ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 62

2009年5月

財団法人 豊田理化学研究所

題字　　財団法人　豊田理化学研究所　豊田　章一郎　理事長

目　　次

＜フェロー＞

頁

紫外光による湿潤空気から水滴の生成 IV …… 吉原經太郎・高 鳥 芳 樹… 1

固溶範囲を持つ複雑構造ガンマ相合金における Hume-Rothery
電子濃度則 …… 水谷宇一郎・則 竹 達 夫・竹 内 恒 博… 15

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検索―2
…… 正 畠 宏 祐… 27

巨視的 Maxwell 方程式の再構築: その後の展開…… 張　紀久夫… 35

酸素分子センサー蛋白質, *Ec*DOS, のセンシング機構の構造化学:
共鳴ラマン分光法による研究 …… 北 川 禎 三… 43

磁性体混晶系の磁化容易軸境界とモルフォトピック相境界における
超磁歪特性とソフト磁性　―Fe 基希土類 C15 型ラーベス相合金― …… 松 井 正 顯… 51

Deuteration Effects on the Enthalpy and Entropy Changes in
Encapsulation of the Methyl-containing Guest Molecules in
Molecular Cage: Importance of Increase of the Internal Rotation
Barrier ……Suehiro IWATA and Takaharu HAINO… 63

ガラス状態における β 緩和の研究: 2 成分ソフトコアモデルの分子動力学
シミュレーション …… 樋 渡 保 秋・村 中　正・松 井　淳… 79

量子コンピュータへの応用をめざした超低温, 高磁場における
P-ドープした Si の ^{29}P 核のスピン・ダイナミクスの研究…… 水 崎 隆 雄… 91

ジアリールエテン単結晶のフォトメカニカル機能…… 入 江 正 浩…101

化学反応における対称性の破れの理論 (1)
―酸素分子のエチレンへの付加反応再訪― …… 山 口　兆・磯 部　寛・山 中 秀 介…105

生細胞における可視化プローブ…… 梅 澤 喜 夫…113

EPMA によるガラス中のイオン交換濃度分布の精密定量分析
…… 若 林　肇・八 木 祐 介・梶 野 正 樹・川 合 祐 三…123

＜研 究 嘱 託＞

非線形ナノ・マイクロ振動子を用いたノイズ励起によるセンシング
…… 小 野 崇 人・吉 田 祐 介・蒋　永 剛・江 刺 正 喜…131

多層圧電薄膜アクチュエータの感知・応答機構解明とマルチスケール
性能評価 ……成 田 史 生・進 藤 裕 英・平 間　充…139

コミュニケーションによる認知症予防回復支援システムの開発
…… 大武美保子…143

頁

マイクロカプセル化技術による細胞アレイの研究
…… 竹 内 昌 治…149

火災時の避難行動のモデル化と解析 …… 山 本 和 弘…153

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…157

フィルムと回転体を用いた滑り感覚の提示に関する研究
…… 坂 口 正 道・岡 本 尚 也・荒 田 純 平・藤 本 英 雄…165

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…171

アクティブ運動量交換型衝撃吸収ダンパを用いた衝撃振動制御実験 …… 原　　進…175

液晶光バルブにおける非線形パターンダイナミクスの研究 …… 長 屋 智 之…185

大脳視覚連合野の神経活動と視覚刺激選択意思の相関 …… 長谷川　功・戸 田 春 男…191

電極アレイ基板を用いた培養心筋細胞の電気活動評価
…… 武 内 彬 正・高 山 祐 三・森 口 裕 之・李　鐘 国・小 谷　潔・神 保 泰 彦…197

縦型飛行船の風洞試験 …… 上 野 和 之・天 工 紀 彦・佐 藤 真 帆…203

複数の蓄熱器をもつ熱音響自励振動系の臨界温度
…… 琵 琶 哲 志…209

ドライバの運転行動と脳内機能測定による判断機能の可視化と
その機能の解明 …… 小 竹 元 基…215

エバネッセント・マルチフォトンプローブの解像メカニズムの解析
…… 高 橋　哲…223

生産性と迅速性を両立する仕掛在庫の制御法の提案
…… 樋 野　励…229

窒化物磁性体の機能開拓とその応用: Mn_3CuN の巨大磁歪 …… 竹 中 康 司…235

マルチエージェントシステムの自動交渉機構と電子オークションへの応用
…… 伊 藤 孝 行…239

TeO_2-Nb_2O_5-MO (M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) ガラスのラマンスペクトルと
三次非線形光学 Z-scan 特性 …… 早 川 知 克…243

＜奨励研究員＞

空間反転対称性の破れた系における超伝導混合状態
…… 矢 田 圭 司・大成誠一郎・田仲由喜夫…249

重度肢体不自由者における眼球運動を用いた新しい意思伝達支援装置の開発
…… 大 矢 哲 也・小 山 裕 徳・川 澄 正 史・斎 藤 正 男…253

紫外光による湿潤空気から水滴の生成 IV[%]

吉原經太郎* 高鳥芳樹**

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

Keitaro YOSHIHARA* and Yoshiki TAKATORI**

We discovered water aerosol is formed efficiently upon irradiating wet ambient air by 248 nm light of KrF laser. At this wavelength a light beam penetrates far distance in the air by considering absorption cross section of oxygen. Light irradiation into temperature-controlled soap bubble produced large water droplets (a few tens of micron meter in diameter) quickly in a few seconds. In this case super-saturated conditions are fulfilled in the bubble. A sequential light irradiation was demonstrated to alter particle-size distribution, namely the size distribution produced by the first UV irradiation was grown by the second UV irradiation. This means that light irradiation can control size distributions under certain conditions. Effects of light intensities, wavelengths, laser-pulse repetition rates were obtained by computer simulation of gas-phase reactions, and it was found that the amount of intermediates as well as final products can be controlled by these given conditions. A computer-simulation of particle formation was performed by solving gas-phase reaction and particle formation simultaneously by the moment method, and the size and number of particles were estimated under various conditions. The relation of vapor pressure vs. particle size was estimated for the present light-induced particles by drawing the Köhler curve. The main results for the series of the present studies were briefly summarized.

1. はじめに

光照射によって気相分子からエアロゾルを生成させる現象そのものは新しいものではない. 光散乱のチンダル現象で有名な Tyndall は散乱気体を作る目的で 1869 年に次の実験を行った. 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[1]. 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, 20 世紀後半になって光による凝縮核, エアロゾルの研究が行われるようになった.

1971 年, 真空紫外光 (150–170 nm) を用いて水分子の光分解の研究を行っている際, 偶然にミクロンオーダーの水滴 (エアロゾル) が生じることが見出された[2]. これは水分子をヘリウムまたは水素をキャリアーガスとした水の光化学反応で H ラジカルと OH ラジカルを起源としているが詳しい反応機構は示されていない. また, 同じ系で 200–230 nm の光で水滴が生じるのも観測されている[3].

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) 又は粒子 (固体・液体) 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[4]. 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[5][6]. 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[7]. 酸素を加えることによって著しく顕著になることから酸化反応を伴うラジカル重合によって高分子液滴が生じるものと推定した.

光で誘起される粒子生成反応には 2 種類ある. 第一は光化学反応によって蒸気圧の小さな反応生成物が生成する例である. これが集合するが, この際用いられる光子数と生成分子数はほぼ同一であるか, 後者の方が少ない. 多くの反応はこの例に属するが, 連鎖反応場合は別で少

2009 年 2 月 20 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 豊田中央研究所
[%] 本シリーズ III は文献 15

ない光子でも多くの生成物が生じる場合がある. 有機金属化合物を光励起した場合, 連鎖長 20 万倍以上で金属粒子が生じることを見出した[8]. これらの実験では固体, 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.

第二は光化学反応で凝結核が生じる場合で, 生じた核に他の分子が凝集する. 光で少数の核を作れば分子が多数集合するので, 投入した光子数に比較して多く分子が関与することになる. つまり効率が高い. 本研究で扱うのがこのケースである.

大気中で揮発性有機物, 微小生物体, 海塩, 空気中の無機的な微粒子などを核とするエアロゾルの発生はよく知られており, よく記述されている[9)10)]. 核生成・成長に関しては文献[11)12)] に詳しい.

2. 主要な現象と反応機構

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は過冷却水滴が顕著に生ずることをはじめて見出した[13]. 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[14)~17)]. この主要な経緯を簡単にまとめる.

2.1. 現　　象

反応容器として次の 3 種を用いた. 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 (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, 拡散型と中間型では粒子はほとんど動かない. 中間型ではある程度の大きなもの (約 900 L) を用いた.

2.2. 光源と大気への応用の関連

光誘起粒子形成現象は酸素, オゾンおよび水の光吸収と下記に示すそれぞれの光解離反応によって起こる. 本研究では 200 nm 近傍の紫外光を用いて研究を行っている. その理由はいくつかある. 大気中における光の透過性, 即ち距離の遠達性を考慮したことと, 出来るだけ小さな吸収 (吸光係数) の波長を選ぶことによって, 現象誘起の効率を挙げると共に人工降雨における所謂 “over seeding” の現象 (後述) を出来るだけ避けたいと言う希望のためである.

現象を起こすために原理的には, 光はインコヒーレント光 (例えば, 低圧水銀灯) であっても, コヒーレント光 (例えば, ArF レーザー, KrF レーザー) であってもよい. また, 連続光かパルス光であるかを問わない. 特に重要なのは 248 nm という長波長の光の照射によって水エアロゾルができることである. これについては次節に詳しく述べる. また, 光源の効率, 強度や指向性は実際に水のエアロゾルや水滴を作ることに大きな影響を持つものと考えられる. ここで強調したいことは, 現象の光効率は非常に高く, 外部から反応容器へ積極的に湿潤空気を供給すれば (2–4 L/min), 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[14]. これは光子数にすると, 大雑把に推定して 185 nm において 1 m の距離で, 約 10^9 個の光子数という小さな値になる. ただし, この波長では酸素の吸収があるので, この光子数値は真空中のものである.

2.3. 反 応 機 構

これまでに次の反応機構を提出した[14)~17)]

酸素の光解離とオゾン生成[9)10)18)].

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

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

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

オゾンの光解離と酸素原子 $O(^1D)$ の生成.

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

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

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

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 (IV) では,これまで考慮してこなかった水の光解離反応

$$H_2O + h\nu \rightarrow OH + O \quad (10)$$

が 185 nm 励起の場合, かなりの役割を果たすことをシミュレーションによって示す. 既に反応機構に取り入れている反応中間体 OH や HO_2 と水との錯体は励起方法によって生成量が著しく異なるのでこのことについても以下に記述する.

3. 248 nm KrF レーザーによる粒子の形成

光源として KrF (クリプトンフッ素) レーザーを用いたところ, 驚いたことにエアロゾルが効率的に生成した. 驚く理由はこの波長で酸素の吸収断面積があまりにも低いため, 光は透過するのみで化学反応が起こるとは考えなかったからである. まず酸素の吸収断面積から述べる.

3.1. KrF レーザーと酸素分子の吸収断面積, 空気中到達距離

酸素分子の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す[19]. この文献での測定は 233 nm までで, 248 nm の吸収断面積は測定されていない. 縦軸はログプロットされており, 長

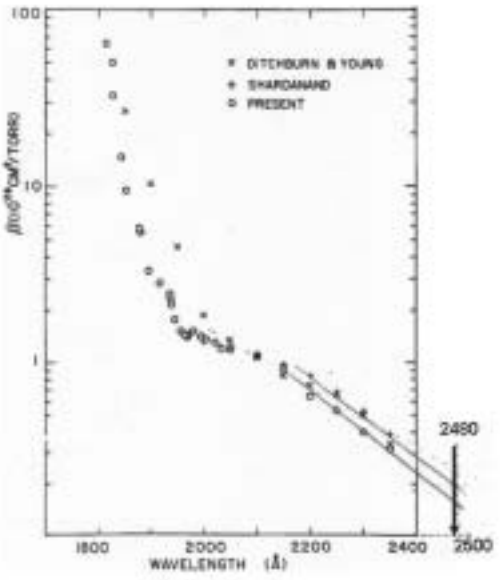


Fig. 1. 気相酸素吸収スペクトルの長波長部分. 文献[19]を改変.

波長端は直線的であるので, これを直線をそのまま 248 nm まで外挿した. 2 つの直線を示したが, Ogawa の測定を採用し[19], 吸収断面積に換算すると約 2×10^{-24} cm^2 となった. 他にも測定があり[20] これによると約 3×10^{-24} cm^2 である.

空気の 1 気圧, 273 K の 1 cm^3 に含まれる分子数 Loschmidt 数 ($=2.68\times10^{19}$ cm^{-3}) を用いて, 吸光係数は $1.3-2.2\times10^{-5}$ (cm^{-1}) となる. 即ち光の到達はキロメートルのオーダーとなる. ただし, 酸素の吸収はこの領域で Beer の法則に従わず[19]

$$\sigma = \sigma_0 + \beta\rho \qquad (11)$$

となるが, このうち σ_0 の値は波長と共に減少する. 248 nm における値は測定されていないが現在用いた値は実測の存在する 235 nm の値なので, 248 nm の吸光係数は上限を与えるものである. 実際の空気中の透過率はさらに大きいものと考えられる. 無論この試算では塵による散乱や他の物質による吸収は考慮していない. 更なる上層に紫外光を照射する場合は電線をつけた低圧水銀灯のバルーンを用いた方がよいかもしれない.

KrF レーザーの光子数と励起酸素分子数を計算する. 小型テーブルトップレーザーの出力がパルスあたり 0.1 J とする. これは 1.25×10^{17} 個となる. 10 Hz で運転すると, パルス幅は約 10 ns であるから, duty ratio は 10^{-7} で毎秒の光子数は約 1.25×10^{10} 個となる. 0.8 J, 100 Hz の能力のテーブルトップレーザーで運転すると光子数は約 10^{12} 個となる.

3.2. KrF レーザー照射による粒子の生成

3.2.1. 光散乱による観察

Fig. 2 に KrF レーザー照射後に生じた粒子の散乱を示した. 明らかに粒子による散乱が観測される. 図の右側のみが散乱している理由は, 散乱が余りにも多いために, 左方には光が到達できないためである.

Fig. 2. KrF レーザー (波長, 248 nm; エネルギー, 50 mJ/pulse) を 250 発照射して 9 分後の散乱. 散乱光源はレーザーポインター. 入射光に対して 90 度方向の観測. 反応容器は 22℃, 相対湿度は 83%. スケール, 横全長: 約 10 cm.

3.2.2. 質量分析計による観察: 極端温湿度条件を含む

実験に用いた質量分析装置は MSP 社の 1000 XP 型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. Fig. 3 に粒子生成と成長の例を示した.

次に Fig. 4 に気温, 50℃, 相対湿度, 10%という極端な温湿度条件の場合の粒子生成を示す. 驚いたことにこのような条件でも 1 cm^{-3} 当り 10^6 個以上の多数の粒子ができる. これは粒子の成長にとっては不都合で, 粒子径が 40 nm 程度 (ピーク値) にしか成長しない. 細かい粒子ができすぎる状態, 所謂, オーバーシーディングの状態になっている. また, 粒子サイズが小さい割には蒸発が少なく, 比較的ゆっくりと減少することが分かる.

この粒子はレーザー光と反応容器に取り付けた窓との何らかの相互作用でできたものではない. これを証明するため, 反応容器にレーザー光の断面積より少し大きい穴を入射側と出射側に開けて, 完全に窓のない状態でレーザー照射を行ったが, 得られた質量分布などはほとんど変わらなかった. したがって粒子生成は間違いなく光と (湿潤) 空気のみの相互作用で生じていることは明らかである.

4. シャボン玉による粒子生成の実験

生成する水粒子の大きさを決定する最も重要な要素は

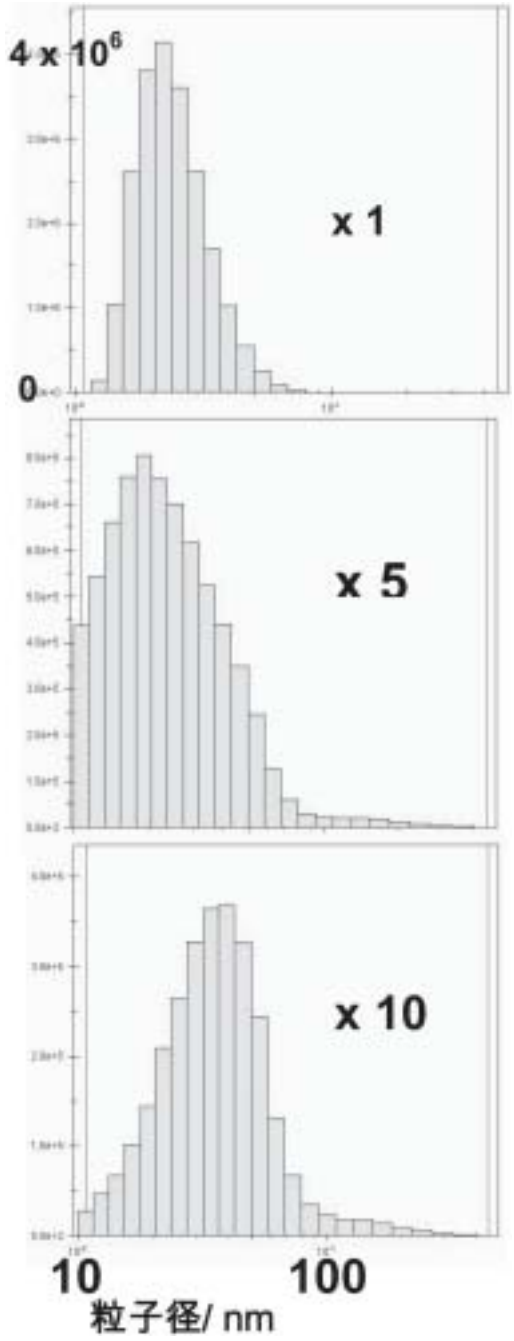


Fig. 3. 粒子分布と数の変化. KrF レーザー照射, 0.4 J,10 Hz, 30 秒. 温度: 25 度, 相対湿度: 約 99%. 縦軸, 個数/cc, 横軸, 粒子径, nm. xn は縦軸スケールを n 倍したことを意味する.

湿度および過飽和度である. 湿度が小さければ粒子の成長はある程度で止まる. Fig. 4 の例が典型的なものと言えよう. 一方これまでの実験例の中でも, 文献[14~17]で報告したように小さな反応容器に大きな温度勾配があるシステムでは, 自由空間の中に水の過飽和状態ができていると考えられ, このような場合には極めて速い速度で水粒子の生成が観測できる. ArF レーザー (発振繰り返し, 20 Hz) 励起の場合, 数秒以内で粒子が生成する.

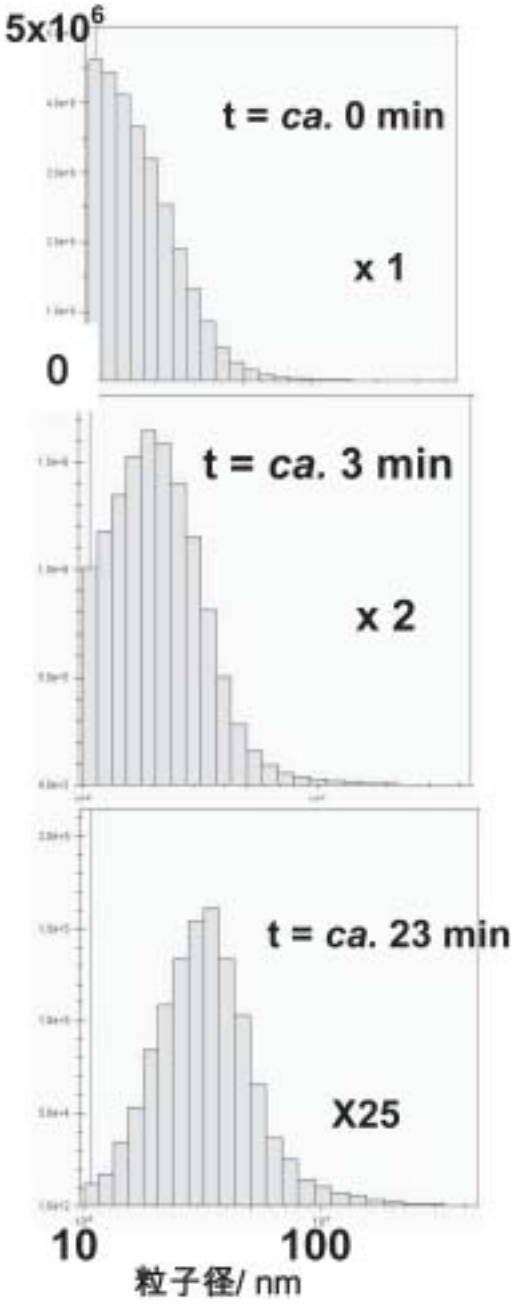


Fig. 4. 高温低湿度条件での粒子生成の経時変化. 温度 50 度, 相対湿度, 約 10%の条件でのレーザー照射. エネルギー. 0.4 J,10 Hz, 30 秒. 質量分析測定時間分解能, 約 1 分.

4.1. 実　験　法

シャーレにシャボン液を入れ液体部分の底から湿った純空気を供給してシャボン玉 (北半球) を膨らませる. シャボン液の液温を室温より高く保つことによって, シャボン玉内部は過飽和になる. Fig. 5 に示す具体例では室温 22 度シャボン液温度 40 度であった. 光源は低圧水銀灯のペンライト (浜松ホトニクス, L 937-02) を用いた. この出力は約 4 W (カタログでは 254 nm, 1 m で radiance 5 μW/cm^2) である. 185 nm での値は記述さ

れていないが, スペクトルでは, 約 2 桁小さな値を持っている. 散乱光測定には緑色のレーザーポインターまたはアルゴンイオンレーザーを用いた.

湿潤純空気は高圧純空気ボンベの空気を減圧弁を通して取り出し, 流量計を経て, 純水を入れた洗気ビンに 2 回通し, さらに濡らした合成繊維ファイバーを通した. これで加湿と細かい粒子のフィルタリングの両方を行った. 3.2. で述べた質量分析計では室内の汚れなどによる粒子は検出出来なかった. シャボン液は市販の中性洗剤 (ライオン, あわの力) : 洗濯用のり (アサヒのり P) を用いた. シャボン液の例は水 : 中性洗剤 : 洗濯のり＝6.5 : 1 : 2.5 に混合したものである.

Fig. 5 の上部はペンライト点灯直後の様子を示した.

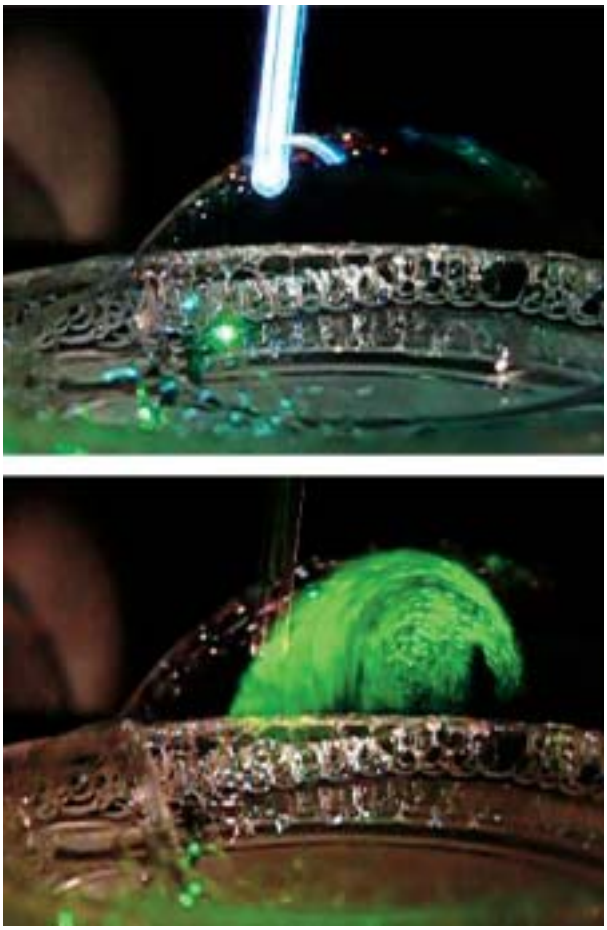


Fig. 5. シャボン玉 (北半球) による粒子生成実験. 上部は水銀灯 (白い縦の部分) 点灯直後. シャボン半球はうっすらと写っている. 下部は照射 5 秒の後, 10 秒経過した状態を示す. 緑色レーザーによる, ななめ (約 45 度) 前方散乱. 過飽和を得るためにシャボン玉を用いることは北海道大学藤吉康志教授の提案による. シャボン玉の直径は約 7 cm.

