動とカメレオン Go モデル	2007-11
寺田智樹, 笹井理生	日本生物物理学会第 45 回年会	アクチンフィラメント上のミオシン頭部のバイアス運動への疎水および静電相互作用の寄与	2007-12
山下貴弘, 笹井理生, 寺田智樹	日本生物物理学会第 45 回年会	アデニル酸キナーゼにおけるアロステリックコミュニケーションのカメレオン Go モデルによる研究	2007-12
依田充正, 江口浩平, 寺田智樹, 笹井理生	日本生物物理学会第 45 回年会	シャッフリングとアロステリック転移を用いた KaiC 概日リズムのモデル化	2007-12
依田充正, 江口浩平, 寺田智樹, 笹井理生	第 14 回日本時間生物学会学術大会	シャッフリングとアロステリック転移を用いた KaiC 概日リズムのモデル化	2007-11
M. V. Rekharsky, H. Yamamura, K. Kim, Y. Inoue	4th Asian Cyclodextrin Conference 2007 (ACC 2007)	Recognition of peptide sequence by cyclodextrins and cucurbiturils	2007-5
H. Yamamura	4th Asian Cyclodextrin Conference 2007 (ACC 2007)	Chemistry of β-Cyclodextrin polysulfonates providing a comprehensive 6-*O*-sulfonates library	2007-5

講 演 リ ス ト （平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
山村初雄, 五島いつ香, 坂井伸江, 伊豆原暢子, 川井正雄	第 25 回シクロデキストリンシンポジウム	リン酸エステル分解性自己包接錯体; 構造規制による官能基の合目的配向	2007-9
M. V. Rekharsky, H. Yamamura, C. Inoue, Y. Ninomiya, M. Kitamura, H. Mizuno, Y. H. Ko, K. Kim, Y. Inoue	第 25 回シクロデキストリンシンポジウム	Calorimetric and NMR study on peptide sequence recognition by cyclodextrins and cucurbiturils	2007-9
山村初雄, 鈴木　健, 内堀和磨, 川井正雄, 勝　孝	第 56 回高分子討論会	糖質を基盤にした新規な抗菌性物質の開発	2007-9
H. Koike, H. Yasuda, F. Mori, K. Kishikawa, M. Kawai, H. Yamamura	第 44 回ペプチド討論会	α-Aminoisobutyryl-L-proryl sequence for building dipeptide molecular switching system	2007-11
水野秀哉, 山村初雄	第 38 回中部化学関係学協会支部連合 (中化連) 秋季大会	ナフタルイミド基を有するシクロデキストリン誘導体の研究	2007-11
M. Hagiwara, H. Sakai	The 2nd International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology	Verification of the design concept on nuts in Bolt/Nut assembly for the revision of ISO 898-2 and ISO 898-6	2007-7
古川朗洋, 萩原正弥, 神谷洋平	日本機械学会 2007 年度年次大会	転造ボルトの機械的性質に及ぼす加工順序の影響	2007-9
萩原正弥, 河崎一紀, 古川朗洋	日本機械学会 2007 年度年次大会	ボルト・ナット結合体におけるボルトの疲労強度 —ねじ谷底の残留応力の影響を考慮した仮説の検証—	2007-9
坂口正道, 横井　悟, 荒田純平, 藤本英雄	日本バーチャルリアリティ学会第 12 回大会	高速に温度制御可能な熱インターフェイスの開発	2007-9
M. Hirono, K. Sakakibara, N. Kikuma, H. Hirayama	ISAP 2007, 1 C 5-2, pp. 125-128	Design of broadband microstrip-to-waveguide transition in multi-layer substrate	2007-8
T. Suzuki, K. Ohkawa, M. Ikeda, K. Sakakibara, Y. Aoki, N. Kikuma, H. Hirayama	ISAP 2007, POS 2-4, pp. 1114-1117	Design of lens antenna and detector circuit for layer structured imaging module	2007-8
廣野真人, 榊原久二男, 菊間信良, 平山　裕	電子情報通信学会 アンテナ・伝播研究会 技術報告, AP 2007-48, pp.35-40, 2007 年 7 月, 北海道	多層基板で構成された広帯域マイクロストリップ線路・導波管変換器のミリ波帯試作特性	2007-7
池田雅志, 鈴木隆浩, 榊原久二男, 青木　豊, 菊間信良, 平山　裕	電子情報通信学会 アンテナ・伝播研究会 技術報告, MW 2007-34, pp.25-30, 2007 年 6 月, 愛知 愛知工科大学	ミリ波パッシブイメージングモジュール用コンポーネント設計	2007-6
今井賢一郎, 朝川直行, 辻　敏之, 赤澤史嗣, 井野綾乃, 園山正史, 美宅成樹	BMB 20007	グラム陰性菌の高精度タンパク質細胞内局在予測システム: $SOSUI_{GramN}$	2007-12

講 演 リ ス ト（平成 19 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
今井賢一郎, 朝川直行, 辻　敏之, 赤澤史嗣, 井野綾乃, 園山正史, 美宅成樹	日本生物物理学会第 45 回年会	グラム陰性菌の高精度タンパク質細胞内局在予測方法の開発	2007-12
今 井 賢 一 郎	第 7 回生物物理学的アプローチによるゲノム情報解析研究会	グラム陰性菌のタンパク質細胞内局在予測	2007-12
K. Yada, Y. Shimokaji, S. Onari, Y. Tanaka, K. Miyake	The 8th International Conference on Spectroscipies in Novel Superconductors	Odd-frequency superconductivity in the two-dimensional extended Hubbard model	2007-8
矢田圭司, 下鍛冶侑一郎, 大成誠一郎, 田仲由喜夫, 三宅和正	日本物理学会 第 62 回年次大会	三角格子ハバード模型における奇パリティ周波数超伝導	2007-9
矢田圭司, 紺谷　浩	日本物理学会 第 63 回年次大会	NaxCoO2・yH2O における電子―格子相互作用による超伝導: trigonal distortion およびクーロン斥力の効果	2008-3
田仲由喜夫, 矢田圭司, 大成誠一郎, 三宅和正	日本物理学会 第 63 回年次大会	奇周波数超伝導電子状態と拡張ハバードモデル	2008-3
野本洋平, 山下和彦, 宮川晴妃, 小山裕徳, 川澄正史	日本生体医工学会	高齢者の総合的下肢機能の提示方法の提案	2007-4
野本洋平, 山下和彦, 宮川晴妃, 小山裕徳, 川澄正史	日本機械学会	日常生活の下肢機能と主成分分析を用いた下肢機能の評価手法との関係	2007-9
野本洋平, 山下和彦, 宮川晴妃, 小山裕徳, 川澄正史	日本生活支援工学会	高齢者の下肢機能を評価する評価手法の有効性の検討	2007-10

平成20年5月25日　印　刷
平成20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）

印刷者　名古屋市昭和区円上町1番23号
東　﨑　元　彦

印刷所　名古屋市昭和区円上町1番23号
東　﨑　印　刷　合　名　会　社