シャボン玉の中心部には散乱体はない. Fig. 5 の実験では, ペンライト照射時間は 5 秒である. 消灯後 1–2 秒で粒子の散乱が観測され, 徐々に散乱強度が増し, 約 10 秒後には個々の粒子が多量に観測されるようになる. この様子を Fig. 5 の下部に示した. 対流のため粒子はシャボン玉の内壁に沿って粒子が動く.

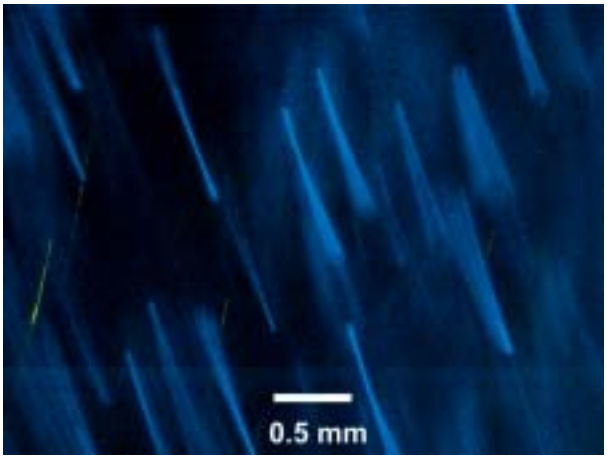


Fig. 6. シャボン玉実験で生成した水滴の動き. アルゴンイオンレーザー (出力 1 W) による散乱. ななめ 45 度前方散乱.

4.2. 粒子の観測

Fig. 6 に粒子の光散乱を示す. 動きが激しいため粒子が流れた映像になっている. マクロレンズで撮影 (KEYENCE, VH-Z75) した. 焦点が一番合った所の太さから, 粒子の直径は約 50 μm ある.

Fig. 7 にマクロレンズ付高速度デジタルカメラで撮影した (Canon EOS 5D, レンズ Canon F 2.8 1–5×マクロフォト) 写真を示した. カメラのシャッタースピードが 8000 分の 1 に設定できるので, この場合は粒子をはっきり静止させて撮影することができた. この写真の場合ランプを約 12 秒点灯し消灯後 3 秒目に撮影したものである. 粒子の位置は一定しないので, ピントがあっているものもいないものもある. ピントのあっていると考えられる小さな粒子を見てみると, 小さなものの平均的な直径として約 30 μm 程度以上である. 図には示さ

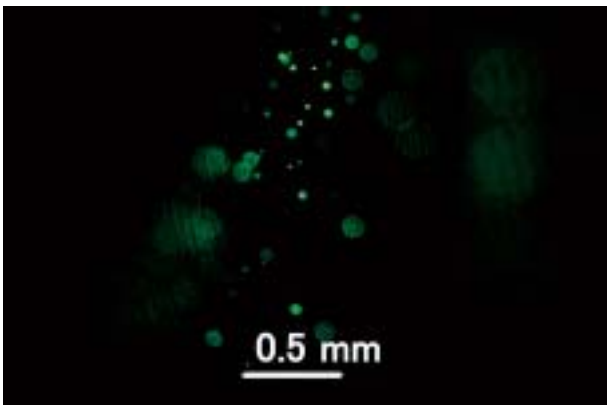


Fig. 7. シャボン玉実験で生じた水滴の静止像. シャッタースピード 1/8000 秒. 小型レーザーポインターによる光観測. ななめ 45 度前方散乱.

ないが 50 秒後の写真では 50 μm 程度にはなっている. 点灯直前から 1 秒当たり 3 コマで撮影することが出来たが, その結果を詳しく見ると, 点灯直後 1, 2 秒でも粒子が観測できた (写真は示していない). ある程度の大きさの粒子が短い時間でできることは, 雨粒の成長にとって重要であると考えられている. 少なくとも過飽和の条件ではすばやく大きな粒子ができることが観測された.

5. 粒子サイズエンジニアリング

光を複数回照射して粒子サイズ分布を大きな方向へ持ってゆくことが出来る. その例を Fig. 8 に示す. 図に示したように, 最初に水銀灯を 30 秒照射してしばらく (15 分) 待ってある種の安定状態に達した後, 第 2 番目の水銀灯照射を行った. 第 2 番目の光によって生じた小粒子は時間と共に成長して最初の光で出来た粒子群と融合してより大きな粒子分布を形成した. この例で粒子分布のカーブフィティングを行った. 粒子径のピークは最初の光照射のときの値は 0.132 μm であったが, 2 番目の光照射でピーク値 0.163 μm へと成長した. 光照射によって粒子分布を制御したと言える.

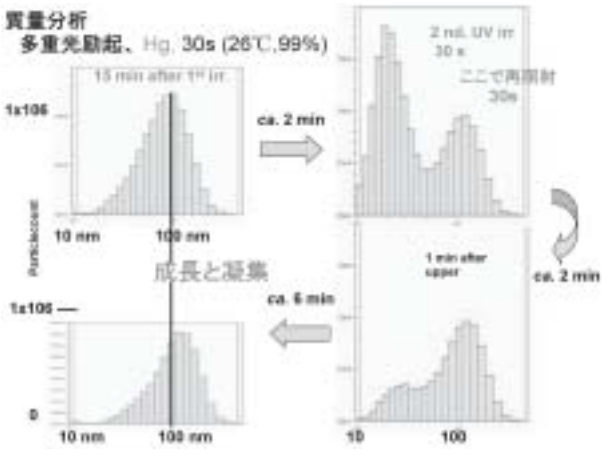


Fig. 8. 最初の光で出来た粒子径分布を第 2 の光照射によって変化させた例. 水銀灯照射. 光照射は水銀灯で何れも 30 秒照射. 室温: 26 度, 相対湿度: 約 100 %.

6. 気相初期反応のシミュレーション

これまでの気相反応シミュレーションによって得られたいくつかの条件による生成物の量的な違い, 水の光反応の導入などについて記述する. その前に計算の方法やインプットデータなどについて概観する.

6.1. 反応のシミュレーション: 計算方法

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

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{W_i}{\rho_G}\omega_i \quad (i = 1-K) \tag{12}$$

Y_i: i 番目の化学種の質量分率
W_i: i 番目の化学種の分子量
ρ_G: 気体密度
ω_i: i 番目の化学種のモル生成率
K: 総化学種数

光反応の速度方程式は, 以下のように取り扱った. CW 励起では,

$$\frac{dY_i}{dt} = I\sigma\phi[M] \tag{13}$$

I: photon flux
ϕ: 反応量子収率
σ: 吸収断面積
$[M]$: 励起分子濃度

パルス励起では, 光照射は瞬時に起きるとし

$$\Delta[Y_i] = I_{Laser}\sigma\phi[M] \tag{14}$$

I_{Laser}: レーザー光の photon flux
$[M]$: 励起分子濃度

で表される生成物の濃度変化が起きるとして取り扱った.

シミュレーションに用いた 30 の反応を Table 1[21] に掲げた. 光反応における各分子の関連する光波長での吸収断面積, 反応量子収率を Table 2 に掲げた.

従来から 2 個の HO_2 ラジカルの自己反応で過酸化水素が出来る反応 (R—9) は水の共存によって促進されると考えられている. つまり次の反応で水と HO_2 は平衡関係にあり, HO_2-H_2O の錯体が形成されてさらに反応が進行する[22]. これによって見かけの反応速度は速くなることになる. 平衡定数は文献値を用いた[22].

$$HO_2 + H_2O \rightleftarrows HO_2-H_2O \tag{15}$$

$$HO_2 + HO_2-H_2O \Rightarrow HO_2 \cdot HO_2-H_2O \tag{16}$$

(“complex” 形成反応)

$$HO_2-H_2O + HO_2-H_2O \Rightarrow (HO_2-H_2O)_2 \tag{17}$$

(“product” 形成反応)

今回のモデルでは, 液滴生成に伴う気相物質の消滅は考慮しなかった.

反応中間体であるオゾンと HO_2 ラジカルの実験値とシミュレーションがほぼ完全に一致したことを既に示した[14]. これは本論で仮定した反応機構が正当であることを意味している.

6.2. 気相初期反応の改良. 水の直接光反応の付加

これまでに提案してきた反応機構にしたがって, 気相反応のシミュレーションを行うと共に水の光解離反応を導入した. 水の光反応の最長波長は 246 nm であるの

Table 1. シミュレーションに用いた反応

-	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$
-	$O + O_2 \rightarrow O_3$	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$
-	$O_3 + h\nu \rightarrow O$	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$
-	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D)$	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$
-	$O(^1D) \rightarrow O$	$O + OH \rightarrow O_2 + H$
-	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$
-	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$
-	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$OH + OH + m \rightarrow H_2O_2 + m$
-	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$
-	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH + OH$	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$
-	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + O_2 + O_2$	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$
-	$HO_2 + h\nu \rightarrow OH + O(^1D)$	$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$
-	$HO_2 + HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + H_2O$	
-	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$
-	$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$H + O_2 + m \rightarrow HO_2 + m$
-	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$H + HO_2 \rightarrow O + H_2O$
-	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$
-	$HO_2 + HO_2 + m \rightarrow H_2O_2 + O_2 + m$	
錯体形成反応		
	$HO_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2 - H_2O$	
	$HO_2 + HO_2 - H_2O \rightarrow HO_2 \cdot HO_2 - H_2O$ (complex)	
	$HO_2 - H_2O + HO_2 - H_2O \rightarrow (HO_2 - H_2O)_2$ (product)	

Table 2. 光反応収率

反応	吸収断面積・[cm^2]				反応量子収率
	185	193	254	266 nm	
$O_2 + h\nu \rightarrow 2O(^3P)$	1.2×10^{-21}	4.0×10^{-22}	0	0	1.0
$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P)$	1.0×10^{-18}	2.0×10^{-19}	1.0×10^{-17}	0	0.1
$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D)$	1.0×10^{-18}	2.0×10^{-19}	1.0×10^{-17}	1.0×10^{-17}	0.9
$HO_2 + h\nu \rightarrow OH + O(^1D)$	3.0×10^{-18}	4.0×10^{-18}	3.0×10^{-19}	0	1.0
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	7.0×10^{-19}	6.0×10^{-19}	7.0×10^{-20}	0	1.0
$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$	5.5×10^{-20}	0	0	0	1.0

で[18], KrF レーザーの 248 nm はその範囲を超える. 従って反応スキームには入れていない.

低圧水銀灯照射の場合で水の光解離反応を導入しない場合と, 導入した場合のシミュレーションに結果を詳しく見てみると, 水の光解離は直接的に H と OH の生成に寄与するので, 当然ながら反応初期において HO_2 ラジカルや過酸化水素の量は多くなる. 最終的な (100 秒後) 各成分の生成量比 (光反応あり/光反応なし) はオゾンが 0.99, 過酸化水素の生成量が 1.57, HO_2 の 2 量体 ("product") が 8.56, OH ラジカルが 1.02, HO_2 が 7.53 となった. これらは無視できない量なので, 今後の反応シミュレーションに取り入れる必要があり以下の計算ではこれを取り入れてある.

6. 3. いくつかのシミュレーションの例

低圧水銀灯による連続照射と KrF レーザーによるパルス光照射による反応生成物の生成の様子の具体例を Fig. 9 と Fig. 10 に示した.

6.4. 生成量の光強度依存性

反応性生物の光強度依存性を調べた. 水銀灯励起の場合の生成物の光強度依存性を Fig. 11 に示した. また,

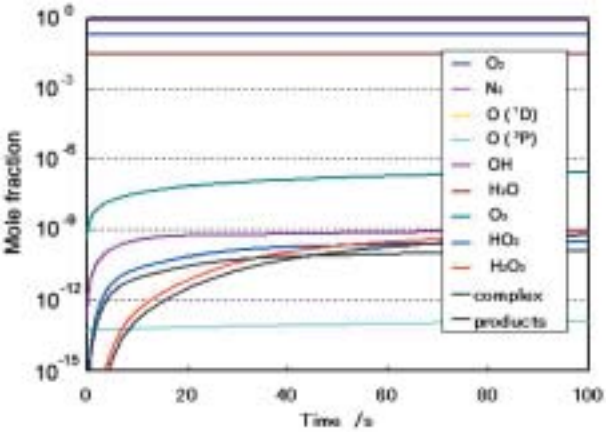


Fig. 9. 低圧水銀灯 (0.1 W) 照射による各反応性生物の生成時間変化のシミュレーション. 温度: 27 度, 相対湿度約 100%.

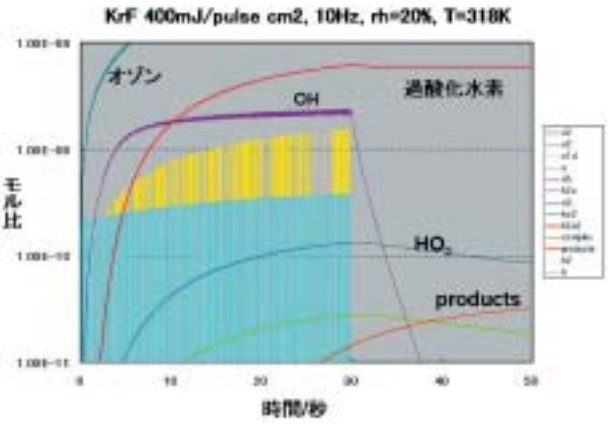


Fig. 10. KrF レーザー励起 (400 mJ, 10 Hz, 30 秒照射) による各反応性生物の生成時間変化. 実験条件は図中に示してある.

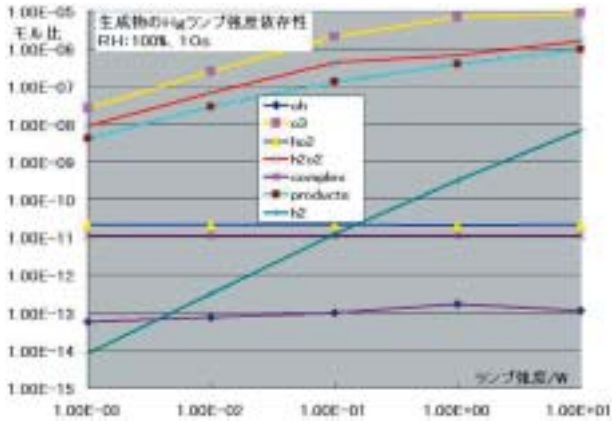


Fig. 11. 水銀灯励起の場合の生成物の光強度依存性. 相対湿度: 100%, 照射時間: 10 秒, 縦軸モル比の数値は 100 秒後 (すべての生成物中間体の値が一定になっている).

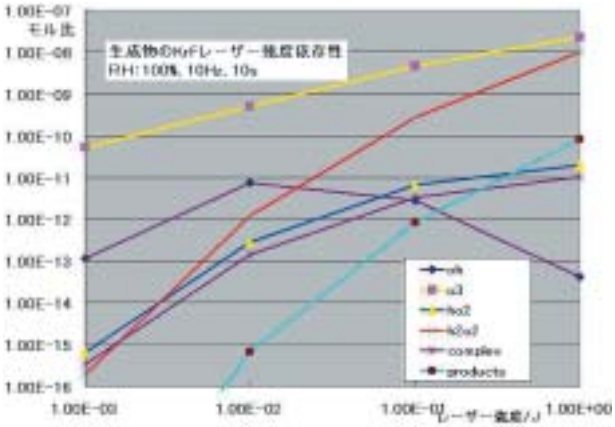


Fig. 12. KrF レーザー励起の場合の生成物の光強度依存性. 相対湿度: 100%, 繰り返し: 10 Hz, 照射時間: 10 秒, 縦軸モル比の数値は 100 秒後の値.

KrF レーザー励起の場合の生成物の光強度依存性を Fig. 12 に掲げた.

何れの場合も光強度に対して線形的に生成物が減少していない. 水銀灯励起の場合, 過酸化水素は光強度が 10 W の 1 万分の 1 になっても 400 分の 1 であり, 同様に “product” の場合 330 分の 1, オゾンの場合 670 分の 1 である. KrF レーザーの場合は 1 J の光エネルギーが 1000 分の 1 になると, 過酸化水素は 2.0×10^{7} 分の 1, “product” の場合同じく 2.9×10^{9} 分の 1, オゾンの場合, 2.3×10^{3} 分の 1 と激減する. これらの理由の厳密な解析はまだ出来ていないが, KrF レーザーの場合, 吸収断面積が小さくそのため初期反応中間体のオゾンや活性な酸素原子の生成量が少ない. したがってこの後に続く 2 分子反応の確率が大きく減少するものと思われる. 特に最終生成物の過酸化水素に 2 つの励起方法の違いが顕著に表れておりその差は著しいことが分った.

実際に大気へ応用するようなことがある場合, このような相違は興味深いものとなるであろう. 仮に本 “photochemical seeding” 法を人工降雨に応用する場合, 所謂オーバーシーディングの問題を解決する際に, 2 つの方法は大きな違いになることが考えられる.

6.5. 照射条件と生成物

反応は励起光波長, 光強度, 温度, 湿度 (水分量), パルス励起間隔などの関数となる. ここにいくつかのシミュレーションの結果を示す.

6.5.1. 水銀灯と KrF レーザーの違い

既に述べたとおり水銀灯と KrF レーザーは光源としてはかなり異なった特徴を持っている. 酸素の光吸収の波長依存性のため, 波長の違いは光の大気中の到達距離に大きく影響する. 2 つの光源の性質の違いによって生成物の生成量や生成比などが異なってくる. Fig. 13 にその違いの一部を示す. 実験条件などは異なっているが定性的に “product” のでき方が違っている.

6.5.2. 高繰り返し光照射の効果

興味深いのは同じ KrF レーザー励起で, 発振繰り返し周波数による生成物の違いがある. この研究全体を通じ

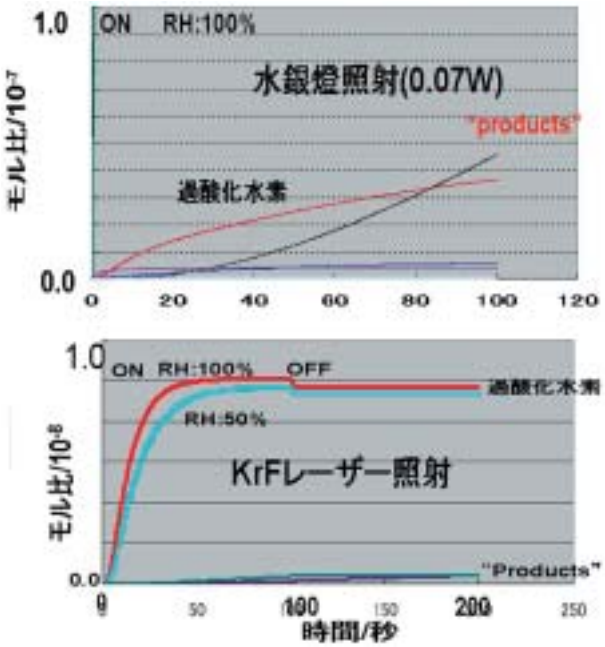


Fig. 13. 水銀灯照射と KrF レーザー照射による反応生成物の違い. 温度: 22 度, 相対湿度: 約 100 %. KrF レーザー励起の図には相対湿度約 50%の場合も示した.

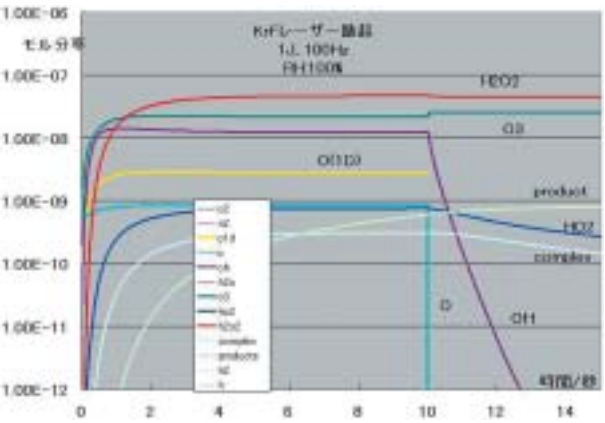


Fig. 14. KrF レーザーの高繰り返し照射効果. 100 Hz, 10 秒照射による各生成物の発展. 通常と異なって過酸化水素が一番多い生成物となる.

て一番に多い反応生成物はオゾンであるが, 繰り返しを 100 Hz にすると 10 秒間照射の実験で過酸化水素の方がオゾンより多く出来る. これを Fig. 14 に示した. 厳密な解析ではないが, 主反応が Table 1 に示した数多くの脱励起過程より速く起こるものと考えている. また, 248 nm の光はオゾンの光解離反応を効率よく起こす. 逆反応を大きく上回ることが原因になると思われる.

6.5.3. オゾン/水系でのオゾン光反応

本反応は酸素の光解離 (2. 2. の反応 (1)) で開始される. この反応で生成するオゾンの更なる光解離 (反応 (4)) へと受け継がれる. この反応機構が正しければ, 全体反応を反応 (4) から開始することが出来るはずである. 昨年

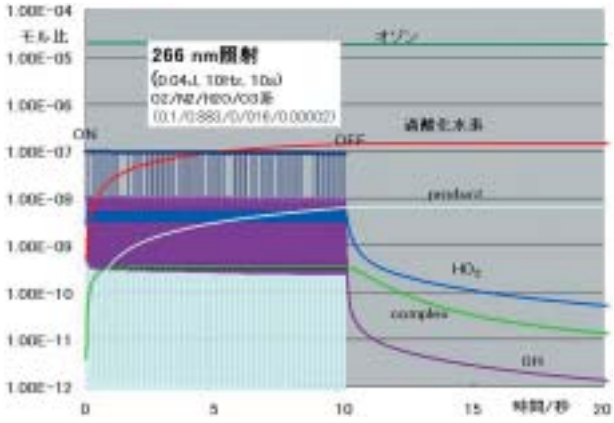


Fig. 15. 266 nm 光 (出力 40 mJ, 10 Hz, 10 秒照射) による反応の生成物. 温度: −10 度, 相対湿度: 100%. それぞれの反応中間体と最終生成物の過酸化水素が生成している.

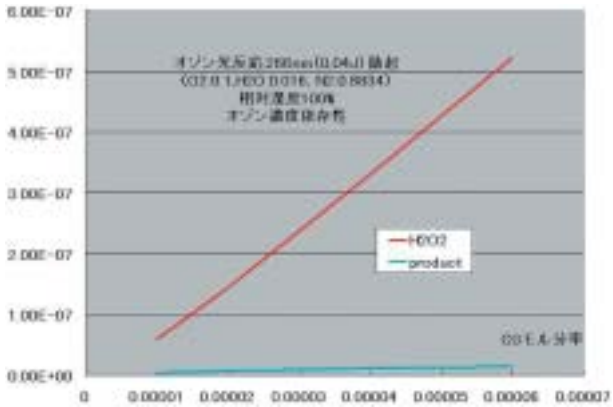


Fig. 16. 266 nm 励起 (40 mJ, 10 Hz, 10 秒) での反応性生物のオゾン濃度依存性. 気体, 酸素: 0.20, 水: 0.016, 窒素: 0.883. 気温: −10 度.

の本報告[17)23)]で述べたように, 実際これが可能であることを実験的に示した. 即ち, オゾンと水の存在下で前者の光解離を 266 nm の光 (YAG レーザーの 4 倍波) で行わせ, キャビティーリングダウン法で粒子生成を観測した[23)]. Fig. 15 に示すように, この機構で核となる過酸化水素が十分生成することをシミュレーションによって確認した. また, Fig. 16 に反応のオゾン濃度依存性を調べて, 生成物が線形的に生ずる結果を示した.

7. 粒子形成反応のシミュレーション

上述の気相反応のシミュレーションと結合させて, 簡単な仮定に基づく粒子形成反応のシミュレーションを行った[24)]. 先ず前駆体となる物質は過酸化水素であるので, 前節で述べた気相反応計算によってこれを得る. 次に粒子生成反応の粒子核は過酸化水素の 2 量体と過酸化水素と水の錯体であると仮定した. これを基にして 1) 核形成, 2) 凝集, 3) 表面凝集反応を加えて, 粒子が成長してゆくことを計算する. この過程を Fig. 17 に示した. 気相反応プロセス (Part (1)) と粒子化プロセス (Part (2)) は同時

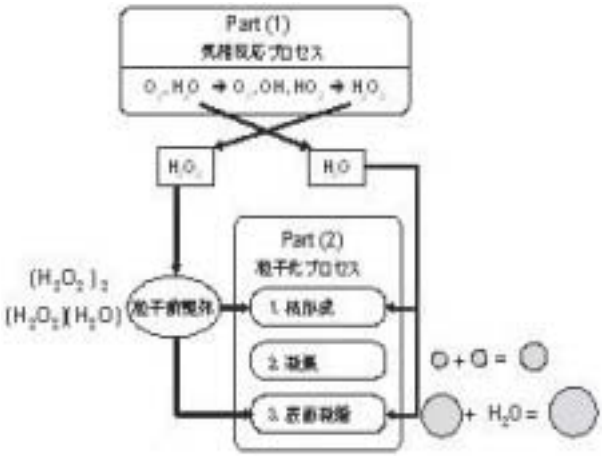


Fig. 17. シミュレーション計算過程. 気相反応プロセスと粒子化プロセスを同時に無撞着的に解いた. 粒子形成過程に 1) 核形成, 2) 凝集, 3) 表面凝集反応を加えた.

並列的に微分方程式を解いた.

分子を含む全ての粒子はある衝突確率で衝突して 1-3 の反応を行う. これらを通して基本の反応式は次のように表される.

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{2}\alpha(H_2O_2 - H_2O_2)[H_2O_2]^2 + \alpha(H_2O_2 - H_2O)[H_2O_2][H_2O] - N_1\sum_{j=1}^{\infty}\beta_{i,j}N_j - k_sN_1S_1 \quad (18)$$

ここで $\alpha(X-Y)$ は分子衝突論から得られる X と Y の衝突頻度, $[X]$ は X の濃度である, $\beta_{i,j}$ はサイズ i とサイズ j の粒子の衝突頻度, $S_i(i=1-\infty)$ は i 粒子のサイズ, N_i はサイズ i の粒子の数密度である.

本式 (18) の第 1, 2 項は核生成項, 第 3 項は凝集項, 第 4 項は表面凝集項である.

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\beta_{j,i-j}N_jN_{i-j} - N_i\sum_{j=1}^{\infty}\beta_{i,j}N_j + k_s(N_{i-1}S_{i-1} - N_iS_i) \quad (19)$$

$$i = 2 \sim \infty$$

本式 (19) の第 1 と 2 項が凝集項, 第 3 項が表面凝集項である.

この式は無限大の式であるから解けない. この解決のため, 粒子に対して次のモーメントを定義して総和計算を回避する[24].

$$M_r = \sum_{i=1}^{\infty}(m_i)^rN_i \quad (20)$$

このモーメント M_r で m_i はサイズ i の粒子の重量である. 0 次のモーメント

$$M_0 = N_1 + N_2 + \cdots + N_\infty \quad (21)$$

は粒子数となり, 1 次のモーメント

$$M_1 = w_1N_1 + w_2N_2 + \cdots + w_\infty N_\infty \quad (22)$$

は重量の総和となる. 従って, 粒子 1 個の平均重量 w_{particle} は

$$w_{\text{particle}} = \frac{M_1}{M_0} \quad (23)$$

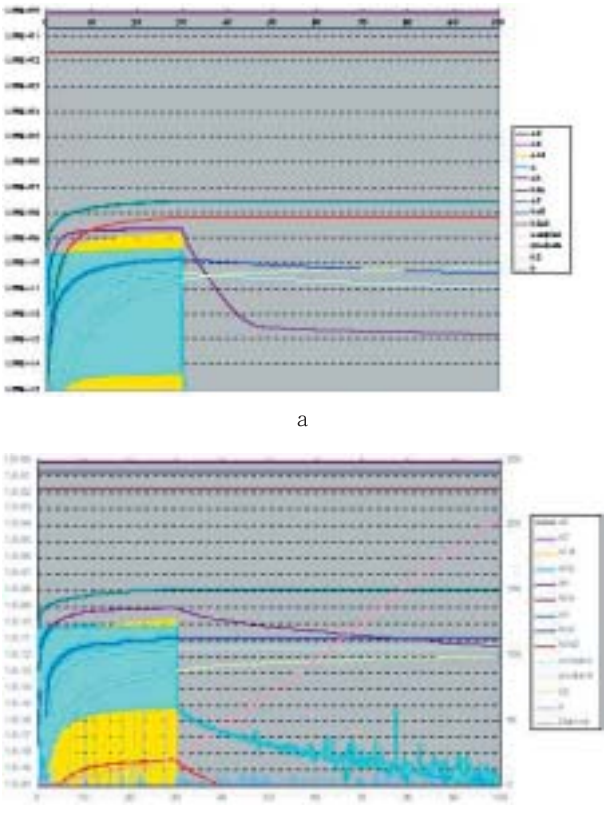
となり, 粒子の平均直径 (d) は

$$w_{\text{particle}} = \frac{\rho\pi d^3}{6} \quad (24)$$

で与えられる.

Fig. 18 にシミュレーションの例として, 同一条件での気相反応とこれに粒子形成反応を加えた場合を対比して示した. 両方を比較すると当然ながら過酸化水素 (赤い線) が消費されて極端に少なくなっているし (Fig. 18 の上下の比較), また, 照射終了直後になくなっている (Fig. 18. 下).

Fig. 19 に粒子数と粒子径のみの時間変化を示した. KrF レーザー励起で生ずる水滴の粒子数 (個/cc) と粒子径 (nm). 温度: 50℃, 相対湿度: 20%, KrF レーザー: 100 mJ, 10 Hz, 30 秒励起の場合. Fig. 20 に窒素/水/過酸化水素の系を混合した場合の粒子重量と粒子径の成長の時間経過を示した. 粒子サイズは初期に急速成長しそ



a

b

Fig. 18. a) 気相反応シミュレーション. 50℃, 相対湿度: 20%, KrF レーザー: 100 mJ, 10 Hz, 10 秒励起の場合. b) 粒子生成反応シミュレーションは a) と同一の条件で行った. 赤い曲線が過酸化水素を示す.

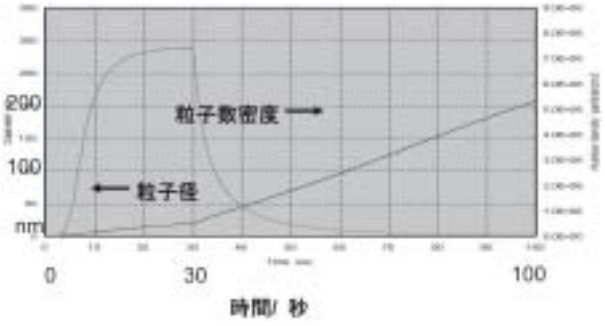


Fig. 19. KrF レーザー励起で生ずる水滴の粒子数 (個/cc) と粒子径 (nm). 温度: 50℃,相対湿度: 20%, KrF レーザー: 100 mJ, 10 Hz, 30 秒励起の場合.

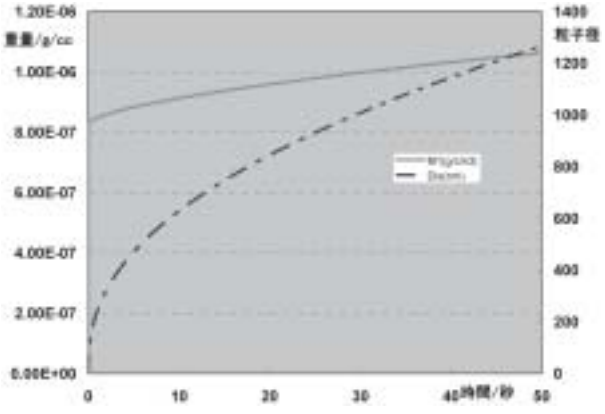


Fig. 20. 窒素/水/過酸化水素の系を混合した場合の粒子重量と粒子径の成長. 点線は重量 (g/cc) を示し, 実線は粒子径 (nm) を示す. モル比で; 窒素: 1.0, 水: 0.0225, 過酸化水素: 0.000306.

れに伴って重量は徐々に増大することが分かる.

8. 平衡核形成過程 (ケーラー曲線)

最初に気相の水分子から液相ができることをニュークリエーション (核形成) と言う. はじめは曲率を持った小さな水滴である. この水滴は, 水滴と水蒸気の間の平衡蒸気圧との大小によって, 蒸発するか成長するかが決まる. 半径 r の水滴の蒸気圧 $e_s(r)$ は平面の水の飽和蒸気圧 $e_s(\infty)$ との関係は

$$e_s(r) = e_s(\infty)\exp[2\sigma/rR_v\rho_w T] \qquad (25)$$

であらわされる. ここで, r は水滴半径, σ は水の表面張力 (72.2×10^{-3} N m^{-1}), R_v は水蒸気の気体定数 (461 J K^{-1} kg^{-1}, ρ_w は水の密度 (10^3 kg m^{-3}), T は温度 (K) である. この式を Kelvin の式といい, またこの結果を曲率効果という. 純粋な水滴の半径が小さいと表面張力の作用で極めて蒸発しやすくなることを示している.

一方, 溶解性の物質を含んだ水の平衡蒸気圧は下がることが知られている. これを Raoult の法則という. 今回の我々の実験では過酸化水素が水に溶けている系であるので溶液系の水滴を扱う必要がある. 溶液の平衡蒸気圧を e' とすると,

$$e'/e_s(\infty) = n_0/(n+n_0) \approx 1-n/n_0 \qquad (26)$$

$$n = iN_0M/m_s \qquad (27)$$

$$n_0 = N_0m/m_v \qquad (28)$$

で表される.

ここで n_0 は水の分子数, 溶質の分子数 ($n \ll n_0$), M は溶質の質量, m_s は溶質の分子量, N_0 はアボガドロ数, i はファント・ホッフの係数, m_v は水の分子量 (18.016 g mol^{-1}), M は溶質の質量 (g), m_s は溶質の分子量 (g mol^{-1}) を表す. これらの式を用いて結局, 溶液の水滴に対する平衡蒸気圧の飽和比 S は,

$$S = e_s(r)/e_s(\infty) \approx exp(a/r)/(1+b/r^3) \approx 1+a/r-b/r^3 \qquad (29)$$

で与えられる. これをケーラー曲線と呼ぶ. ここで,

$$b = 3im_vM/4\pi\rho_w m_s \qquad (30)$$

$$a = 2\sigma/R_v\rho_w T \qquad (31)$$

である. この式は液滴半径が小さい場合, 溶質効果が主要となり, 大きくなると曲率効果が主要となって, 純粋の水の並行水蒸気圧に近づく. 後に例示するようにこの曲線は最大値をもつが, これを臨界飽和比という. a 値は水に固有の常数で $a = 1.052\times10^{-9}$(m) (T = 298 K) である.

シャボン玉の実験で見たように, 約 10 ミクロンで定常的な半径に達するとすると仮定すれば, $S = 1$ として, $b = 1.052\times10^{-19}$ (m^3) となる. このケーラー曲線は Fig. 21 のようになる. 10 ミクロンを境にして, 小さい方は溶液効果, 大きい方は曲率効果が見られる. S の曲線が極大になるところを臨界過飽和比 (S^*) と言い, 過飽和度 s^* ($=(S^*-1)\times100\%$) を臨界過飽和度と言う. ピーク値より小さい粒子は周りの蒸気圧が曲線状のある点より大きければ曲線に沿って成長することが出来る. S の最大値である臨界過飽和値より周りの蒸気圧高ければ, 粒子はケーラー曲線の最大値を超えて成長してゆく. 本シミュレーションの曲線の場合過飽和度は極めて小さいので小さな過飽和状態があれば粒子成長が可能である. Fig. 8 の条件で水銀灯励起に実験で見たように 0.1 ミクロン程度で一つの平衡に達する. 同様なシミュレーションを行ったのが Fig. 21 である. この場合, 臨界飽和値は 0.5%程度と少し高くなる.

ケーラー曲線の議論は平衡状態が成り立つことが条件で, 平衡に達する時間より成長が早い, kinetic control の場合は, 凝集などの反応速度が重要となる[10]. また, 溶質が表面に溶け濃くなる場合, 表面効果による効果が重要となることも考えられる. 即ち過酸化水素の水に対する溶解度は無限大なので水滴表面に吸着した過酸化水素

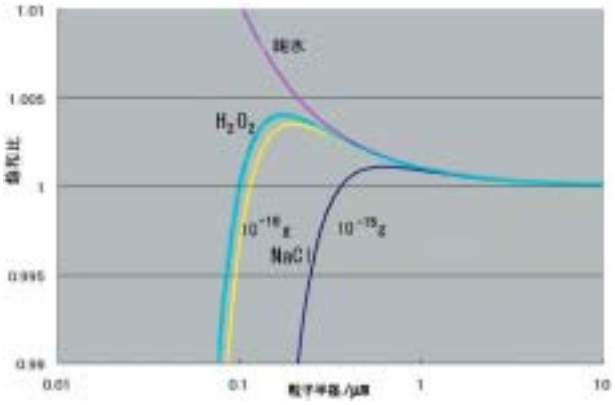


Fig. 21. シャボン玉実験における水滴の半径と平衡蒸気圧の飽和比の関係 (ケーラー曲線). H_2O_2 で示した．参考として 2 つの異なる濃度の食塩を含む水滴のケーラー曲線も示した．本シミュレーションのシャボン玉の場合，臨界過飽和度 (%表示) は 0.5%以下である．

が直ちにニュークリエーションに効いてくると言うようなミクロスコッピックな効果もあるかもしれない. 一般には小粒子の融合は困難であるとされている. 粒子が空気に乗って, お互いにすり抜けてしまって衝突する確率が小さいと考えられている. 本研究の場合この関係がどのようになっているかは不明である.

石坂らは顕微鏡下密閉飽和セル中で水銀ペンライトを照射すると水滴ができることを発見した[25]. またこの水滴をレーザートラッピングの方法で空中に静止させ, その粒子を正確に観測した. 光を照射し続けると粒子は大きくなり, 照射を止めると粒子は収縮して半径 3.6 μm で一定値になった. この実験はレーザーの光子圧で制限されている (レーザートラップ用のレーザーの出力が水滴の重力との大小関係で決まっている). 上記と同様なケーラー曲線が得られている．この実験の場合初期に約 3000 個の水分子が凝結しその後これらの凝結粒子が拡散・衝突・凝集して 4 μm 程度へ成長したと解析した.

9. ま と め

紫外光照射による湿潤空気から水滴の生成について, その現象や実験について記述し, この反応機構を提案し, 気相反応と粒子成長のシミュレーションなどを行った. KrF レーザーの光, 248 nm で水エアロゾルが多量に生成する. この波長の光は空気中透過性が大きいことから興味深い結果である. 過飽和の状態が保たれている場合のシャボン玉の中では高速にかなり大きな水滴が生ずることが分かった.

粒子の融合を質量分析の方法で観察した. 通常の反応容器で光を 2 段階に分けて照射したところ, 最初の光でできた粒子分布に, 第 2 の光でできた粒子分布が時間と共に融合して行き, より大きな粒子径分布へと変換して行くことが確認できた. 即ち, 光照射のやり方で粒子径を制御することが可能であることを示した.

複雑な反応系である本現象を理解するためにはシミュレーションが有効である. 気相反応シミュレーションの方法とこれまでの修正点を示した. 水銀灯定常励起に加えて KrF レーザーによるパルス励起の結果を得た. この場合定常性とパルス性の違い以上に波長の影響が大きかった. 酸素への吸収強度が極めて小さい波長でも有効に粒子が生成するという実験結果と矛盾ない計算結果が得られた. 水銀灯励起と KrF レーザー励起の光強度依存性にそれぞれ特徴のある非線形性を見出した.

粒子形成反応のシミュレーションをモーメント法によって, 気相反応と連立させて解いた. 粒子径と粒子数の成長の時間的発展の様子を明らかにした.

核形成には小さな粒子の表面張力で蒸発しやすくなる曲率効果と溶液系で蒸気圧が低下する効果の 2 つが拮抗する. この解析を粒子径の大きさを仮定して, 水滴の成長の基礎を検討した. その結果, 本システムでは後者の効果が大きく, 少ない過飽和度で粒子成長が起こることが予測される.

本研究シリーズの報告 I–IV の全体を通して, (1) 全く新規である空気からの水粒子生成を発見した. (2) 反応中間体の検出によって機構を明らかにした. (3) 励起光は低出力 (例, 低圧水銀灯 0.01 W) で, 波長は長波長 (例, 248 nm のクリプトンフッ素レーザー) で十分水滴ないしは水エアロゾルが生成することが分かった. (4) 気相反応と粒子形成反応のシミュレーションを行い, 励起波長依存性, 強度依存性, 温度・湿度依存性などを明らかにした. (5) 小粒子の曲率効果と溶液効果を調べた.

一方, さらに研究すべき課題も残った. (A) 過飽和条件での粒子形成反応の研究は定量的なものにする必要がある. (B) 小粒子が多く出来過ぎるオーバーシーディングの解決法を示す必要がある. (C) 大気を対象とする問題やその解決法を論ずるに至らなかった. 最近エアロゾルの雲・降水との関係がより深く議論されているので[26][27], この面での発展が望まれる. 光技術は極めて多くの可能性を提供してくれる分野であり, また当該化学素反応の知識も蓄積されているので残された問題が今後さらに進展することを期待している.

謝辞 研究内容については首都大学東京大学院都市環境科学研究科梶井克純教授, ユタ大学気象学科福田矩彦名誉教授, 北海道大学低温研究所藤吉康志教授, 古川義純教授, 気象研究所村上正隆室長, 田尻拓也研究官, 北海道大学理学部石坂昌司博士, 京都大学大学院工学研究科川崎昌博教授, 同坂本陽介氏, 豊田中央研究所箕浦宏明博士に懇切な討論をしていただいた. 各種実験に関して豊田中央研究所市川正氏, 松井崇行氏には写真撮影をして頂いた, 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) J. Tyndall, *Phil. Mag*., **37**, (1869), 384.
2) I. D. Clark, J. F. Noxon, *Science*, **174**, (1971), 941.
3) F. C. Wen, T. McLaughlin, *Science*, **200**, (1978), 769.
4) A. Tam, G. Moe, W. Happer, *Phys. Rev. Lett*., **35**, (1975), 1630.
5) K. Iwamoto, N. Presser, J. Ross, *J. Chem. Phys*., **68**, (1978), 663.
6) K. Ernst, J. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **68**, (1979), 40.
7) N. Nakashima, K. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, (1982), 2783.
8) N. Shimo, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.,* **156**, (1988), 31.
9) D. J. Jacob, "*Introduction to Atmospheric Chemistry*", Princeton University Press, Princeton, NJ (1999).
10) B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., "*Chemistry of Upper and Lower Atmosphere*", Academic Press, New York, (2000).
11) 福田矩彦, 気象研究ノート, **164**, (1988), 597–791.
12) 水野　量, 雲と雨の気象学, 朝倉書店, 東京, (2000).
13) K. Yoshihara, *Chem. Lett*., **34**, (2005), 1370.
14) K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, K. Kajii, *Proc. Jpn. Acad.,* **83**, (2007), 320.
15) 吉原經太郎, 梶井克純, 豊田研究報告, **59**, (2006), 19.
16) 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.
17) 吉原經太郎, 坂本陽介, 川崎昌博, 豊田研究報告, **61**, (2008), 15.
18) H. Okabe, "*Photochemistry of Small Molecules*", John Wiley & Sons, New York (1978).
19) M. Ogawa, *J. Chem. Phys*., **54**, 2550 (1971).
20) R. D. Hudson, *Can. J. Chem*., **52**, (1974), 1465.
21) NASA, Jet Propulsion Laboratory, "*Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*" 1992 and 2003 version, California Institute of Technology, Pasadena, CA.
22) N. Kanno, K. Tonokura, A. Tezaki, M. Koshi, *J. Phys. Chem*. A, **109**, (2005), 3153.
23) Y. Sakamoto, M. Kawasaki, Y. Takatori, K. Yoshihara, 投稿準備中.
24) 高鳥芳樹, 秋浜一弘, 燃焼研究, **122**, (2000), 21.
25) 私信, 石坂昌司博士 (北大)
26) 例えば, Proc. International Conference on Clouds and Precipitation, Cancun, Mexico, July, 2008.
27) 藤吉康志ら, 天気, **56**, (2009), 印刷中.

固溶範囲を持つ複雑構造ガンマ相合金における Hume-Rothery 電子濃度則

水谷宇一郎*　則竹達夫**　竹内恒博***

Hume-Rothery Electron Concentration Rule for Structurally Complex Gamma-Brasses Having a Finite Solid-Solution Range

Uichiro MIZUTANI*, Tatsuo NORITAKE** and Tsunehiro TAKEUCHI***

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 $P\bar{4}3m$. Its stability mechanism has been theoretically studied only for stoichiometric compounds like Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4 and Al_8V_5, since the first-principles band calculations can be performed only for a perfectly periodic system, in which all atom positions in the unit cell are fixed without any chemical and geometrical disorder. The stability mechanism for gamma-brasses having off-stoichiometric compositions has to be studied by relying on experimental tools. We have measured both the lattice constant and density as a function of solute concentration over the gamma-brass phase field in five alloy systems Cu-Zn, Cu-Cd, Cu-Al, Cu-Ga and Ni-Zn to determine the number of atoms and that of itinerant electrons in a unit cell and discussed the stability of these gamma-brasses by using information derived from the first-principles band calculations for stoichiometric compounds as well as information on the atomic structure derived from the Rietveld analysis.

1. はしがき

単位胞に最大 52 個の原子を含むガンマ相合金は 2 元系に限っても, 20 以上の系に存在する. それらは空間群が $I\bar{4}3m$ と $P\bar{4}3m$ に属する系に分けられる. $I\bar{4}3m$ 型のガンマ相合金は 26 個の原子からなるクラスターが bcc 構造を組む. 図 1 に示すように, 26 原子-クラスターの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まで切り落として得られる立方 8 面体 (cubo-octahedron を略して CO; ○) と呼ばれる 14 面体が持つ 12 個の頂点を占める原子からなる. Cu_5Zn_8, Cu_5Cd_8 等はこのグループに属する. 一方, 空間群が $P\bar{4}3m$ のガンマ相合金も単位胞に 52 個の原子を含むが, 中心とコーナーに入る 26 原子-クラスターは等価でなく, 異なる 2 種類のクラスターが CsCl 型に配列する. Cu_9Al_4, Cu_9Ga_4 等がこの空間群に属する.

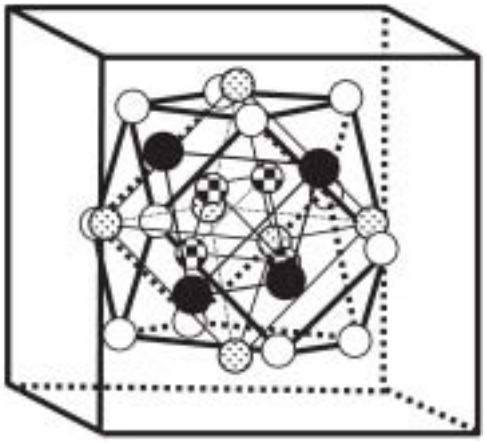


図 1. ガンマ相の単位胞を構成する 26 個の原子から成るクラスター. IT, OT, OH, CO の頂点に乗る原子はそれぞれ◓, ●, ◌, ○で示した.

Cu_5Zn_8 及び Cu_9Al_4 は空間群がそれぞれ $I\bar{4}3m$ と $P\bar{4}3m$ に属する代表的なガンマ相合金である. その全ての原子位置は 1920 年代に W.L. Bragg の学生であった Bradley が粉末 X 線構造解析で解明した[1)2)]. この二つの化合物で特筆すべき点は, 組成比が異なるにもかかわらず, 1 原子あたりの平均価電子数 e/a が 21/13 という共

2009 年 2 月 2 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 豊田中央研究所
*** 名古屋大学エコトピア研究所

通の値を持つことである. これは 1928 年に初めて指摘された[3)~5)]. その後, 同じ複雑構造でしかも固溶範囲を持つ系が次々と見つかり, ガンマ相合金と呼ばれるようになった. 何故特定の電子濃度でガンマ相合金は安定化するのだろうか. 1930 年代始めに Manchester 大学の W.L. Bragg は訪問した多くの物理学者にこの興味ある話題を提供していた[6)7)]. Bristol 大学の若き理論物理学者 H. Jones はこのテーマに魅せられた一人である. 彼は, ガンマ相合金の X 線回折スペクトルに {411} と {330} 格子面群から生ずる強い回折線が存在することに着目した. この場合, 逆格子ベクトルの 2 乗和 $|\mathbf{G}|^2$ は常に 18 となる. したがって, 逆格子ベクトルの垂直 2 等分面で囲まれる Brillouin zone を考えた場合, 原点からゾーンの中心までの距離が全て等しくなるため, フェルミ面は 36 枚のゾーンから同時にその影響を受けることになる. この複雑構造に特有な Fermi surface-Brillouin zone 相互作用 (以後 FsBz 相互作用) こそが特異な構造を安定化させていると考えたのである. この考えは Jones が 1933 年 11 月に投稿した論文に述べられている[8)]. 同じ年の秋に N.F. Mott が Bristol 大学の物理教室に着任し[9)], Mott と Jones の共同研究は加速度的に進み, 1936 年には二人の共著で電子論の教科書が出版された[10)]. その表紙はガンマ相の Brillouin zone で飾られており, ガンマ相合金の安定化機構が自由電子模型を使って見事に記述されている. 具体的には, フェルミ球が 36 面体のゾーンに内接する時の電子濃度 e/a が 1.538 となり, 実験で指摘されてきた e/a＝21/13＝1.61 に近い電子濃度でガンマ相が安定化する事実を説明している. さらに, Fermi 球が bcc 相の Brillouin zone である {110} ゾーンに内接する電子濃度が e/a＝1.480 となることで Hume-Rothery が提案した bcc 相に対する e/a＝3/2 則をも説明した. 彼らの単純な理論は, 電子濃度が増すと bcc 相の次にガンマ相が現われる事実も都合よく説明出来ることがわかる.

ところが, 1950 年代に Cu のフェルミ面が {111} 面に接触していることが異常表皮効果の実験で明らかとなった. 純銅ですら自由電子模型では記述出来ないことが明白となったのである[11)]. それ以降, 自由電子模型や「ほぼ自由な電子模型」に基づく Hume-Rothery 則の解釈は根底から見直しを迫られるようになった. 準結晶が発見され複雑構造の安定化機構に関する研究が進んだ 1990 年以降, この分野で大きな進展が生れた. これら複雑構造合金には, フェルミ準位に擬ギャップが存在することが明らかとなり, これが安定性の大きな要因であることが認められるようになってきた[12)]. 擬ギャップ構造は自由電子模型では生まれない. 第一原理の電子構造計算が必須となった. 局在傾向の強い d-電子が価電子帯を形成する遷移金属系ですら, FsBz 相互作用を正確に抽出出来る第一原理電子構造計算法に Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法がある. 我々はこの手法を用いて Cu_5Zn_8 及び Cu_9Al_4 ガンマ相合金の電子構造を計算し, フェルミ準位に生ずる擬ギャップの成因が FsBz 相互作用であることを証明し, 単位胞に 52 個の原子を持つ複雑構造を e/a＝21/13 という特殊な電子濃度で実現させている機構を初めて解明した[13)].

52 個の原子を単位胞に含むガンマ相合金は複雑系の中では第一原理計算が比較的効率よく実行出来る系である. また, 多くのガンマ相合金の構造すなわち原子位置に関する信頼の高いデータが文献に蓄積されていることは極めて有利である. もちろん, この物質群は 1920 年代から Hume-Rothery 則に従う代表的な複雑系として知られてきた. 我々はこれらの利点を活用して, 代表的なガンマ相合金を取り上げその安定化機構を系統的に調べてきた[13)~23)]. その結果, 安定化機構は一筋縄では行かないことが判明した. まず, フェルミ準位に擬ギャップを形成している系とそうでない系が存在することを見出した. さらに, 形成している系でもその成因が FsBz 相互作用と軌道混成効果の 2 種類あることが明らかとなった. 共通の複雑構造を持つにもかかわらず, 安定化機構は一通りではなく極めて多彩なのである. 冶金学の世界では, 特定な構造を組む相には特定な電子濃度が存在することを前提にして Hume-Rothery 経験則を無条件に受け入れ, 合金探索が行われてきた. このようなアプローチが極めて危険なことを示したのである.

状態図に存在する合金相は多くの場合, 固溶範囲を持つ. ガンマ相も例外ではない. 冒頭に取り上げた Cu_5Zn_8 及び Cu_9Al_4 は固溶範囲内の一組成であるが, この組成でのみ化学的不規則性のない規則相が得られている[24)~26)]. Bloch の定理を基礎におき, 逆格子空間の波数ベクトルを変数に計算する第一原理電子構造計算は結晶内に存在する単位胞が全て同一であることを前提としているので, この定比組成の規則相に対してのみ計算が可能である. これはむしろ特殊なケースである. 非定比組成の合金の場合, 絶対零度で配置のエントロピーが有限に残るので, 熱力学的には安定相になり得ないはずである. したがって, 電子構造の計算は単位胞が一義的に決まる定比組成の結晶に対して行うことが出来れば十分である. Cu-Zn 系で言えば, 純 Cu, CuZn 組成の B2 化合物, Cu_5Zn_8 ガンマ相そして純 Zn の 4 組成で精密なバンド計算が実際に行われている.

Hume-Rothery 則を論ずる上で, バンド計算が可能な定比組成の結晶だけを対象とするのでは狭すぎる. 固溶範囲を持つガンマ相合金の場合, 全組成範囲にわたって FsBz 相互作用が有効に働いているかどうかという疑問に応える必要がある. 特に, 組成が定比組成からずれると単位胞内に空孔が導入され, 組成とともにその濃度が

増す合金系が存在することが知られている. この場合, 単位胞内の遍歴電子数 (electrons per unit cell を略して e/uc と表す) を保存するように空孔が導入される結果, フェルミ球とゾーンのマッチングが維持され FsBz 相互作用が全固溶範囲で有効に働くという仮説が Ni-Al 系ベータ相合金に対して提案された[27)28)]. その後, 同じ仮説を使って固溶範囲を持つガンマ相合金[29)~31)]や近似結晶[32)33)]の安定性の議論がなされるようになった.

本研究は, 固溶範囲を持つガンマ相合金系として, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Ga, Cu-Cd, Ni-Zn 系を取り上げた. そして, 固溶体形成範囲内で出来るだけ多くの単相試料を作成し, X 線回折による格子定数と密度の測定を組み合わせることで単位胞内の原子数 N の組成依存性を精密に決定した. その結果を用いて, e/uc の組成依存性及びフェルミ直径の 2 乗値 $(2k_F)^2$ の逆格子ベクトルの 2 乗値 $|\mathbf{G}|^2=18$ からのずれを明らかにすることで FsBz 相互作用が固溶範囲全体で支配因子となっているかどうかを調べた. また, B2 構造の NiAl 金属間化合物に対する FLAPW バンド計算の結果と N の組成依存性からこの系でガンマ相が存在しない理由を FsBz 相互作用の立場に立って明らかにした.

2. 実 験 方 法

Cu-Al, Cu-Ga, Cu-Zn, Cu-Cd, Ni-Zn 系のガンマ相単相生成領域において, 2% きざみに組成を選び, 全体が約 5 グラム程度になるように母材料を秤量し石英管に Ar 封入した後, 3 ゾーン精密温度制御抵抗加熱炉で溶解した. 全ての母材料の純度は 99.9% 以上であった. 溶解後, そのまま融点直下まで温度を降下させ, その温度で 6 日間の熱処理を行い単相試料を得た.

密度の測定はメトラー・トレド XS 分析天秤を用いた. 室温で有効数字 4 桁の精度で密度を測定するために, 1 辺の長さが 1 cm の立方体の単結晶 Si を密度標準物質として利用した. 高純度で無転位の単結晶 Si は容易に入手出来た. 高純度単結晶 Si には 3 つの安定な同位体 ^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si が含まれ, その組成のばらつきで 1×10^{-5} 程度の密度のばらつきを生ずると言われているが, 我々が必要とする精度では問題とならない. 20℃ で標準大気圧 (1 気圧＝101325Pa) におけるその密度 2329 kg/m^3 を標準値として用いた. 密度が安定な π—トリデカンを溶媒に用いた液中秤量法を採用した. Si の密度を既知とすることで, トリデカンの密度が決まり, 同じ溶媒を使って測定した 1 g 程度の試料の密度を有効数字 3—4 桁で測定した[34)].

作成したインゴットは乳鉢で粉砕し, 得られた粉末試料の単相性のチェックと格子定数を単色化した Cu-Kα 線を用いた回転対陰極型 X 線回折計を用いて調べた. また, Spring-8 の BL02B2 ラインに設置されている粉末結晶構造解析装置を使い, 回折スペクトルを測定し, その結果を Rietveld 構造解析することでガンマ相合金の単位胞内の原子位置を決定した.

Cu-Cd 系については, ICP 分析を行った. その結果, 全ての試料について, 秤量組成からのずれは ±0.2% の範囲に収まったので, 秤量組成をそのまま最終組成として採用した.

3. 結　　果

図 2 には Cu-X (X＝Zn, Cd, Al, Ga) 及び Ni-Zn 系ガンマ相合金に対して測定した密度と格子定数の組成依存性を示す. これらの測定値を以下の式に代入することで単位胞あたりの原子数 N を求めた.

$$N=\frac{N_A\cdot a^3\cdot d}{A_{av}}, \qquad (1)$$

ここに d, a, N_A, A_{av} はそれぞれ密度, 格子定数, アボガドロ数, 合金の平均原子量である. また, 単位胞あたりの遍歴電子数 e/uc は

$$e/uc = N\cdot(e/a) \qquad (2)$$

である. ここに N 及び e/a はそれぞれ (1) 式で与えられる単位胞内の原子数と 1 原子あたりの平均の遍歴電

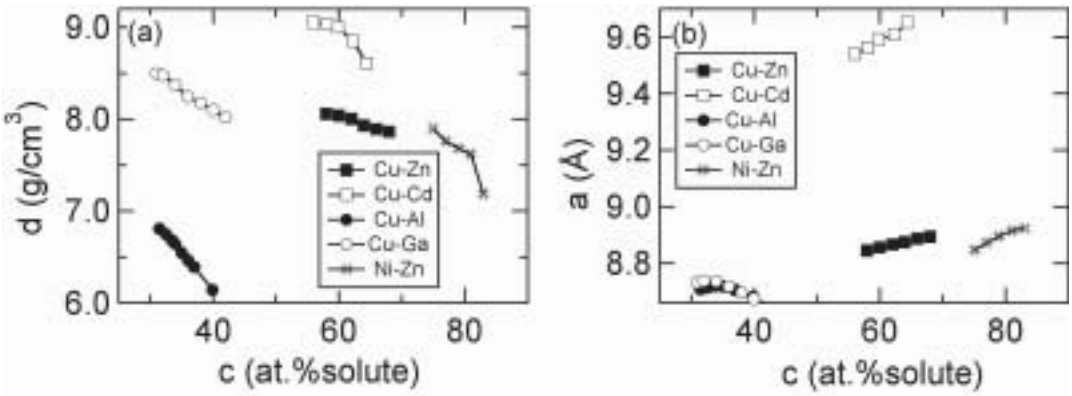


図 2. Cu-Zn, Cu-Cd, Cu-Al, Cu-Ga, Ni-Zn 系ガンマ相における (a) 密度と (b) 格子定数の溶質元素濃度依存性.

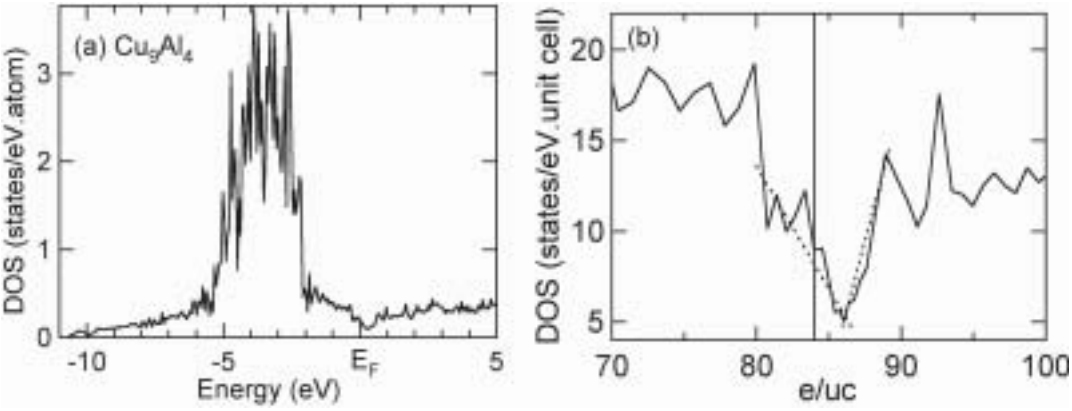


図 3. Cu_9Al_4 ガンマ相における (a) 電子状態密度 (DOS)[13] と (b) フェルミ準位近傍の DOS の e/uc 依存性. フェルミ準位を単位胞あたりの遍歴電子濃度 e/uc＝84 に対応させている. 破線は擬ギャップの範囲を示す.

子数である. Cu と Ni に対する (e/a) 値として FLAPW バンド計算で $(e/a)_{Cu} = 1.0, (e/a)_{Ni} = 0.15$ を得ている[14)~16)].

複雑構造金属間化合物はフェルミ準位に擬ギャップを形成して安定化している場合が多い. その場合, FsBz 相互作用誘起型と軌道混成効果型の 2 種類の機構がある[21)~23)]. ここでは, 前者の機構が働く系に注目する. 特定な格子面群とフェルミ準位近傍の遍歴電子波が干渉して定在波を生み, 擬ギャップが生ずる機構である. この機構の成立条件は, フェルミ面がその格子面群が作る Brillouin zone に接することである. この時, 遍歴電子が作るフェルミ球の直径 $2k_F$ と原点と点対称の位置にある Brillouin zone の面の中心を結ぶ距離すなわち逆格子ベクトルの大きさ $|\mathbf{G}|$ が等しい条件 $2k_F = |\mathbf{G}|$が成り立つ. 我々はこの 2 乗値をとり,

$$(2k_F)^2 = |\mathbf{G}|^2 \qquad (3)$$

を用いる. ここで, 格子定数 a の立方晶を考え, 逆格子ベクトルを指定する結晶面群の Miller 指数を（hkl）とすれば, $|\mathbf{G}|^2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2\left(h^2+k^2+l^2\right)$ が成り立つ. また, フェルミ直径の 2 乗値 $(2k_F)^2$ は

$$\left(2k_F\right)^2 = 4\left[3\pi^2\frac{(e/uc)}{a^3}\right]^{2/3} \qquad (4)$$

である. N 及び e/uc の組成依存性を求め, 規則相に対する FLAPW バンド計算の結果と (3), (4) 式から Hume-Rothery マッチング則の組成依存性を調べることで固溶体が生成する全域でのガンマ相の安定化機構を考察する.

4. 議　　論

4.1. Cu-Al 及び Cu-Ga 系ガンマ相

Cu-Al 系には空間群 $P\bar{4}3m$ で化学的不規則性を持たない規則ガンマ相 Cu_9Al_4 が存在する. FLAPW-Fourier 法により, $|\mathbf{G}|^2$＝18 の格子面群とフェルミ準位近傍の電子波の干渉により定在波が形成し, フェルミ準位に擬ギャップを作ることが確認されているので, FsBz 相互作用誘起型の典型である[13)]. 図 3(a) に Cu_9Al_4 の DOS を示す. フェルミ準位は確かに擬ギャップ構造の中にある. そして Cu-3d バンドはほぼ完全に埋まっていると見なせる. その場合, フェルミ準位以下には e/a＝21/13 個, あるいは単位胞当たり e/uc＝84 個の遍歴電子が詰まっているので, フェルミ準位を e/uc＝84 に設定出来る. rigid band を仮定して e/uc を変数に選びフェルミ準位近傍の DOS の値をプロットした結果を図 3(b) に示す. 擬ギャップ構造は e/uc＝86 で最小値を取り 81＜e/uc＜87 に存在することがわかる. なお, Cu_9Ga_4 については第一原理バンド構造計算を行っていないが, 同じ機構でフェルミ準位に擬ギャップが生成していると仮定して以下考察を進める.

図 4 には Cu-Al 及び Cu-Ga 系の状態図と本研究で測定した密度と格子定数の組成依存性から求めた単位胞内の原子数 N 及び Cu, Al, Ga の 1 原子あたりの遍歴電子数を 1, 3, 3 として得られる単位胞あたりの遍歴電子数 e/uc の組成依存性を示す. 両相ともに N の値は規則相の組成 30.7 at.% において 52 個であり原子欠損はない. しかし, 両系ともに Al, Ga 濃度の増加に伴い, N は急激に減少する. Al 及び Ga 濃度の増加に伴い, e/uc は単調に増加するはずだが, N の減少のためその増加傾向は抑制される. 実際, 両系共に空孔が入らず N＝52 が維持されると e/uc の値は 90 を越えてしまうが, N の急激な減少によりその値は Cu-Al 系では 89 以下に, Cu-Ga 系では 87 以下に押さえられる.

Bradley et al. (1938) によれば, Cu-Al 系ガンマ相では Al 濃度が 35at.%Al を越すと, 単位胞内の原子数が低下することで立方晶の対称性がくずれる[29)]. 1965 年, Westman は 38.9at.%Al のガンマ相は空間群が $P\bar{4}3m$ のサブ・グループである $R3m$ の菱面体構造であると報

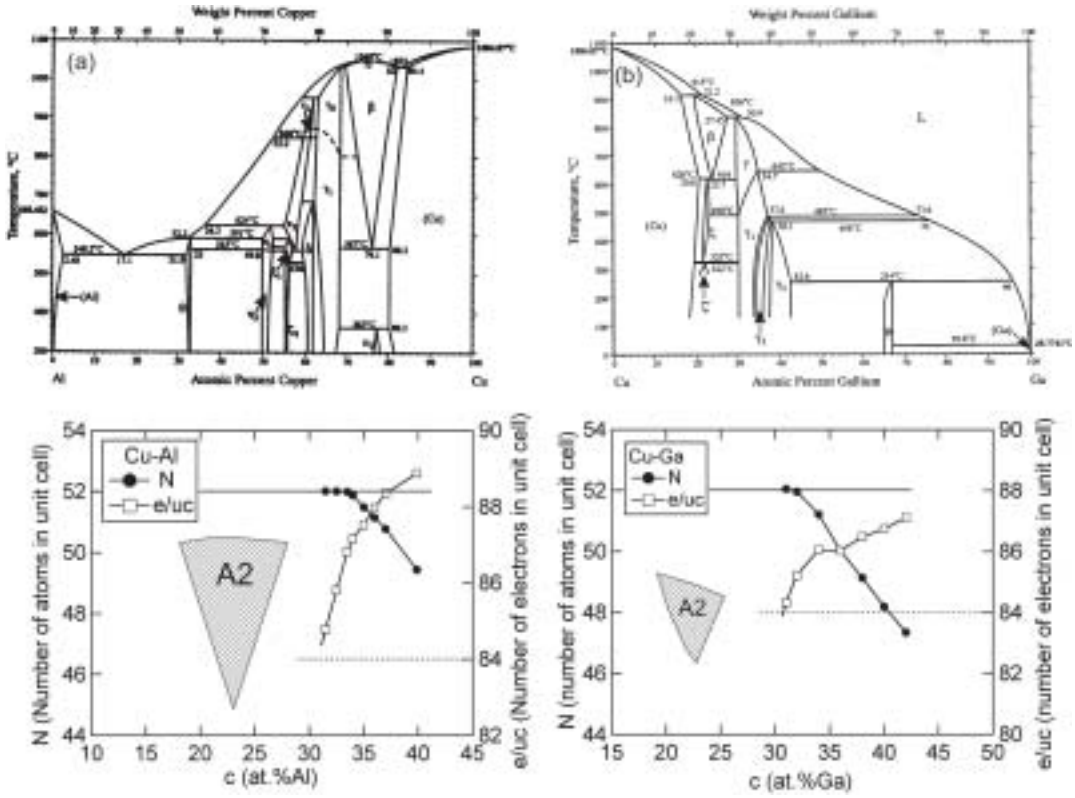


図 4. (a) Cu-Al 及び (b) Cu-Ga 系状態図 [H. Okamoto, "Phase Diagrams for Binary Alloys", (ASM International, OH, 2000)] と単位胞内原子数 N 及び単位胞内の遍歴電子数 e/uc の溶質元素濃度依存性.

告した[35]. さらに詳細な構造解析が 1991 年に Kisi and Browne により行われた[26]. 31.3 から 34.0at.%Al までは空間群 $P\bar{4}3m$ を維持し, 36.8 と 38.8at.%Al では <111> 方向にわずかに伸びて菱面体に変形する結果, 空間群が $R3m$ になると結論した. 空間群が $P\bar{4}3m$ を持つ立方晶の空間群 $R3m$ への構造変化は 26-原子クラスターを形成する IT4 が $IT1^{+}$+$IT3^{-}$, OT4 が $OT1^{-}$+$OT3^{+}$, OH6 が $OH3^{+}$+$OH3^{-}$, CO12 が CO6+$CO3^{+}$+$CO3^{-}$ に分裂することで記述された. ここにクラスター記号の後の数字は等価な原子サイト数を表し, その後ろの上添字 +と−は 26 原子クラスターの中心に対して元の位置からそれぞれ [111] 及び $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 方向にずれたサイトであることを示す[36]. 図 4(a) からわかるように, 37at.%Al で e/uc=88 を越える. このような過剰な電子濃度の領域では立方晶は不安定になり, $R3m$ 菱面体晶に変態すると考えられる.

図 5 は Cu-Al, Cu-Ga 系ガンマ相合金の Cu-Kα 線による代表的な X 線回折ピークの組成依存性を比較する. Cu-Al 系では, 36at. %Al を越えると $R3m$ 相への構造変化に伴う回折線の分裂が生ずる. しかし, Cu-Ga 系ではこのような明確な分裂は観察されない. ただ, 42at. %Ga 組成には左側に小さな肩構造が見られる. これは $CuGa_2$ 相の析出によると思われる.

Cu_9Ga_4 単結晶を使った Mo-Kα 線による X 線構造解析が行われている[37]. その結果では, e/a=21/13 組成にも関わらず, クラスター A, B の CO サイトに Cu と Ga が混在した化学的不規則性が残っている. 図 4 からわかるように, この事実は Ga 濃度の増加に伴う N の減少が Cu-Al 系よりも顕著であることと矛盾しない. 図 6 は Spring-8 放射光を用いて測定した 32.0at.%Ga 試料に対する粉末 X 線回折スペクトルと Rietveld 解析で構造解析を行った際に得られた計算スペクトル及び信頼度因子を示す. 図 5 の結果を基にして, 全組成において空間

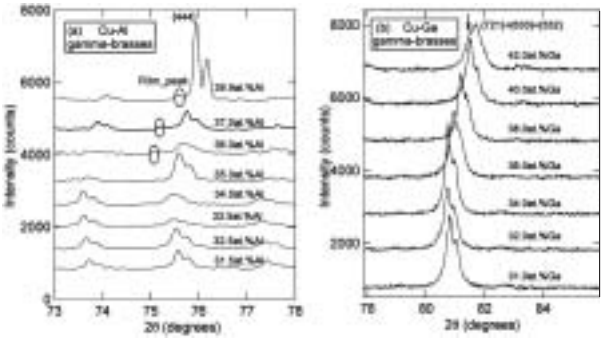


図 5. (a) Cu-Al 及び (b) Cu-Ga 系ガンマ相における Cu-Kα 線による X 線回折スペクトル. Cu-Al 系では, 36at.%Al を越すと, R3m 相への構造変化に伴う回折線の分裂が生ずる. Cu-Ga 系ではこのような分裂は認められない. 各ピークの右側の肩構造は Cu-Kα_2 線の寄与である. 但し, 42at.%Ga 組成に見られる左側の小さな肩構造 (↓) は $CuGa_2$ 相の析出による.

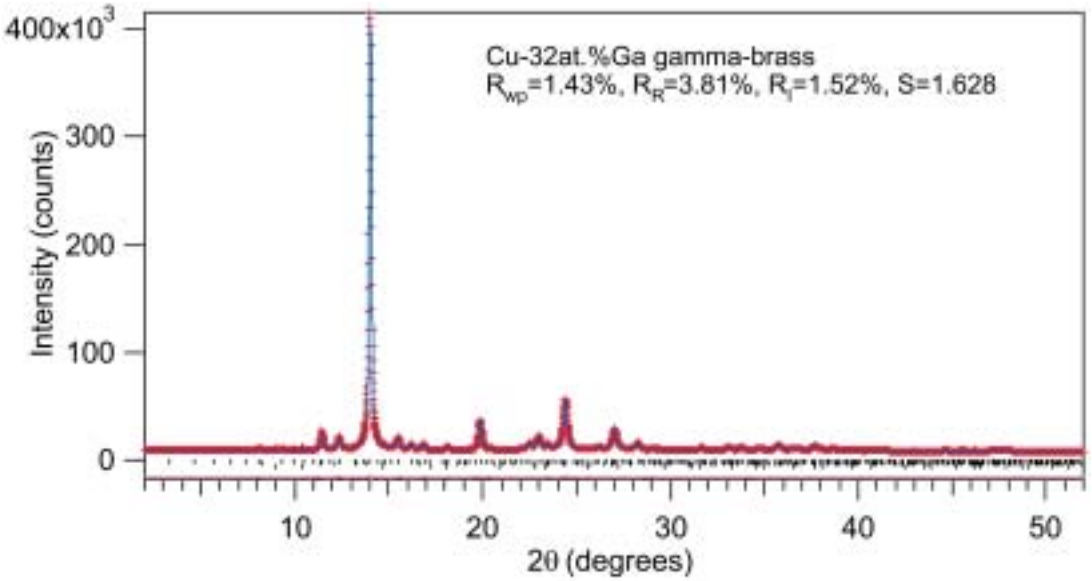


図 6. 32.0at.%Ga-Cu ガンマ相合金に対する粉末 X 線スペクトルと Rietveld 解析結果.

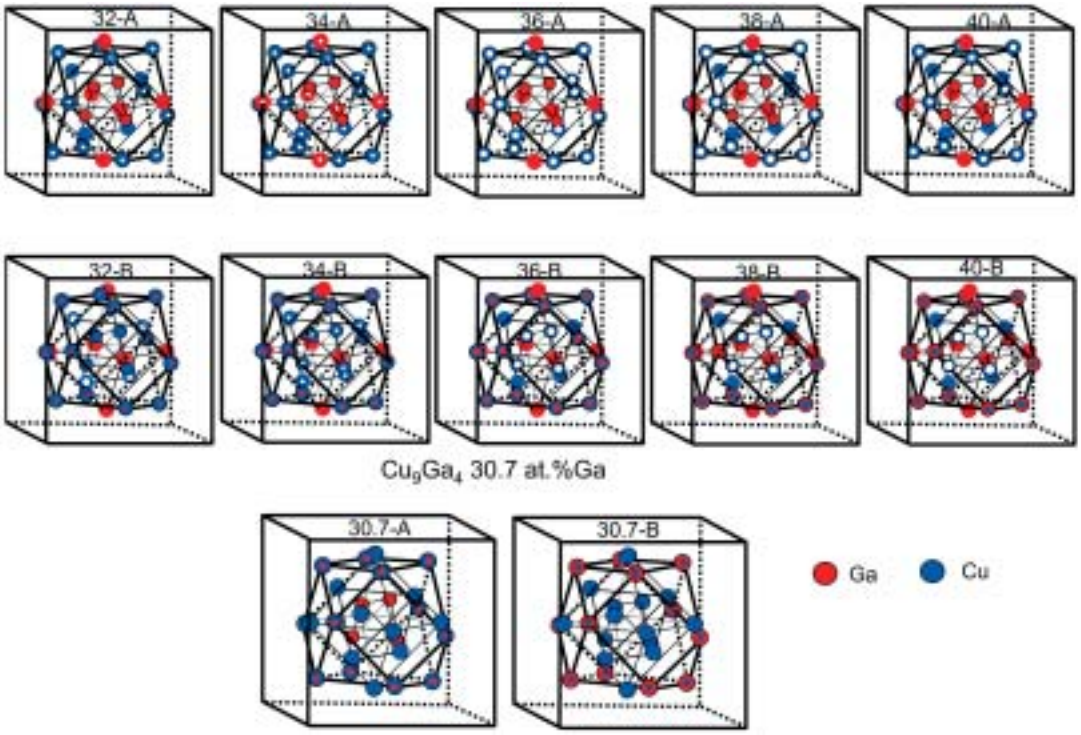


図 7. Cu-Ga 系ガンマ相合金に対する Rietveld 構造解析結果. 白抜き部分は原子欠損を表す. その面積は欠損量に比例する.

群 $P\bar{4}3m$ を仮定して構造解析を行った. 図 7 にクラスター A, B について得られた結果を示す. Cu_9Al_4 とは異なり, Cu_9Ga_4 に近い 32.0at.%Ga において両クラスターの等価なサイトに早くも化学的な混合が起きるとともに, 白抜きで示すような空孔が現れた. 図 8 には Rietveld 解析で得た単位胞内原子数 N の組成依存性を密度と格子定数から求めた図 4 の結果と比較して示す. Ga 濃度の増加に伴う空孔数の増加の様子を共によく再現している.

Cu-Al, Cu-Ga 系ともにガンマ相の隣には A2 相すなわち bcc 相が高温に存在する. bcc 相をガンマ相の単位胞に焼き直せば, その単位胞の中心とコーナーの欠損位置をも原子が埋めているので, N＝54 を持つガンマ相構造とみなせる. 従って, bcc 相は N＝52 のガンマ相よりもさらに欠損がない構造と言える. このように考えると, bcc 相に近い組成程, 欠損のないガンマ相が生成しやすい. 溶質元素 Al, Ga の濃度が増大して bcc 相からはず

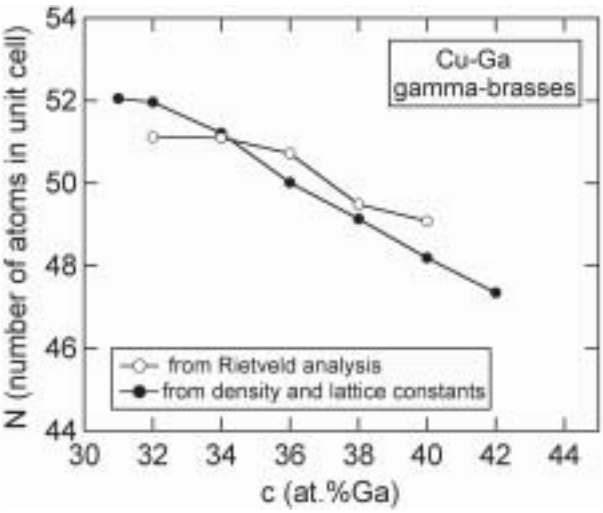


図 8. Rietveld 構造解析より求めた Cu-Ga 系ガンマ相合金における単位胞内原子数の組成依存性. 密度と格子定数から求めた結果 (図 4) と比較した.

れる程, 空孔の数は増大し, N は 52 から低下する. 図 4 に示したように, Cu-Ga 系では Cu-Al 系よりも原子欠損が多いにも関わらず, 立方晶がくずれにくい. Cu-Al 系では空孔は IT1^{+} サイトに優先的に入るため, 空間群が $P\bar{4}3m$ から $R3m$ に変化する. 一方, Cu-Ga 系では空孔はクラスター B の IT4 サイトにランダムに入るため, $P\bar{4}3m$ を維持する. Cu と Al 及び Cu と Ga の原子寸法比はそれぞれ $r_{Al}/r_{Cu} = 1.12$ と $r_{Ga}/r_{Cu} = 1.10$ であり, Cu-Ga 系の方がサイズ効果が小さい. この差が反映したと考えられる.

Cu_9Ga_4 においても e/a＝21/13, e/uc＝84 を中心に FsBz 機構により擬ギャップが形成していると考えられる. Cu-Ga 系では N の減少が顕著なため, 最大組成である 42at.%Ga に達しても e/uc＝87 までしか増加しない. 以上の議論より, Cu-Al, Cu-Ga 系ともに, ガンマ相特有の擬ギャップ構造内にフェルミ準位を残すように空孔を導入することで全組成範囲にわたってガンマ相を安定化させていると解釈する.

4.2. Cu-Zn 及び Cu-Cd 系ガンマ相

図 9(a) は FLAPW 法により計算した Cu_5Zn_8 ガンマ相の DOS である[13]. この場合も, フェルミ準位は確かに擬ギャップ構造の中にある. さらに, Zn-3d 及び Cu-3d バンドは完全に埋まっている. 従って, フェルミ準位以下には e/a＝21/13 個, 単位胞当たりには e/uc＝84 個の遍歴電子が入っていると見なせるので, ここでもフェルミ準位を e/uc＝84 に設定する. rigid band を仮定して e/uc を変数にフェルミ準位近傍の DOS の値をプロットした結果を図 9(b) に示す. Cu-Zn 系では擬ギャップ構造は $78 < e/uc < 88$ に存在する.

Cu-Zn 及び Cu-Cd 系の状態図と単位胞あたりの原子数 N 及び単位胞あたりの遍歴電子数 e/uc の組成依存性を図 10 に示す. Cu-Zn 系にはガンマ相の隣に高温で A2 構造の bcc 相, 低温に B2 構造の CsCl 型相が存在する. 前節で述べたように, ガンマ相の単位胞に焼き直せば, N＝54 の相があることになるので, 溶質元素 Zn の最も少ない 58at.%Zn 組成のガンマ相では N＝52 を持つガンマ相が得られる. 62.0at.%Zn を越すと N は低下し始めるが, その低下はわずかであり, 68at.%Zn でも 51 以上の値を保つ. Zn の価数は 2 であり, Al や Ga より小さいので, Cu-Al や Cu-Ga 系のように顕著な N の低下を生まない. 実際, 図 10 に示すように, ガンマ相は $82 < e/uc < 86$ の範囲に存在する. これは図 9(b) に示した擬ギャップ構造を維持出来る範囲と合致する. 以上の議論より, Cu-Zn 系では固溶体域全体で FsBz 相互作用による擬ギャップ形成型の安定化機構が作用していると結論する.

Cu-Cd 系の化学的性質は Cu-Zn 系と似ていることが期待される. 状態図には確かに 60at.%Cd を中心にガンマ相が存在する. しかし, Cu の 1 次固溶体であるアルファ相の範囲は著しく狭く, しかも A2 (あるいは B2) 構造が存在しない点で Cu-Zn 系とは大きく異なる. 原子寸法比

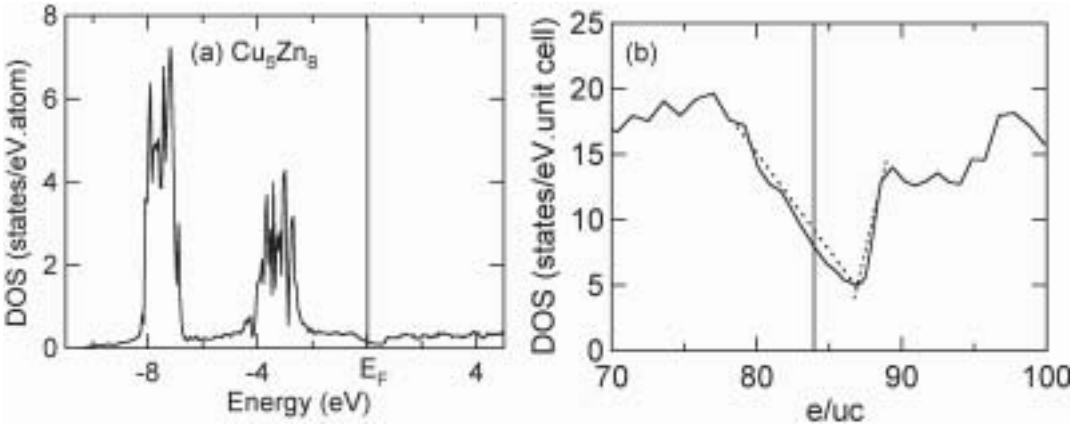


図 9. Cu_5Zn_8 ガンマ相における (a) 電子状態密度 (DOS)[13] と (b) フェルミ準位近傍の DOS の e/uc 依存性. 破線は擬ギャップ構造の範囲を示す.

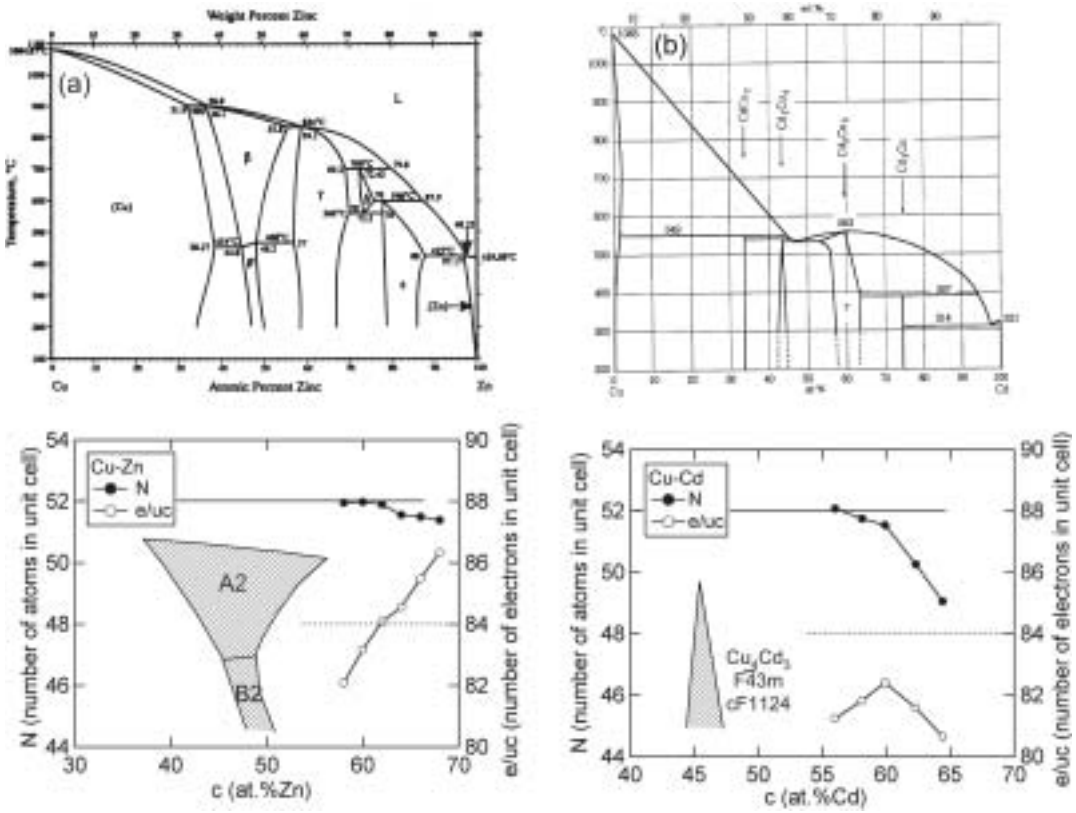


図 10. (a) Cu-Zn 状態図 [H. Okamoto, “Phase Diagrams for Binary Alloys", (ASM International, OH, 2000)] 及び (b) Cu-Cd 系の状態図 [長崎誠三, 平林眞“二元合金状態図集”(アグネ技術センター, 2001)] と単位胞内原子数 N 及び単位胞内の遍歴電子数 e/uc の溶質元素濃度依存性.

が $r_{Zn}/r_{Cu} = 1.09$ に対して, $r_{Cd}/r_{Cu} = 1.23$ と著しく大きいためである. Cu-Cd 系ガンマ相の隣には bcc 相の代わりに単位胞に 1124 個の原子が含まれる空間群 $F\bar{4}3m$ の Cu_4Cd_3 相がある. これはガンマ相の超格子構造である[38]. この相に一番近いガンマ相の組成は 56at.%Cd であり, そこでは N＝52 が実現している.

Cu_5Cd_8 ガンマ相合金の構造は文献にすでに多く報告されている[39)24)25)]. 1931 年に Bradley and Gregory は IT4, OT 4 サイトには Cu のみが入り, 一方 OH 6, CO 12 サイトはもっぱら Cd が占有すると仮定すると, 観察された X 線回折スペクトルをよく説明出来ると指摘した. しかし, これを認めると組成は Cu_4Cd_9 なってしまうので, Cu_5Cd_8 となるために, OH, CO サイトには 4 個の Cu と 14 個の Cd がランダムに混在していると結論した[39]. 要するに, e/a＝21/13 を満たす組成ですら, 化学的不規則性が大きく残る構造をとる点で, Cu_5Zn_8 とは著しく異なる.

Heidenstam et al. (1968) による中性子回折実験の結果[24]及び Brandon et al. (1974) による Mo-Kα 線を用いた単結晶 X 線回折実験の結果[25]も Bradley and Gregory の結果を支持しており, この系には第一原理バンド計算が可能となる規則配列をした Cu_5Cd_8 ガンマ相は存在しないことになる. 本実験では図 10 に示すように, 56at.%Cd で原子欠損がない N＝52 が確かめられたが, Cu_5Cd_8 に相当する 61.5at.%Cd では N＝51 程度まで低下することがわかった. さらに, 64.4at.%Cd では N＝49 まで低下した. ガンマ相単相が得られる 56.0 から 64.4at.%Cd の全組成範囲で e/uc の最大値は 82.4 に留まり, この点でも他の系のガンマ相と比べて極めて異質なことがわかった. 以上の結果より, Cu-Cd 系には絶対零度で安定な規則構造を持つガンマ相は存在しないと結論する.

Cu-Cd 系ガンマ相合金に関して磁化率の Cd 濃度依存性が測定されており, イオンの反磁性を除いた電子の磁化率は Cu-Zn 系の磁化率とほとんど重なる. その値は負の大きな値をとり, Landau の反磁性が顕著である. しかも電子の磁化率は組成とともに急激に負に大きくなる. この振る舞いは擬ギャップ系であることを強く示唆する[8)40)]. Cu-Cd 系ガンマ相は原子寸法比が著しく大きくサイズ効果が大きいため, 熱的に安定な規則相は存在しない. しかし, フェルミ準位には擬ギャップが生成しており, この系のガンマ相の安定化に寄与していると考えられる.

4.3. Ni-Al 系 B2 相と Ni-Zn 系ガンマ相

Ni-Al 及び Ni-Zn 系の状態図と単位胞内原子数 N 及び単位胞内遍歴電子数 *e/uc* の組成依存性を図 11 に示

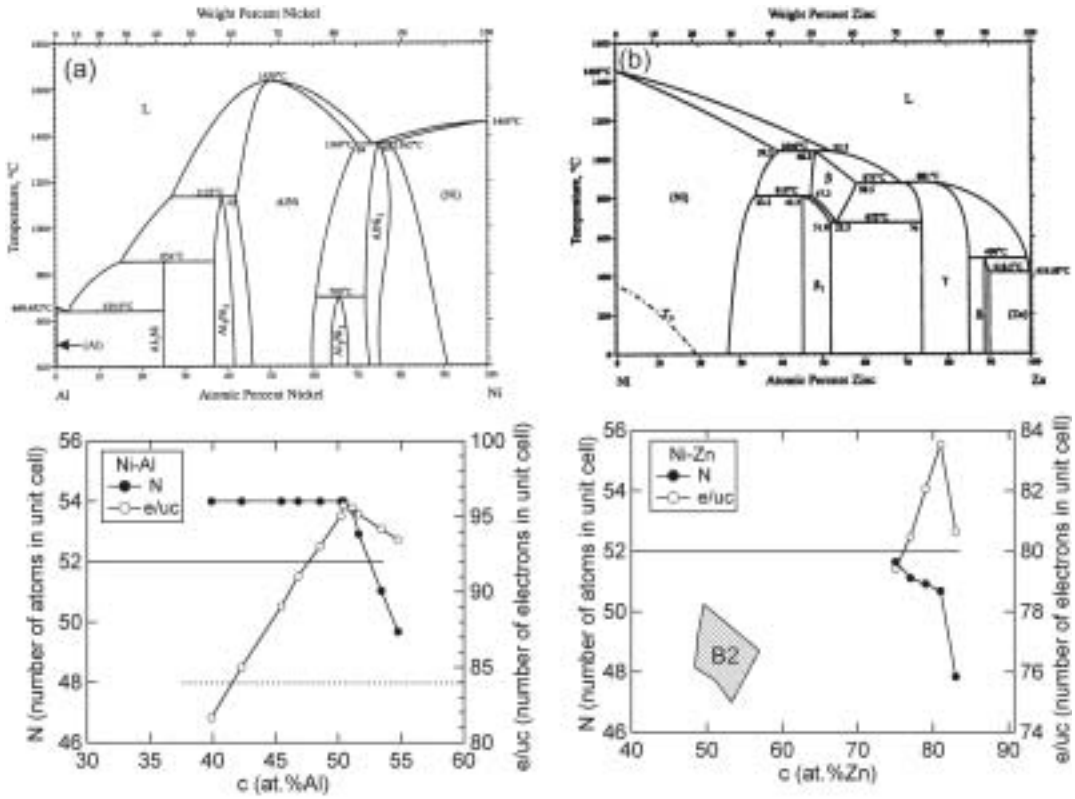


図 11. (a) Ni-Al 系及び (b) Ni-Zn 系の状態図 [H. Okamoto, "Phase Diagrams for Binary Alloys", (ASM International, OH, 2000)] と単位胞内原子数 N 及び単位胞内の遍歴電子数 e/uc の溶質元素濃度依存性.

す. Ni-Al 系にはガンマ相は存在しない. その代わり NiAl-B2 相が 40-58at.%Al に存在する. 一方, Ni-Zn 系の状態図にはガンマ相が 75-84at.%Zn, そして 50 at.%Zn を中心に高温で NiZn-B2 化合物が存在する. 両系に共通に存在する B 2 相は CsCl 型構造で単位胞に 2 個の原子を含む. NiZn と NiAl が共に Hume-Rothery 則を満たす化合物であり, その電子濃度が bcc 相に固有な e/a=3/2 であるとすると, Zn, Al の価数がそれぞれ 2 と 3 であることから, Ni の 1 原子あたりの電子数は前者において $(e/a)_{Ni} = +1$, 後者では $(e/a)_{Ni} = 0$ となる. このパラドックスは Hume-Rothery の時代から指摘されてきた[41]. 我々は, NiZn と NiAl-B2 化合物について FLAPW 計算を行い, これらはいずれもフェルミ準位に擬ギャップを持たず, その e/a はそれぞれ 1.27, 1.76 となり, e/a=3/2 化合物ではないことを明らかにした. さらに, $(e/a)_{Zn} = 2$, $(e/a)_{Al} = 3$ とすると, 両系に共通な $(e/a)_{Ni} = 0.52$ が得られた[23].

図11 に示した Ni-Al 系のデータに注目する. bcc 相の単位胞をガンマ相と同じ大きさの単位胞で扱えば, N=54 個である. 図 11 に示すように, 40-50at.%Al の範囲では原子欠損がないので N=54 を維持する. ところが, 50at.%Al 以上では, もっぱら Ni サイトに空孔が入り, Al 濃度の増加とともに N の値は 49 まで減少する[27)28)]. 我々は $(e/a)_{Al} = 3$ と $(e/a)_{Ni} = 0.52$ を仮定して, $e/uc = 0.52N_{Ni} + 3N_{Al}$ より, e/uc を計算した. ここに N_{Ni}, N_{Al} は 3 倍格子中の Ni, Al の原子数であり, 50at.%Al 以下では $N_{Ni} = 27+x$, $N_{Al} = 27-x$ (x は Al サイトを占める過剰な Ni 原子数) となり, 50at.%Al 以上では, Ni サイトにのみ空孔が入る実験事実を考慮して, $N_{Al} = 27$ は固定し, N_{Ni} は空孔の数だけ 27 より低い値を用いた[27)28)]. 図 11 には, こうして得た *e/uc* の組成依存性を示す. その値は Al の濃度の増加とともに増大し, 50at.%Al で最大値 96 に達した後, 最大固溶範囲の 55at.%Al において 93 まで低下する. この時, N の値は 49 まで下がる. ガンマ相を安定化させるために少なくとも 90 以下の e/uc が必要だが N のこれ以上の低下がむずかしいため, Ni-Al 系ではガンマ相が実現しないと解釈する.

Ni-Zn 系のガンマ相合金の議論に進む. 図 11(b) に示すように, Zn の増加に伴い, 密度と格子定数の測定から求めた N の値は 75-81%Zn ではゆっくり減少するが, 83at.%Zn で 48 以下まで急激に低下する. 図 12 に示すように, その X 線回折スペクトルは 81 及び 83at.%Zn 試料では空間群 $I\bar{4}3m$ を持つガンマ相単相として同定出来たが, 75-81at.%Zn 範囲の試料では回折ピークが分裂した. 今回はこれら Ni-rich な試料についても, 立方晶

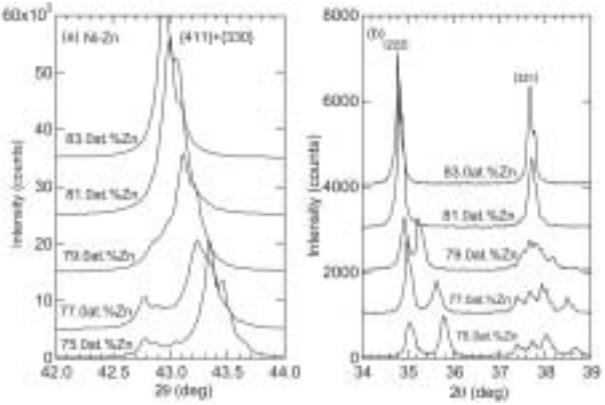


図 12. Cu-Kα 線による Ni-Zn 系ガンマ相における (a) {411}+{330} 及び (b) {222} と {321} 回折ピークの組成依存性. 81-83at.%Ni 試料は $I\bar{4}3m$ のガンマ相単相で同定出来る. しかし, 75, 77, 79 at.%Ni 試料では回折ピークは分裂する.

を仮定して格子定数を計算した. こうして得られた単位胞内原子数 N は 75at.%Zn で N＝52 となった. しかし, Zn 濃度が増して, 隣接の B2 相から離れる程, N は低下し 83at.%Zn では N＝47.8 まで低下した. この系は欠損が少ない Ni-rich 側で回折線の分裂が起きる問題が生じ, 一方 $I\bar{4}3m$ の単相が得られる Zn-rich 側では多量の空孔が入ることから, 固溶体生成範囲全域で熱力学的に安定な規則相が存在しない系であることは間違いない.

我々は以前に 84.6at.%Zn に相当する Ni_2Zn_{11} 規則相を仮定して FLAPW バンド計算を行った[14]. その DOS 及びフェルミ準位をとりあえず *e/uc*＝84 に設定して作成した DOS の *e/uc* 依存性を図 13 に示す. この系では, 78＜*e/uc*＜85 の範囲に擬ギャップ構造が存在する. また, Hume-Rothery plot からこの場合, $(e/a)_{Ni} = 0.15$ を得ている. これと $(e/a)_{Zn} = 2$ を用いて, $e/uc = 0.15\,N_{Ni} + 2N_{Zn}$ 及び $N = N_{Ni} + N_{Zn}$ より *e/uc* の組成依存性を求めた. 図 11 に示すように, その値は 81at.%Zn において *e/uc* の最大値 83.7 となり e/uc＝84 に近い値を得た. しかし, 83at.%Zn では N の減少が効いて e/uc は 81 近くまで低下した. 84.6at.%Zn 組成でのバンド計算は空孔も化学的無秩序もない完全な規則合金を仮定している. しかし, 現実には, この組成付近のガンマ相には大量の空孔が入って安定化している. 空孔が入ってもフェルミ準位付近の擬ギャップ構造が残るかどうか, そして図 13 に基づいた議論がどこまで許されるかは今後の課題として残った.

4.4. 固溶体範囲にあるガンマ相合金の Hume-Rothery マッチング則

これまでの議論から熱的安定相に限らず, 非定比組成のガンマ相においても FsBz 相互作用が働き, 単位胞内の原子数 N を低下させる機構が働くことを指摘した. この節では, 式 (3) を判定条件として使い, 本研究で扱った全データを総合的に解析することでガンマ相が固溶体を生成する機構についてさらに考察する. 式 (3) の両辺を $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$ で規格化することで無次元化出来る. その結果, 右辺に現れる逆格子ベクトルの 2 乗値はガンマ相合金の場合, 常に 18 となる. 一方, 左辺のフェルミ直径の 2 乗植 $(2k_F)^2$ は組成とともに変化するが, これがどの程度 18 近傍に分布しているかを調べた. 無次元化した $(2k_F)^2$ の値は以下の式を使って計算した.

$$(2k_F)^2 = \left[2\left(3\pi^2\left(\frac{N\times e/a}{a^3}\right)\right)^{1/3}\right]^2 \Big/ [2\pi/a]^2 \quad (5)$$

ここで, 空孔導入の効果を調べるために, もし空孔が導入されず全組成範囲で N＝52 を維持すると仮定した場合と比較した. その場合に用いた式は

$$(2k_F)^2 = \left[2\left(3\pi^2\left(\frac{52\times e/a}{a_{N=52}^3}\right)\right)^{1/3}\right]^2 \Big/ [2\pi/a_{N=52}]^2 \quad (6)$$

である. ここで $a_{N=52}$ は N＝52 近傍の組成依存性を各組成値まで外挿して求めた格子定数である. 結果を図 14 に示す. 前者は●で, 後者は○で示した. 実際に N が低下

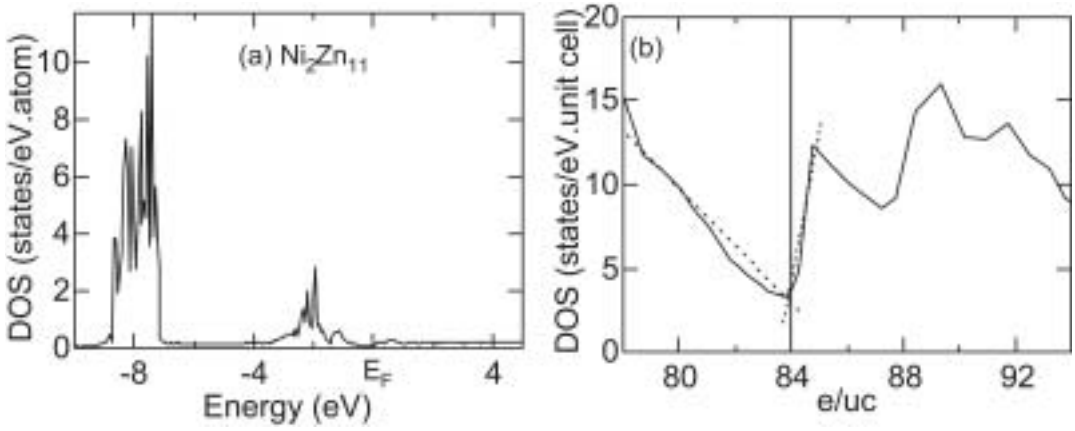


図 13. Ni_2Zn_{11} ガンマ相における (a) 電子状態密度 (DOS)[14] と (b) フェルミ準位近傍の DOS の e/uc 依存性. 破線は擬ギャップ構造の範囲を示す.

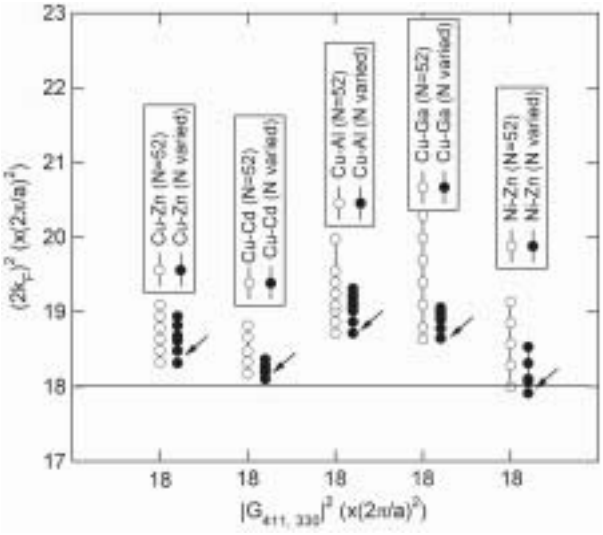


図 14. Cu-Zn, Cu-Cd, Cu-Al, Cu-Ga, Ni-Zn 系ガンマ相における無次元化したフェルミ直径の 2 乗値の組成依存性. 白抜きのデータは N＝52 を全ての組成に対して仮定した場合である. N が低下することで 18 からのずれが抑制される. 矢印は N＝52 のデータである.

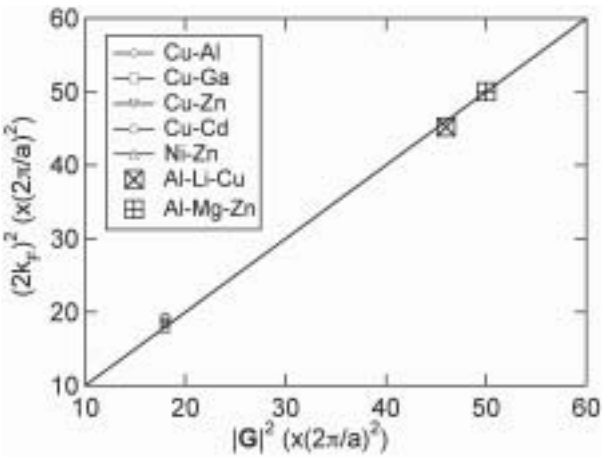


図 15. Cu-Zn, Cu-Cd, Cu-Al, Cu-Ga, Ni-Zn 系ガンマ相合金と Al-Li-Cu, Al-Mg-Zn 近似結晶に対する Hume-Rothery マッチング則の検証.

することで $(2k_F)^2$ 値の 18 からのずれが抑えられることがわかる. この結果は, FsBz 相互作用による相安定化機構が全組成範囲で N の減少により, より有効に働くよう作用していることを意味する.

図 15 は $(2k_F)^2$ 値と $|\mathbf{G}|^2$ 値をガンマ相合金に加えて近似結晶のデータも含めて示す. Al-Li-Cu 近似結晶は単位胞に 160 個の原子を含むため, そのフェルミ面は $|\mathbf{G}|^2$ ＝46 を持つ {631} ゾーンに近接し, フェルミ準位に擬ギャップを形成している[42]. 同様に, Al-Mg-Zn 近似結晶はその単位胞に 160 個の原子を含み, そのフェルミ面は $|\mathbf{G}|^2$ ＝50 の {710}, {543} 及び {550} ゾーンに近接し, フェルミ準位に擬ギャップを形成している[43]. この二つの近似結晶には遷移金属元素が入っていないので, $(2k_F)^2$ 値は $(e/a)_{Al} = 3$, $(e/a)_{Li} = (e/a)_{Cu} = 1$, $(e/a)_{Mg} = (e/a)_{Zn} = 2$ に組成の重みをかけて簡単に求められる. 図 15 に示すように, 両者ともに式 (3) を満たす直線上によく乗ることから Hume-Rothery マッチング則がよく成り立っていることがわかる. さらに, 図 14 に示した全組成範囲のガンマ相のデータは $|\mathbf{G}|^2 = 18$ の直線近傍に十分に収束して現れている. このことからもガンマ相は固溶体が生成する全域で Hume-Rothery マッチング則をよく満たしていることが確かめられた.

謝辞　Si 単結晶を密度の標準物質として使う液中秤量法をご紹介いただき, たくさんのアドバイスをいただいた産業技術総合研究所の倉本直樹氏に厚くお礼申し上げます. 本研究は科学研究費補助金 (基盤研究 (C) 課題番号: 20560620) 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) A. J. Bradley and J. Thewlis, Proc. Roy. Soc. (A) **112** (1926) 678–692.
2) A. J. Bradley, Phil. Mag. **6** (1929) 878–888.
3) A. Westgren and G. Phragmén, Metallwirtschaft **7** (1928) 700–703.
4) A. Westgren and G. Phragmén, Z. anorg. Chemie **175** (1928) 80–89.
5) A. Westgren and G. Phragmén, Trans. Farad. Soc., **25** (1929) 379–385.
6) S. T. Keith and P. K. Hoch, British Journal for the History of Science, **19** (1986) 19–44.
7) H. Jones, “Notes on work at the University of Bristol, 1930-7", pp. 52-55 in “The Beginning of Solid State Physics", A symposium held 30 April-2 May 1979 organized by Sir N. F. Mott, F. R. S., Proc. R. Soc. Lond. **A371** (1980) 1–177.
8) H. Jones, Proc. Roy. Soc. Lond. **A144** (1934) 225–234.
9) N. F. Mott, “A Life in Science", (Taylor & Francis, Philadelphia, 1986).
10) N. F. Mott and H. Jones, “The Theory of the Properties of Metals and Alloys", (Clarendon Press, Oxford, 1936; Dover 1958).
11) A. B. Pippard, Phil. Trans. Roy. Soc. **A250** (1957) 325.
12) T. Fujiwara, Phys. Rev. **B40** (1989) 942.
13) R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani, Phys. Rev. **B71** (2005a) 165103.
14) R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani, Phys. Rev. **B72** (2005b) 125102.
15) 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.
16) U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato and T. Takeuchi, Phys. Rev. **B74** (2006) 235119.
17) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, T. Takeuchi and U. Mizutani, Acta Cryst. **B63** (2007) 726.
18) U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, T. Noritake and T. Takeuchi, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 275228.
19) 水谷宇一郎, 豊田研究報告, No. 59 (2006) 45.
20) 水谷宇一郎, 豊田研究報告, No. 60 (2007) 49.
21) 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).
22) U. Mizutani, Euroschool 2008: “The Hume-Rothery Electron Concentration Rule for Strucally Complex Alloy Phases"; http://www.temas.ch/CMA/CMAProj.nsf/vwUICatalogAll/2782550DDC 3977FDC125745F00281637?OpenDocument&lang＝en あるいは http://www.sky.sannet.ne.jp/uichiro/Riken0908. html
23) U. Mizutani, R. Asahi, T. Takeuchi, H. Sato, O. Y. Kontsevoi and A. J. Freeman, to appear in Zeitschrift für Kristallographie: Proc. of 10th International Conference on Quasicrystals, (Zurich, Switzerland, July 2008).
24) O. v. Heidenstam, A. Johansson and S. Westman, Acta Chem. Scand. **22** (1968) 653–661.
25) J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. McMillan and W. B. Pearson, Acta Cryst. **B30** (1974) 1412–1417.
26) E. H. Kisi and J. D. Browne, Acta Cryst. (1991) **B47**, 835–843.
27) A. J. Bradley and A. Taylor, Proc. Roy. Soc. London, **A159** (1937) 56–72.
28) M. Kogachi, T. Tanahashi, Y. Shirai and M. Yamaguchi, Scripta Mat. **34** (1996) 243–48.
29) A. J. Bradley, H. J. Goldschmidt and H. Lipson, J. Inst. Metals, **63** (1938) 149–162.
30) A. J. Bradley, Nature, **168** (1951) 661.
31) W. Hume-Rothery, J. O. Betterton and J. Reynolds, J. Inst. Metals, **80** (1951–52), 609–616.
32) T. Takeuchi, T. Onogi, E. Banno and U. Mizutani, Mater. Trans. **42** (2001) 933–938.
33) H. Takahashi, T. Takeuchi, U. Mizutani, J. Q. Guo and A. P. Tsai, J. Non-Cryst. Solids **334** & **335** (2004) 228.
34) 早稲田篤, 倉本直樹, 計測標準と計量管理, (社団法人日本計量振興協会) <特集> 流体特性 **58** No. 1, (2008) pp. 3–9.
35) S. Westman, Acta Chem. Scand., **19** (1965) 2369–2372.
36) J. K. Brandon, W. B. Pearson, P. W. Riley, C. Chieh and R. Stokhuyzen, Acta Cryst. **B33** (1977) 1088–1095.
37) R. Sokhuyzen, J. K. Brandon, PC. Chieh and W. B. Pearson, Acta Cryst. **B30** (1974), 2910–2911.
38) P. I. Kripjakevich, E. I. Gladyshevskij and E. E. Cherkashin, Doklady Akademie Nauk SSSR, **82** (1952) 253–256.
39) A. J. Bradley and C. H. Gregory, Phil. Mag. **12** (1931) 143–162.
40) T. B. Massalski and U. Mizutani, Prog. Mat. Sci. **22** (1978) 151–262.
41) W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals, **9** (1961–62) 42–51.
42) H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani, Phys. Rev. **B70** (2004) 024210.
43) H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani, Phys. Rev. **B64** (2001) 09420

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検索—2

正　畠　宏　祐*

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

Kosuke SHOBATAKE

Catalytic oxidation reactions of CO on metallic surfaces are considered to be activated by the presence of weakly bound oxygen atoms on a metallic surface via a Langmuir-Hinshelwood (LH) mechanism. From the surface reaction dynamics point of view Eley-Rideal (ER) reactions are ideal to study since more dynamic conditions of the reactants can be specified for the ER reactions than those of the LH reactions. The detection of reaction product CO_2 formed from the Eley-Rideal (ER) reaction of hyperthermal CO collided upon adsorbed O atoms on a Pt(111) surface has been pursued on a molecular surface beam-surface reactive scattering apparatus. A cooling system of the Pt(111) disc has been improved and the sample can be cooled from 1000 K down to 100 K in seven minutes and a clean surface condition has been established. A pulsed hyperthermal CO beam was collided on ^{18}O(a)/Pt(111) at a surface temperature of T_s =94 K at an incident angle θ_i =0°. The intensity at mass m/e =46 ($C^{16}O^{18}O^+$) was monitored at a CO translational energy of 1.23 eV. So far we have not obtained any sign of the CO oxidation reaction proceeding under the experimental conditions examined. Some modifications of experimental conditions to improve signal/noise ratio are in progress.

1. はじめに

1.1. 表面反応機構と分子と表面間相互作用

触媒表面上で進む化学反応の反応機構は, a) 表面上に吸着した 2 つの反応物が熱的に衝突して, 生成物を生ずる **Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構**と, b) 表面上に吸着した 1 方の反応物に, 気相から入射した他方の反応物が衝突して進む **Eley-Rideal (ER) 機構**が知られている[1)2)]. その他に, 二つの機構の中間的な機構として, c) 気相から表面に入射した化学種が, 化学吸着して熱的に安定化する前に表面を動き回っている前駆体 (Precursor) が相手に衝突し, 反応に導くという Harris と Kasemo の**前駆体機構**として知られている[3)].

化学反応に反応障壁があるときには, その山を越えるために, 反応物はエネルギーに富む活性状態を越えなければならない. その活性化エネルギーが熱的に得られる場合に LH 機構が適用される. それに対して, 活性化エネルギーが, 気相から入射した反応物の有しているエネルギーによって与えられる場合に, ER 機構で進むと考えられている. ところが, 通常, 分子と表面とは正の結合エネルギーを有している. これを, 通常脱離エネルギーと呼ぶが, 表面に入射した分子が熱的に安定化な結合をするためには, その脱離エネルギーを熱浴に失わなければならない. その熱的安定化する前の前駆体は, エネルギー的に活性な状態にあり, 反応を引き起こす可能性がある. 入射する気相分子が, 入射状態を記憶したままで反応が進むのか, それとも表面に上陸して, 表面と相互作用をもった後に反応が進むかによって状況は大きく変わってくる. 特に, 入射する分子の脱離エネルギーが十分に大きくて金属表面の電子状態と相互作用できる場合には, 衝突の途中で電荷移動が起こり得る. 電荷移動の起こりやすさが反応の起こり易さに強く関わってくることが知られている[4)5)]. 金属触媒表面上で CO 酸化反応が ER 反応機構で進むかどうかは, 表面吸着種とどのように相互作用するかにかかっている.

1.2. 気相 O_2 分子と Al(111) 表面との反応

二重結合をしている O_2 分子と Al(111) 表面との反応は, DFT 計算によると反応障壁が存在しないので極めて

2009 年 2 月 24 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

反応しやすいと考えられる. ところが, O_2 分子が, 実際には見かけ上の反応障壁を有するように振る舞いをする. 密度汎関数法 (DFT) は, 盛んに使われているが, 必ずしも正しい結果を再現できないという例が見られる. たとえば, 清浄な Al(111) 面に対する O_2 分子の衝突において, Komrowski らは, 次の 2 つの反応チャネルがあることを実験的に見いだした[7].

$$Al(111)+O_2 \rightarrow 2\ Al\text{-}O(a) \quad (1)$$

$$Al(111)+O_2 \rightarrow Al\text{-}O(a)+O(g) \quad (2)$$

すなわち, 酸素原子 O はレーザー多光子イオン化法により検出し, 表面に吸着した酸素原子は, 走査トンネル電子顕微鏡 (STM) を用いて測定した. 2 個の酸素原子が表面に吸着するチャネルと, O_2 分子の 1 個の酸素原子は表面に吸着するが, 残りの 1 個は気相に出ていくチャネルとがある. また, O_2 分子の並進エネルギーの低いときには反応確率が低く, 衝突エネルギーを上げると反応確率が上昇する (図 1 参照). また, 興味あることに, 衝突エネルギーが低い領域では, Al 表面が O 原子の引き抜きするチャネルがほとんどである. むしろ酸素原子引き抜き反応が, 2 つの酸素原子を吸着する反応チャネルよりも確率が高い (図 2 参照). このように, O_2 分子の並進エネルギーが低いときに, 反応確率が低くなる現象は, 反応に正の障壁があることを示している[9].

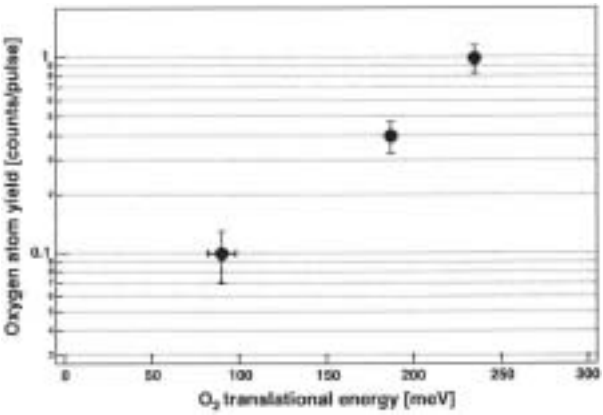


図 1. Al(111) と O_2 との衝突によって生成する O 原子生成収率の O_2 並進エネルギー依存性[7].

ところが, DFT を用いた計算は, このような反応障壁の存在を示していない. Sasaki と Ohno は, 酸素分子が Al(111) 面に近づいた際に, 全エネルギーがどのようになるかについて DFT 法を用いて計算した (図 3 参照[10]). なお, 2 つの曲線は, O_2 分子の配向の違いを示している. end-on 配向は, O-O 軸が表面に垂直となるよう配向するに対して, side-on 配向は O-O 軸が 60° 傾いている場合である. これによると, いずれの配向においても, 反応障壁は存在しない. すなわち, このポテンシャルエネルギー表面では, 実験を説明することができない[10][11].

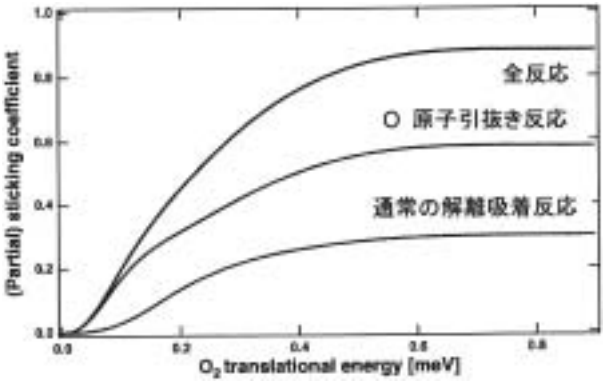


図 2. Al(111) と O_2 との衝突の結果 O 原子の引き抜きによって生成する O 原子生成確率, O_2 解離吸着確率, および全反応確率の O_2 並進エネルギー依存性[8].

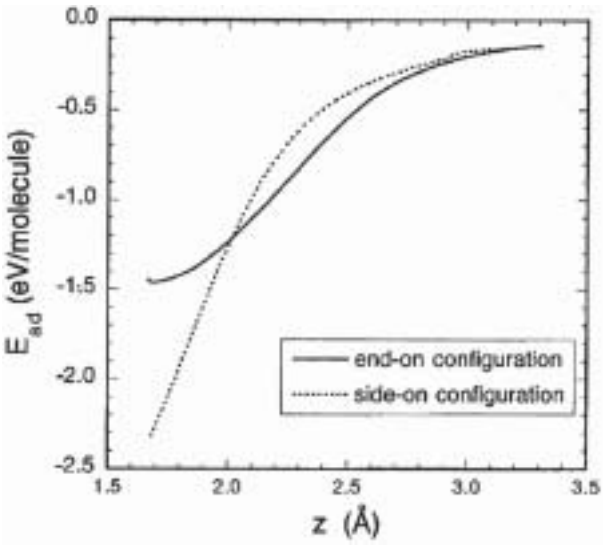


図 3. DFT による Al(111)-O_2 間ポテンシャルエネルギーの位置依存性[10].

興味あることに, O_2 の結合解離エネルギーは D_0^0 は 5.1156 eV である. それに対して Al-O の結合エネルギーは, Al_2O_3 内で 5.311 eV で, 気相 Al-O 分子で 5.27 eV である. 単純計算からは, O 原子生成反応 (2) は, 0.14 eV しか発熱ではないに対して, O_2 の解離吸着反応 (1) は 5.26 eV の発熱である. したがって, 反応 (1) の方がより起こり易そうであるが実験結果はそうではない. Al(111) の仕事関数は, 4.24 eV であり, O_2 の電子親和力は 0.44 eV である. 電子移動が起こるためには相当に接近しなければならない. Brune らが STM で行った実験結果からは, 吸着した酸素原子と帰属される原子どうしが, お互いに 80 Å も離れているケースが見出された[12]. 解離吸着反応 (1) しかないと考えていた, Brune らは, 最初に 1 個の O 原子が吸着した後で, 2 つ目の O 原子は, その位置から 80 Å も先まで飛んでいくと説明した. 原子生成反応が見つかったのでその問題は解決された. いずれにしても, 見かけの反応障壁がある実験結果を説明

するために, Komrowski らは, O 原子が生成する反応 (2) では, Al 表面から O_2 分子への電子移動が

$$O_2 \rightarrow O_2^-(a) \rightarrow O_2^{2-}(a) \qquad (3)$$

のように進まなければならないので, それが起こるのが遅いのではないかとしている. Behler らは, O_2 分子のスピン状態を三重項状態に保ったままで, Al(111) 表面に近づけると反応の入り口に正の反応障壁を得ることができることを示した[9)13)].

1.3. 触媒金属表面上の CO の酸化反応

触媒化学において最も典型的な反応である CO の酸化反応は極めて多くの研究がある[1)2)]. Ertl と共同研究者は, CO 酸化反応が LH 機構で進むことを分子線法を用いて証明した[14)]. すなわち, 時間変調した反応物を表面に衝突させることによって, 衝突した時刻と, 生成物が脱離する時刻との間に数秒以上の遅れがあることを見出した. また, Yoshinobu と Kawai は, O 原子または O_2 分子, および CO 分子を共吸着した Pt(111) 表面上の低速電子線回折 (LEED), 昇温脱離法 (TPD), 赤外線吸収スペクトル法を用いて研究し, O 原子の熱活性化が CO 酸化反応の律速であることを示した[15)]. Eichler と Hafner は DFT 計算によって, 同じく Pt(111) 面上の O(a) 及び O_2(a) による CO の酸化反応の反応障壁 (〜0.75 eV) と遷移状態の構造を求め, やはり吸着 O 原子と Pt 表面との結合が弱まることが, 反応の律速であることを示している[16)]. 共吸着した O(a)＋CO(a)/Pt(111) の TPD 法等によって実験的に求められた活性化エネルギーは 0.39〜0.52 eV と低く[17)], 計算で求められた値に比較して小さい. ところが, 4 つの論文に掲載された全ての反応速度定数が共通する活性化エネルギーは, 0.74 eV となり, 計算によって得た活性化エネルギーとほぼ一致するとしている.

本課題研究では, ER 機構による気相 CO 分子と吸着酸素原子 O(a) との直接衝突によって進む反応:

$$CO(g)+O(a)/Pt(111) \rightarrow CO_2(g) \qquad (4)$$

の生成物を検出し, その動力学を調べることによってこの反応に関するポテンシャルエネルギー表面 (PES) に関する情報を得ることである. 繰り返すが, Eichler と Hafner がこの ER 反応について求めた活性化障壁は 0.75 eV と低い[16)]. ところが, 気相 CO 分子が O(a)/Pt(111) と反応する際の活性化エネルギーは本当にこれだけ低いのか, または O_2 分子と Al(111) との反応 (1) および (2) のように, ER 機構による CO の酸化反応の場合にその他の電子的要因が効いてくるのかは極めて興味あるところである. 本研究では, ER 反応に特有な方法である, 入射する気相分子に十分なエネルギーを与えることによって, 計算で得られたような活性化障壁を十分に越えることができるような実験条件を選んだ上で, 超熱 CO 分子と O(a)/Pt(111) との衝突を行わせ, 実際に反応が進むかどうかを調べるものである. これまでに, 1.23 eV まで並進エネルギー励起した CO 分子を用いた表面反応について, むしろ予備的な実験的研究を行ったのでここに報告する.

2. 実　験　法

2.1. Pt(111) 試料の冷却機構

本実験に用いた装置と実験法については, 既に詳細に述べた[18)]. 今回改良した点について述べる.

Pt(111) 試料は, 図 4 に示したように, 既にあった試料固定機構の下に液化窒素を流通させることが可能な銅製のブロックをねじ止めし, これを回転軸棒にねじ込んだ. その結果, 液化窒素を流通させた状態で, Pt(111) ディスクを固定している直径 0.3 mm の 2 本のタンタル線に通電して 1000 K に保った状態から約 7 分間で 100 K まで冷却することができるようになった. さらに, この冷却機構の表面が液化窒素温度に保たれることから, 凝縮性の気体の排気速度が上がり, 到達真空度が $< 2\times10^{-10}$ Torr となった. その結果, 加熱—冷却サイクルに要する時間が短くなり, 残留ガスによる表面の汚染の可能性が格段に下がった.

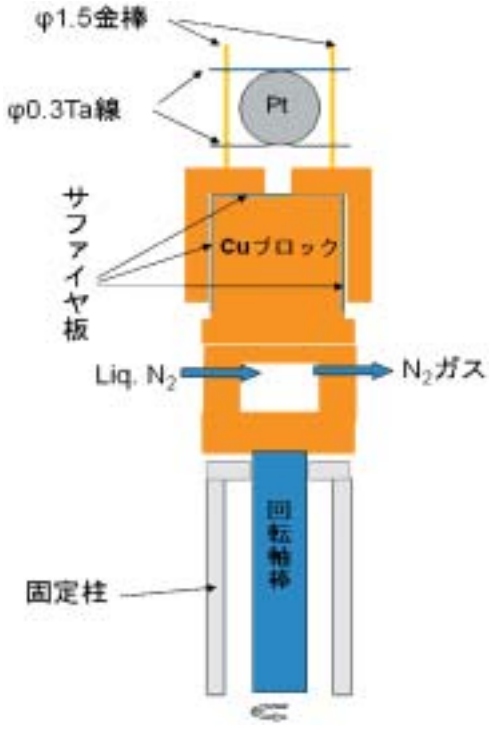


図 4. Pt(111) 試料の新冷却機構.

2.2. 清浄および O, O_2 吸着 Pt(111) 表面の調製

Pt(111) 表面は, 通常行われている方法を用いた. 表面温度 T_s ＝900 K において Ar^+ イオンスパッターリングによって約 20 層の表面 Pt 原子と不純物を除いた. T_s ＝1000 K で 3 分間アニーリングした後に, 1050 K

まで 2 分間フラッシュ加熱した. さらに, 表面に吸着した S や C を酸素雰囲気下 (1×10^{-7} Torr) で 6 時間さらすことによって酸化除去した. このサイクルを, 低温で酸素ドーズした表面の昇温脱離 (TPD) スペクトルから CO が生成しなくなるまで何度も繰り返した.

表面温度 100〜96 K において酸素分子を吸着させると, 酸素分子の飽和吸着表面 $\theta=0.5$ が生成するとされている[19]. この表面を加熱すると, 144 K にピークを有する酸素分子の脱離が起こり, 解離吸着が並行して起こる. 解離吸着によってできた吸着酸素原子 O(a) は, 600 K 以上の表面温度で, 酸素分子として会合脱離する. 初期吸着量にもよるが約 700 K においてピークを有する TPD スペクトルが得られる. 図 5 は, $^{18}O_2$ 酸素ガスで飽

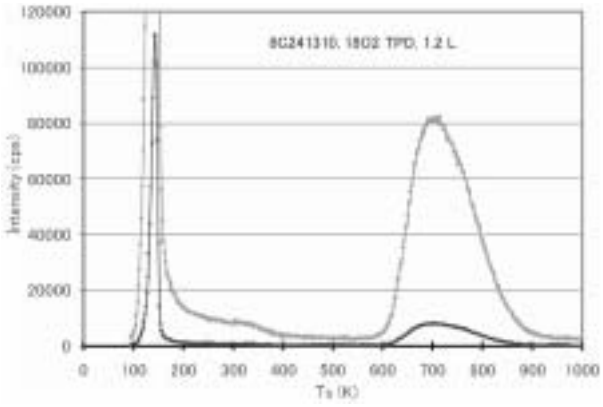


図 5. 表面温度 $T_s=96$ K で 1.2 L の $^{18}O_2$ ガスを吸着した Pt(111) 面の TPD スペクトル. 試料室内の質量分析器を用いて測定. 検出イオンは $m/e=36$ ($^{18}O_2^+$). 昇温速度: 2.0 K/s. 元データと見やすくするために 10 倍したデータ.

和吸着した Pt(111) 表面の TPD スペクトルを示す. 脱離によって表面から脱離した酸素分子は, 試料室内に取り付けた電子衝撃イオン化型質量分析器 (ULVAC 社 MSQ-150 A 型) で検出した.

2.3. 試料室の質量分析器の検出効率

質量分析器から得られるイオン強度は, パルス計測法を用いて求め, counts per second (cps) で表している. 96 K から 400 K までのバックグラウンドを差し引いた強度の積分値は, 1.051×10^6 カウントで, 564 K から 980 K までの積分値は, 6.23×10^5 カウントであった. 全分子数は, 1.674×10^6 カウントである. 分子吸着種に対する原子吸着種の比は, 1.69 であった. 表面が汚れているときには, この比が大きくなる. 非常に汚れている時には, 分子吸着脱離のみが観測される. 酸素分子の飽和吸着は 0.5 ML であり, 原子吸着 O(a) による被覆率が 0.25 ML であるとされている. 1 回の TPD によって分子吸着酸素が脱離し, 残りは原子吸着 O(a) した被覆率 0.25 ML の表面ができると仮定すると, 上記の分子吸着種に対する原子吸着種の比が 3.0 となる.

被覆率 0.25 ML に飽和原子吸着した Pt(111) (表面原子密度: 3.75×10^{14} 原子/cm^2) とすると[18], 直径 10 mm のデスク上の原子数は, 2.95×10^{14} 原子である. TPD で計測されたイオン数は, 6.23×10^5 カウントであるから, 検出効率は, 4.22×10^{-9} である. イオン化室の体積を 0.4 cm^2 とし, 排気速度を 420 L/s とすると, 生成する分子は常に $0.4/(420\times10^3)=9.5\times10^{-7}$ 倍に希釈される. また, イオン化器のエミッション電流 0.5 mA におけるイオン化効率は, 5.9×10^{-7} と計算される. 実際の検出効率は, 4.22×10^{-9} であるから, 質量分析器内における透過率等による因子が, 7.1×10^{-3} と, 2 桁以上も低くなる. このように検出効率が低い理由の一つは, 電子増倍管 (EMT) の増幅率の低下である. 仕様書によると, EMT に入れるイオン強度によるが, 清浄な EMT (gain 2×10^6) から急速に増幅率が減少するとある. 確かに, 電子増倍管を熱 RSB-50 希釈液で洗浄後のカウント数は, 各イオンにおいて極めて高かった. 再度の洗浄化が必要である.

2.4. O_2(a)-CO(a) 共吸着 Pt(111) 表面の TPD スペクトル

94 K において 1.2 L の $^{18}O_2$ をドーズ後に, 1%CO in He を見かけ圧力 2.0×10^{-7} Torr で 2 分間ドーズした Pt(111) 表面の TPD スペクトルを図 6 に示す. 145 K

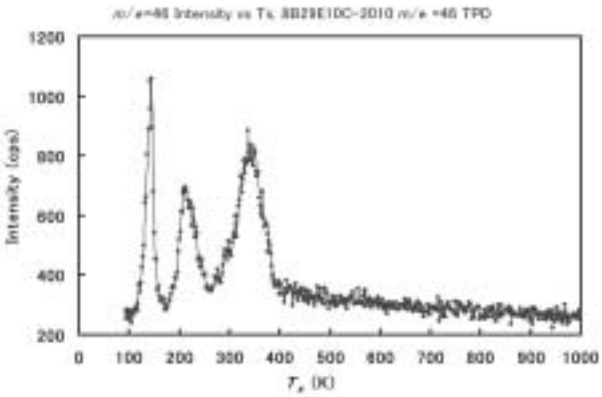


図 6. 94 K において 1.2 L の $^{18}O_2$ を Pt(111) 面上にドーズ後に, 1%CO in He を見かけ圧力 2.0×10^{-7} Torr で 2 分間ドーズ後の TPD スペクトル (1.6 L CO). 検出質量: $m/e=46$($^{12}C^{18}O^{16}O^+$), 昇温速度: 2.0 K/s.

にある鋭い α ピークは, 分子吸着した $^{18}O_2$(a) が熱解離した直後にできた活性な ^{18}O(a) が共吸着している CO(a) と反応して生成した $^{12}C^{18}O^{16}O$ 分子によると帰属される[20)〜22)]. 213 K および 342 K に現れるピークは, それぞれ, β_3,β_1 ピークと名付けられているものである[16)21)]. さらに, 図 7 は, $^{18}O_2$ ガスのドーズ量を増やした場合に得られる $^{12}C^{18}O^{16}O$ の TPD スペクトルである. α,β_3,β_1 ピークの他に 248 K に β_2 ピークも現れ, β_1 ピークは 338 K に現れている[22]. Yoshinobu と Kawai によると β_2,β_3 ピー

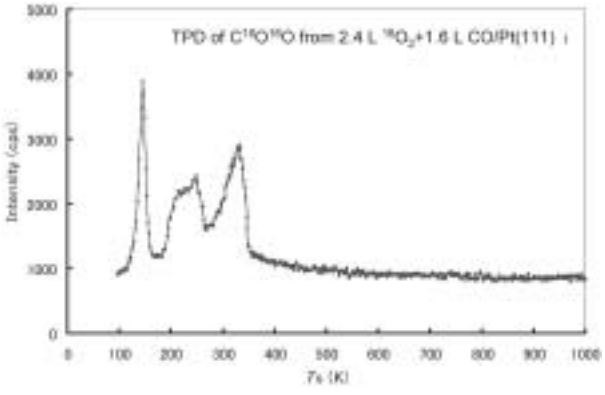


図 7. 98 K において 2.4 L の $^{18}O_2$ を Pt(111) 面上にドーズ後に, 1%CO in He を見かけ圧力 2.0×10^{-7} Torr で 2 分間ドーズ後の TPD スペクトル (1.6 L CO). 検出質量: m/e=46 ($^{12}C\ ^{18}O\ ^{16}O^+$), 昇温速度: 2.0 K/s.

クは, O_2(a) が解離吸着したが, よりランダムな位置に吸着した O(a)原子が共吸着している CO(a) と反応したものであると帰属される. O(a) と CO(a) とが共吸着した Pt(111) 表面上での TPD によって生成した, CO_2 分子の各ピークの帰属を行っている. 彼らは, 0.25 ML の O(a) が吸着した Pt(111) 面を十分に安定化させた表面からは, 320 K にのみ CO_2 のピークが現れることを示した[16].

3. 結果および考察

まだ試験的な実験の段階であるが, シードビーム法によって 1.23 eV まで加速した超熱 CO 分子と液化窒素で冷却した原子吸着 ^{18}O(a)/Pt(111) との衝突実験, および分子吸着 ^{18}O(a)/Pt(111) との衝突実験を行った. その結果を示す.

3.1. 超熱 CO(g)+O_2(a)/Pt(111) 衝突実験

図 8 は, 表面温度 T_s =94.3 K に吸着した $^{18}O_2$(a)/Pt(111) に超熱 CO (E_{coll} =0.40 eV) を衝突させたときに起こる m/e=46 の強度変化である. 測定開始後, 1180 s でビームを ON とし, 2480 s において OFF した. その結果によると, 質量 m/e=46 の強度は, 明らかに分

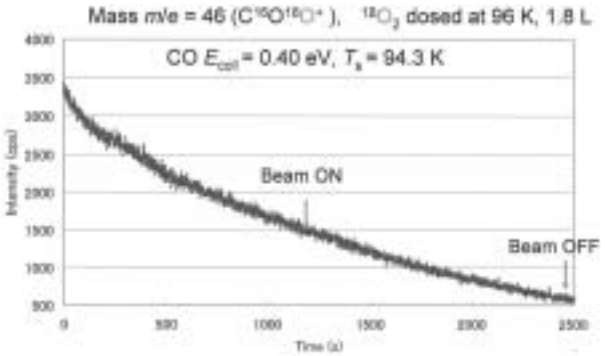


図 8. 表面温度 Ts =94.3 K に吸着した $^{18}O_2$(a)/Pt(111) に超熱 CO (E_{coll} =0.40 eV) を衝突させたときに起こる m/e=46 の強度変化の測定.

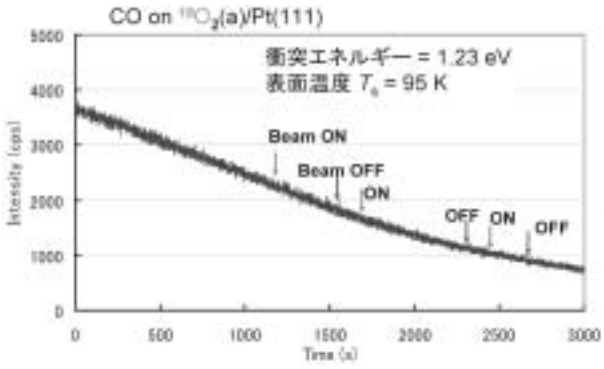


図 9. 表面温度 Ts =95 K に吸着した $^{18}O_2$(a)/Pt(111) に超熱 CO (E_{coll} =1.23 eV) を衝突させたときに起こる m/e=46($C^{18}O^{16}O^+$) の強度変化の測定.

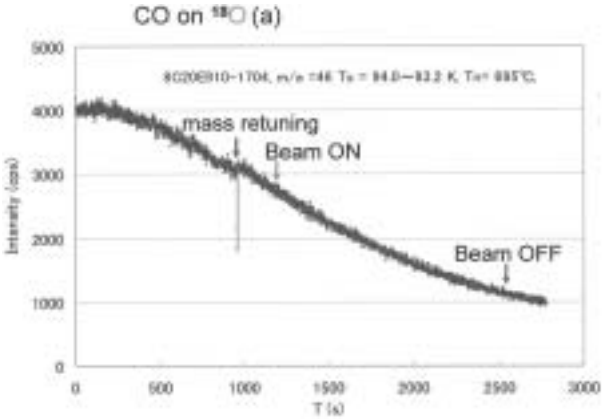


図 10. 表面温度 Ts =96 K に原子吸着した ^{18}O(a)/Pt(111) に超熱 CO (E_{coll} =1.23 eV) を衝突させたときに起こる m/e=46($C^{18}O^{16}O^+$) の強度変化の測定. 強度が時間の経過と共に減少しているのは, m/e=46 バックグラウンドが減少しているからである.

子線を ON にして気体 CO の衝突によって変化していない. 確かにこの衝突エネルギー (E_{coll} =0.40 eV) では, 知られている LH 機構による反応の活性エネルギー 0.75 eV よりも小さいから反応は進まないと予想される.

図 9 は, 並進エネルギー E_{coll} 1.23 eV の CO 分子と分子吸着した $^{18}O_2$(a) との衝突によって, 質量 m/e=46 におけるイオンカウント数がいかに変化するかを示したものである. このデータから, 気相 CO 分子と表面吸着した $^{18}O_2$(a) との反応によって, 反応生成物が生成したと認められない. 実際, O_2 分子の Pt(111) 表面上における吸着状態が DFT 計算によって求められている. これによると, 吸着 O_2 分子軸は, 表面と平行な bridge-site 構造かまたは少し傾いた fcc hollow-site にある構造をとっている. CO の衝突によって O-O 結合の切断と, CO_2 の生成とが同時に起こらなければならないので, このような過程は起こり難いと予想される. Eichler と Hafner は, DFT 計算から, CO 分子が O_2(a) と反応を起こすのには, O-O 結合間距離が伸びて解離が起こった後に CO 分

子が接近し反応が進むとしている[16].

超熱 CO 分子と分子吸着した O_2(a) 分子との衝突による CO_2 反応生成物の検出の試みは, Kasemo の研究グループによって行われている[23]. 実験装置の詳細は不明であるが, CO の衝突エネルギー 2.3 eV においても生成物は検出できなかったと報告している. 彼らは, 並進および振動励起した CO 分子が反応生物生成物に導かないのは, 相互作用二つの反応物の電子軌道の相互作用が合わないからであるとしている. 衝突の際に並進エネルギーが結合に導きやすいような, CO 分子の入射方向もあると考えられるが, 彼らはそれについての検討もしていない. この点についても, さらに衝突条件を変える必要があるであろう.

3.2. 超熱 CO(g)＋O(a)/Pt(111) 衝突実験

図 10 は, 表面温度 T_s ＝96 K に原子吸着した ^{18}O(a)/Pt(111)に超熱 CO (E_{coll} ＝1.23 eV) を衝突させたときに起こる m/e＝46($C^{18}O^{16}O^+$) の強度変化を示したものである. 超熱 CO ビームを照射する前も強度が時間の経過と共に減少しているのは, m/e＝46 バックグラウンドが減少しているからである. この結果からは, 反応による生成物によるシグナル強度の変化があるとは見えない. さらに適切な実験条件について探索する必要がある.

CO(g)＋O(a)→CO_2(g) の反応断面積を, 0.5 Å^2 と仮定すると[18], 7.31×10^9 個/s の CO_2 分子が生成するとした. その内の 4.22×10^{-9} 倍がイオンとしてカウントされるから, 試料室の質量分析器において毎秒生成するイオン数は, 31 ions/s となる. m/e＝46 におけるバックグランドは, 1000 cps とすると, 1 秒間の計測での Signal/Noise 比は 1 である. 従って, 100 秒間計測すると, Signal/Noise 比は 9.8 となる. 従って, 観測できる可能性がある. ところが, 反応確率がさらに低いときにも生成物を観測できるような実験条件を整えなければならない. 次に, 現在進めている実験条件の改良について述べる.

4. 今後の展望

4.1. 検出感度の改良

4.1.1. 分子線の導入方法

反応生成物の検出感度をさらに上げるためには, CO ビーム強度, すなわち 1 秒間に表面に照射する CO 分子数を高くする必要がある. 現在は, 超熱ビームのエネルギーを正確に求める目的で, 1 mm 巾のスリットを円盤の周囲に 4 個取り付けた回転チョッパーを通ったパルスビームを表面に照射している. 分子線が通るチョッパースリットにおける円周は 510 mm であるから, 連続分子線を照射している場合の, 4/510＝7.84×10^{-3} 倍しかビームは照射していない. このチョッパーの代わりに, 擬ランダムチョッパーを用いると[25][26], 約半分の間はビームが通るようにすることができる. もし, バックグラウンドレベルが不変であると仮定すると, シグナル強度が, 64 倍となる. シグナルカウント数は, 1984 cps となるから 1 秒間の計測で, シグナル/ノイズ比は, 36 となる. 100 s の計測では, 10 倍のシグナル/ノイズ比は, さらに 10 倍の 360 となる. これで, 約 64 倍の検出感度上昇となる.

4.1.2. イオン検出器 (電子増倍管) の感度

電子増倍管 (EMT) の感度は, 清浄化によって格段に上昇する. 現在用いている EMT は, 90℃に加熱した 5% 希釈 RBS-50 溶液で 1 分間浸すことによって, 17 段のダイノードの Cu-Be 表面が清浄化され, イオンによるパルスの増幅率が格段に上昇した. その後の使用によって感度が約 10 分の 1 に下がり, その割合だけはカウントレートが下がった. EMT の再洗浄によって, カウントレートが約 10 倍程度は上がることが期待される. その結果, 残留ガスのカウントレートも比例して増大するが, 約 3 倍のシグナル/ノイズ比上昇が期待できる.

4.1.3. 導入ガスの清浄化と試料室への導入ガスの削減

反応実験中の反応生成物の質量数 m/e ＝ 46 におけるカウントレートは, 試料室壁面において吸着した ^{18}O(a) と CO(a) の酸化反応によってできる生成物によるものが主である. CO ガスは, イオン衝撃に用いる Ar ガスの不純物として, また超熱 CO ビームとして試料室に導入される. CO ビームとして試料室に導入される CO ガスの質量数 m/e＝46 への寄与は避けることができない. Pt(111) 面に CO ビームが直接衝突しないようにして, 試料室に導入すれば, CO 残留ガスの寄与は実験的に見積もることができる.

Pt(111) 表面にドーズする $^{18}O_2$ ガスは, 試料に近い位置に出口を有する導入管を通して導入することにより, Pt(111) 表面への吸着量を保ちながら試料室に流入させるガス量を数分の 1 にすることができる.

CO 分子は鉄製の金属ボンベ中で反応して, 揮発性の鉄カルボニル化合物を生成し, これが Pt(111) 表面に Fe 原子を吸着させ, 不純物濃度を上昇する原因となると言われている. 鉄カルボニル化合物を分解するための熱分解カラムが必要となる. これを行わなければ, 鉄カルボニル化合物は加熱したノズル中で分解し, 直径 60 μm のノズル孔を詰まらせるという問題を生ずることが分かった.

さらに, Cu-ZSM-5 ゼオライト, CO ガスを効率よく吸着することが知られている[27]. Ar^+イオンスパッターリング用の Ar ガスを乾燥した Cu-ZSM-5 ゼオライトカラムを通すことにより, CO や水の不純物を除去することができる. また Pt(111) 表面の Ar^+イオンスパッターリング後の炭素不純物の酸化処理のために導入する酸素ガス中の水等の不純物を除くために, 乾燥した Cu ゼオライトカラム Cu-ZSM-5 を取り付ける.

以上のように, a) 試料室に導入する O_2 及び Ar ガスには, CO や水分を除去するための乾燥 Cu-ZSM-5 ゼオライトカラムを通す. また, b) 1%CO in He ガスは, 鉄カルボニル化合物を分解するための熱分解カラムフィルターを通す. さらに, c) $^{18}O_2$ ガス試料は, ガス導入管を通して局部的にドーズする. 以上の改良が進行している.

4.2. 新高温ビーム源の製作

これまでは, 約 700℃まで加熱可能なステンレス製の高温ノズルと, 1% CO in He を超音速自由噴流させるシードビーム法を用いて CO の並進エネルギーを上げ, 1.23 eV までの CO ビームを得ている. さらに, 並進エネルギーを上昇させるためにはノズル温度を上げる必要がある. ノズル材料として黒鉛を使うことにした. グラファイト分子線源は, Valentini らが製作しているが[28], ノズル位置の調整が可能な本装置には, Auerbach と Rettner が製作した W 製のノズルの保持機構を採用することにした[29]. 今度採用する新高温ビーム源の黒鉛製加熱管は分子線軸が同軸ではなくて, 垂直である.

4.3. ER 機構による CO 酸化反応は進むか

金属表面に吸着した CO に酸素原子を照射した場合には, 反応生成物である CO_2 が生成することは知られている[30)~32]. また, 金属表面上に共吸着した O_2(a), O(a) に光を照射すると同様に反応が進む[33)~35]. その結果, 活性な O 原子が表面上に存在することが反応を進行させるために重要であることがわかる. その反対のケース, すなわち気相の CO 分子を表面上に吸着した O(a) 原子に衝突させた場合に, 反応は進むかというのが本研究の主課題である. 単純に考えると, CO 分子は三重結合で, Pt-O の結合エネルギーという点では単結合に近い. これの反応物どうしが反応して, 二つの二重結合を有する CO_2 分子が生成する. 反応前後の結合状態の変化は大きい. その点で, 反応は進み難いと予想される. Eichler と Hafner の DFT 計算によると, CO(g) と O(a) による反応の反応障壁は, 0.75 eV であるとのことである[16]. もちろん, その遷移状態では, O 原子が平衡位置より少し上がり, CO 結合間距離が伸びた構造をとっている. その構造が正しいとすると, 振動励起した CO 分子を入射方向と並進エネルギーを上げていけば, 反応は進んでもよいと考えられる. これらの条件を整えるだけで反応は進むのかというのが問題である. 金属表面に吸着した CO を生むことは, CO 結合を弱めた分子を反応場に提供することを意味する. このような CO の存在が, 反応障壁を低くするために必要であるのかも知れない. DFT 計算には, そのような CO 分子の電子状態の変化を考慮に入れないで, 最も安定なエネルギー状態を計算した結果得られた反応障壁なのかも知れない. Al(111)+O_2 の反応のように分子のスピン状態の変化を含む電子状態の変化は容易に進まないということになるのかも知れない. 本実験の結果は, これをあからさまに指摘する例となるであろう.

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. 豊田中央研究所触媒研究室岩崎正興氏には Cu-ZSM-5 ゼオライトに関して試料まで頂いた.

引 用 文 献

1) G. Ertl, Advan. Catal. **45** (200) 1.
2) 松島龍夫, 触媒, **46** (2004) 31.
3) J. Harris, B. Kasemo, Surf. Sci. **105** (1981) L 281.
4) 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.
5) M. R. Tate, D. P. Pullman, Y. L. Li, D. Gosalvez-Blanco, A. A. Tsekouras, S. T. Ceyer, J. Chem. Phys. **112** (2000) 5190.
6) J. R. Holt, R. C. Hefty, M. R. Tate and S. T. Ceyer, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 8399.
7) A. J. Komrowski, J. Z. Sexton, A. C. Kummel, M. Binetti, O. Weiße, E. Hasselbrink, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 246103.
8) E. Hasselbrink,Cur. Opin. Solid. St. Mat. Sci. **10** (2007) 192.
9) L. Österlund, I. Zorić, B. Kasemo, Phys. Rev. B **55** (1997) 15452.
10) T. Sasaki, T. Ohno, Surf. Sci. **433-435** (1999) 172.
11) K. Honkala, K. Laasonen, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 705.
12) H. Brune, J. Wintterlin, J. Yost, G. Ertl, Miecher, R. J. Behm, J. Chem. Phys. **99** (1993) 2128.
13) J. Behler, B. Delley, S. Lorenz, K. Reuter, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 036104.
14) T. Engel, G. Ertl, Chem. Phys. Lett. **54**, 443 (1978); J. Chem. Phys. **69** (1978) 1267.
15) J. Yoshinobu, M. Kawai, J. Chem. Phys. **103** (1995) 3220.
16) A. Eichler, J. Hafner, Phys. Rev. B **59** (1999) 5960.
17) A. Eichler, Surf. Sci. **498** (2002) 314 の文献を見よ.
18) 正畠宏祐, 豊田研究報告 **61** (2008) 57.

19) X. G. Wang, G. B. Fisher, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 066101 の文献を見よ.
20) T. Matsushima, Surf. Sci. **127** (1983) 403.
21) J. C. Gland, E. B. Kollin, J. Chem. Phys. **78** (1983) 963.
22) K. -H. Allers, H. Pfnür, P. Feulner, D. Menzel, J. Chem. Phys. **100** (1994) 3985.
23) J. Hall, I. Zoric, B. Kasemo, Surf. Sci. **269/270** (1992) 460.
24) A. Alavi, P. Hu, T. Deutsch, P. L. Silvestrelli, J. Hutter, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3650.
25) G. Comsa, R. David, B. J. Schumacher, Rev. Sci. Instrum. **52** (1981) 789.
26) T. Matsushima, K. Shobatake, Y. Ohno, K. Nagai, K. Tabayashi, J. Chem. Phys. **97** (1992) 2783.
27) Y. Kuroda, K. Yagi, N. Horiguchi, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, Phys. Chem. Chem. Phys. **5** (2003) 3318.
28) J. J. Valentini, M. J. Coggiola, Y. T. Lee, Rev. Sci. Instrum. **48** (1977) 58.
29) C. T. Rettner, D. J. Auerbach, Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 3939.
30) C. B. Mullins, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **95** (1991) 8649.
31) C. T. Rettner, J. Lee, J. Chem. Phys. **101** (1994) 10185.
32) M. C. Wheeler, C. T. Reeves, C. B. Mullins, J. Chem. Phys. **108** (1998) 3057.
33) W. D. Mieher, W. Ho, J. Chem. Phys. 91, 2755(1989), ibid. **99**, 9279 (1993).
34) S. Han, Y. Ma and T. Matsushima, J. Chem. Phys. **123**, (2005) 094702.
35) C. E. Tripa, J. T. Yates, Jr., Nature (London), **398** (1999) 591.

巨視的 Maxwell 方程式の再構築: その後の展開

張　　紀　久　夫*

Reconstruction of Macroscopic Maxwell Equations: Further Developments

Kikuo CHO

In the previous report, a general form of single susceptibility scheme of macroscopic Maxwell equations (M-eqs) was derived by applying long wavelength approximation to the fundamental equations of microscopic nonlocal response theory. In the present report, we make several additional arguments which reinforce the new single susceptibility scheme, on (i) choice of gauge and matter Hamiltonian, (ii) possibility of writing matter-EM field interaction linear in $\boldsymbol{E}$ and $\boldsymbol{H}$, (iii) k dependence of the contribution of spin Zeeman interaction, (iv) experimental check of the difference between the new and old schemes of macroscopic M-eqs, (v) extension to a theory of resonant X-ray scattering. The items (i)–(iv) are the revisions or more rigorous rephrasing of the previously reported subjects, and (v) is a new development, which should be useful in analyzing a recent experiment identifying the left and right handed quartz by resonant X-ray scattering.

1. 前　　置

前回の報告で, 我々が大学初年度の物理教育課程で習い, 研究にも使ってきた巨視的マクスウェル方程式 (物質中のマクスウェル方程式) が電磁応答の一般論としては論理的に完全ではないことを論じ, 論理的に完全性の高い新しい導出方法で微視的非局所応答を巨視化すると従来形より一般性のある新しい形「単一感受率による巨視的マクスウェル方程式」になることを示した[1)2)].

現在これまでの考察をまとめて“Reconstruction of macroscopic Maxwell equations: Single susceptibility scheme beyond ε and μ”(Springer 出版社と契約済) という本にすべく, さまざまな詰めの作業を行っている. 今回の報告では, その作業の段階で見つかったいくつかの修正点について述べると共に, 新しい応用展開として, 共鳴 X 線回折の理論が導かれることを示す.

2. 物質ハミルトニアンの定義とゲージの選択

感受率の極を与える物質の励起エネルギーが我々の「通常の物質像」と合うようにするため, 荷電粒子の集まりである物質のハミルトニアンとしては各粒子の運動エネルギーの和と粒子間のクーロンポテンシャルを合わせたものをとるが, これを標準的なラグランジアンから導く際に, 前回の報告では, クーロンゲージをとることによりこの形が得られるとした. しかし, もっと正確には「ゲージの選択と物質ハミルトニアンの定義は独立のことで, 一般のゲージの下でも縦電場の自己エネルギーを $\nabla\cdot\boldsymbol{E}=4\pi\rho$ によって書き換えれば, 荷電粒子間のクーロンポテンシャルが得られ, そこでクーロンゲージを選べばベクトルポテンシャルは横の場になり, ハミルトニアンに縦電場はあらわには現れない」ということになる. この節ではこの事情を詳しく説明する.

議論の出発点として, これまでは次の標準的なラグランジアンを選んできた[2)3)].

$$L=\sum_l\left\{\frac{1}{2}m_l v_l^2-e_l\phi(\boldsymbol{r}_l)+\frac{e_l}{c}\boldsymbol{v}_l\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_l)\right\}+L_{\mathrm{EM}} \quad (1)$$

ただし,

$$L_{\mathrm{EM}}=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\frac{1}{8\pi}\left\{\left(\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}+\nabla\phi\right)^2-(\nabla\times\boldsymbol{A})^2\right\}. \quad (2)$$

ここに使われている (一般化) 座標は荷電粒子の座標 $\boldsymbol{r}_l$, スカラーポテンシャル $\phi(\boldsymbol{r})$, ベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ であるが, それぞれに対応する (一般化) 運動量は

$$\boldsymbol{p}_l=m_l\boldsymbol{v}_l+\frac{e_l}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_l), \quad (3)$$

$$P_\phi=0 \quad (4)$$

$$\boldsymbol{\Pi}=\frac{1}{4\pi c}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}+\nabla\phi\right) \quad (5)$$

である. $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ の共役運動量 $\boldsymbol{\Pi}(\boldsymbol{r})$ は $-\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})/4\pi c$ であることに注意したい. ハミルトニアンは

2009 年 1 月 29 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

$$H=\sum_l \boldsymbol{p}_l\cdot\boldsymbol{v}_l+\frac{1}{4\pi c}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\Big(\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}+\nabla\phi\Big)\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}-L,$$
$$=\sum_l \frac{m_l\boldsymbol{v}_l^2}{2}$$
$$+\frac{1}{8\pi}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\Big\{\Big(\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}+\nabla\phi\Big)^2+(\nabla\times\boldsymbol{A})^2\Big\} \quad (6)$$

となる. この段階ではゲージは決めていない. 最後の式の右辺第 2 項は電磁場のエネルギーであるが, これは縦電場のエネルギーと横電磁場のエネルギーの和に書ける. その縦成分だけを書き直すと

$$H_{\mathrm{EM}}^{(L)}=\frac{1}{8\pi}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{E}^{(L)}(\boldsymbol{r})^2$$
$$=-\frac{1}{8\pi}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\nabla\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\cdot\boldsymbol{E}^{(L)}(\boldsymbol{r})$$
$$=\frac{1}{2}\int\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}$$
$$=\frac{1}{2}\sum_l\sum_{l'}\frac{e_l e_{l'}}{|\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{l'}|} \quad (7)$$
$$=U_c \quad (8)$$

のように, 荷電粒子のクーロン相互作用 U_C に書き換えられる. この変形では電荷のガウス法則 $\nabla\cdot\boldsymbol{E}^{(\mathrm{L})}=4\pi\rho$ とその解

$$\boldsymbol{E}^{(L)}(\boldsymbol{r})=-\nabla\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \quad (9)$$

および電荷密度の粒子描像表示

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_l e_l\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_l) \quad (10)$$

を用いた. この結果を用いると, ハミルトニアンは

$$H=\sum_l\frac{1}{2m_l}\Big\{\boldsymbol{p}_l-\frac{e_l}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_l)\Big\}^2+U_C$$
$$+\frac{1}{8\pi}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\{4\pi c\boldsymbol{\Pi}^{(T)}(\boldsymbol{r})\}^2+\{\nabla\times\boldsymbol{A}^{(T)}(\boldsymbol{r})\}^2] \quad (11)$$

となる. 電磁場のエネルギーは (電磁場の正準変数の) 横成分だけで表わされるが, 運動エネルギー項の中の $\boldsymbol{A}$ は一般に縦横両成分を持っている. この導出はゲージによらないことを注意しておく. 物質 (荷電粒子) は質量と電荷で特徴づけられているから「(質量で決まる) 運動エネルギーと (電荷で決まる) クーロンポテンシャルの和」を物質のエネルギーとすることは自然な定義で, 物質のハミルトニアンは

$$H_{0(L)}=\sum_l\frac{\boldsymbol{p}_l^2}{2m_l}+U_C, \quad (12)$$

相互作用項は (11) の右辺第一項を展開して得られる $\boldsymbol{A}$ の一次, 二次の項になる. その線形項は

$$H_{\mathrm{int1(L)}}=-\frac{1}{c}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \quad (13)$$

と書くことができる.

この段階でゲージの選択をするならば, なるべく簡単なものとしてクーロンゲージを採用するのがよい, というのがこれまで筆者が (一般にも多くの研究者が) 用いてきたやり方である. これまでの筆者の記述では, 上記の中間段階を省略して, クーロンゲージで書けばハミルトニアン (11) が得られる, という形になっていたが, 厳密な理屈としては「ゲージの選択と物質ハミルトニアンの定義は独立である」ことを意識しておくべきである.

相対論的補正が必要ならば, $H_{0(L)}$ にスピン軌道相互作用, 質量速度項, Darwin 項を加え, $H_{\mathrm{int1(L)}}$ にスピン Zeeman 項を加えておけばよい, ということは前回の報告のとおりである.

3. 相互作用ハミルトニアンを $\boldsymbol{E}$ と $\boldsymbol{H}$ で書く厳密論は可能か?

前回示した一般論では, 電磁場の変数はベクトルポテンシャルで, それに応答する物質の変数は電流密度で表された. 感受率も $\boldsymbol{J}=\chi_{\mathrm{em}}\boldsymbol{A}$ で定義される χ_{em} が 1 つあれば (電気分極・磁気分極およびその間の干渉効果を含む) 完全に一般的な線形応答が記述されることを示した. この感受率と通常の感受率 $\chi_{\mathrm{e}}, \chi_{\mathrm{m}}$ の関係を論じたが, その議論が不十分だったので, この節ではその議論を完結させる.

解析力学では最小作用の原理によって力学変数の運動が決められるが, その際作用を定義するラグランジアンと運動は一対一の関係ではない. 一般に, ラグランジアンに (一般化座標の) 任意の関数の時間全微分を加えても, 作用積分の変分には影響を与えない. 従って一つの物理的運動には無数のラグランジアンが対応する. これは, 同じ運動をさまざまな力学変数のセットによって議論することに相当する.

そこで, この一般論を用いて, $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{J}$ によって記述してきたこれまでの理論形式を「別の電磁場変数」で書き換えることを考えよう. このような書き換えとして Power-Zienau-Wooley (PZW) 変換[4)5)]

$$L\to L'=L+dF/dt, \quad (14)$$

$$F=-\frac{1}{c}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t), \quad (15)$$

を考察する ($\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r})$ は電気分極). 物質系は電気的には中性 ($\nabla\cdot\boldsymbol{P}=-\rho$) とし, クーロンゲージ ($\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$) を用いる. L の中の相互作用項 $\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{A}$ と dF/dt を加えたものは

$$\frac{1}{c}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})+\frac{dF}{dt}=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,[\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}+\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}^{(\mathrm{T})}] \quad (16)$$

のように $\boldsymbol{B}$ と $\boldsymbol{E}$ で書かれる. これを導くには

$$\boldsymbol{J}=\frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t}+c\nabla\times\boldsymbol{M}, \tag{17}$$

$$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A},\quad \boldsymbol{E}^{(\mathrm{T})}=-\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{18}$$

を用いた. (軌道) 磁化 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ の定義は

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})=\int_0^1 u\,\mathrm{d}u\sum_l e_l\boldsymbol{r}_l\times\boldsymbol{v}_l\delta(\boldsymbol{r}-u\boldsymbol{r}_l). \tag{19}$$

なので[5], 磁場との内積は以下のようになる.

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}=\int_0^1 u\,\mathrm{d}u\sum_l e_l\{\boldsymbol{B}(u\boldsymbol{r}_l)\times\boldsymbol{r}_l\}\cdot\boldsymbol{v}_l. \tag{20}$$

新しいラグランジアンは

$$L'=\sum_l\frac{m_l\boldsymbol{v}_l^2}{2}-U_C+\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,[\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}+\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}^{(\mathrm{T})}]+\frac{1}{8\pi}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\{\boldsymbol{E}^{(\mathrm{T})}\}^2-\boldsymbol{B}^2]. \tag{21}$$

である[5]. このラグランジアンに対する座標 $\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ の共役運動量 $\partial L'/\partial v_l$, $\partial L'/\partial\dot{\boldsymbol{A}}$, ($\dot{\boldsymbol{A}}=\partial\boldsymbol{A}/\partial t$) は

$$\bar{\boldsymbol{P}}=m_l\boldsymbol{v}_l+\int_0^1 u\mathrm{d}u\,e_l\boldsymbol{B}(u\boldsymbol{r}_l)\times\boldsymbol{r}_l \tag{22}$$

$$\bar{\boldsymbol{\Pi}}=-\frac{1}{4\pi c}(\boldsymbol{E}^{(\mathrm{T})}+4\pi\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})})=-\frac{1}{4\pi c}\boldsymbol{D}^{(\mathrm{T})} \tag{23}$$

となるので, これに対応する新しいハミルトニアンは

$$H_{L'}=\sum_l\bar{\boldsymbol{P}}_l\cdot\boldsymbol{v}_l+\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\bar{\Pi}(\boldsymbol{r})\cdot\dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r})-L' \tag{24}$$

$$=H_{0(L')}+H_{R(L')}+H_{\mathrm{int}(L')}, \tag{25}$$

$$H_{0(L')}=\sum_l\frac{\bar{\boldsymbol{p}}_l^2}{2m_l}+U_C+2\pi\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\{\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\}^2, \tag{26}$$

$$H_{R(L')}=\frac{1}{8\pi}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\{\boldsymbol{D}^{(\mathrm{T})}\}^2+\boldsymbol{B}^2], \tag{27}$$

$$H_{\mathrm{int}(\mathrm{L}')}=-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,[\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}+\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\cdot\boldsymbol{D}^{(\mathrm{T})}]+\sum_l\frac{e_l^2}{2m_l}\left[\int_0^1 u\mathrm{d}u\,\boldsymbol{B}(u\boldsymbol{r}_l)\times\boldsymbol{r}_l\right]^2 \tag{28}$$

のように計算される. ここで, $H_{0(L')}$ は物質系のハミルトニアン, $H_{R(L')}$ は輻射場 (横波電磁場) のハミルトニアン, $H_{\mathrm{int}(L')}$ は (1 次および 2 次の) 相互作用ハミルトニアンである. ここで注目すべきことは, 線形相互作用が $-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}+\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\cdot\boldsymbol{D}^{(\mathrm{T})}]$, のように, $\boldsymbol{B}$ と $\boldsymbol{D}$ で書かれていることと, 物質系のハミルトニアンが標準形 $H_{0(L)}$ と比べて $2\pi\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\{\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\}^2$ という付加項をもっていることである. この線形相互作用において, $\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}$ や $\boldsymbol{B}=\boldsymbol{H}+4\pi\boldsymbol{M}$ という関係を用いれば,

$$H^{(1)}_{\mathrm{int}(L')}=-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}+\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\cdot\boldsymbol{D}^{(\mathrm{T})}) \tag{29}$$

$$=-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}+\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\cdot\boldsymbol{E}^{(\mathrm{T})})-4\pi\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,[\boldsymbol{M}^2+\{\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\}^2] \tag{30}$$

のように, $\boldsymbol{E}$ と $\boldsymbol{H}$ の線形項として書き直すことができそうにも見える. その場合, おつりの項 $-4\pi\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,[\boldsymbol{M}^2+\{\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\}^2]$ を物質ハミルトニアンに繰り入れる必要があるが, $H_{0(L)}$ と比べて $-\pi\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,[4\boldsymbol{M}^2+2\{\boldsymbol{P}^{(\mathrm{T})}\}^2]$ というような付加的な項が現れる. これが物質系のエネルギーを表すのに必要かつ理解しやすい量なのかは疑問が残る. さらにこの場合 $\boldsymbol{E}$ と $\boldsymbol{H}$ は正準運動量に比例する量ではないので, 第二量子化したときに線形相互作用が生成消滅演算子の一次の項だけでは書けなくなるという状況が生じる. 従ってこのような変形に基づく相互作用の書き換えは QED とのつながりという点でも問題があるだろう

結局, 長年使われてきた $\boldsymbol{P}=\chi_{\mathrm{e}}\boldsymbol{E}$ や $\boldsymbol{M}=\chi_{\mathrm{m}}\boldsymbol{H}$ という関係式やそこに含まれる感受率 $\chi_e, \chi_{\mathrm{m}}$ を第一原理から基礎付ける理論は, $\boldsymbol{J}=\chi_{\mathrm{em}}\boldsymbol{A}$ だけを用いる理論に比べて不完全であるという結論になる.

4. スピンゼーマン項の寄与

前回の報告書に与えた感受率 $\chi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{k},\omega)$ の形は相対論的補正項も含む一般的なものであるが, 線形相互作用に含まれるスピンゼーマン項の波数依存性をあらわには議論していなかったので, その点をここで修正しておく. ラグランジアンは標準形を用いるが添字 L は省略する.

微視的な誘起電流密度とベクトルポテンシャルを関係付ける構成方程式は, 物質系のハミルトニアン H_0 と相互作用ハミルトニアン H_{int} を用いて時間に依存する摂動の一次の項から

$$\bar{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{V}{c}\sum_\nu\sum_{\boldsymbol{k}'}[\bar{g}_\nu(\omega)\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(\boldsymbol{k})\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}(-\boldsymbol{k}')+\bar{h}_\nu(\omega)\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu 0}(\boldsymbol{k})\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(-\boldsymbol{k}')]\cdot\bar{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{k}') \tag{31}$$

のように求められる. $\bar{g}_\nu(\omega)$, $\bar{h}_\nu(\omega)$ はそれぞれ共鳴・反共鳴のエネルギー 因子 ($E_{\nu 0}-\hbar\omega-i0^+$), ($E_{\nu 0}+\hbar\omega+i0^+$) を分母に持つ係数に基底状態の電子密度の寄与を加えたものである[1]. 物質のハミルトニアンは粒子の運動エネルギーとクーロンポテンシャルの和 (に相対論的補正 H_{rc} を加えたもの)

$$H_0=\sum_l\frac{\boldsymbol{p}_l^2}{2m}+U_{\mathrm{C}}+H_{\mathrm{rc}} \tag{32}$$

で, 線形相互作用は

$$H_{\mathrm{int}}=-\frac{1}{c}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t), \tag{33}$$

である. 電流密度の演算子は (軌道磁化の寄与とスピン磁化 $\boldsymbol{M}_{\rm spin}(\boldsymbol{r})$ の寄与を加えた) $\boldsymbol{I}=\boldsymbol{J}_0+\boldsymbol{J}_{\rm spin}$ で,

$$\boldsymbol{J}_0(\boldsymbol{r})=\sum_l \frac{e_l}{2m_l}[\boldsymbol{p}_l\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_l)+\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_l)\boldsymbol{p}_l], \quad (34)$$

$$\boldsymbol{J}_{\rm spin}(\boldsymbol{r})=c\nabla\times\boldsymbol{M}_{\rm spin}(\boldsymbol{r}), \quad (35)$$

$$\boldsymbol{M}_{\rm spin}(\boldsymbol{r})=\sum_l \beta_l \boldsymbol{s}_l\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_l) \quad (36)$$

である. 微視的な構成方程式に長波長近似を加えるために, まず電流密度の $\boldsymbol{k}$ フーリエ成分

$$\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k})=\frac{1}{V}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\{\boldsymbol{J}_0+c\nabla\times\boldsymbol{M}_{\rm spin}\} \quad (37)$$

$$=\frac{1}{V}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}[\boldsymbol{J}_0(\boldsymbol{r})-ic\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{M}_{\rm spin}(\boldsymbol{r})] \quad (38)$$

を (各量子遷移ごとに決まる中心座標 $\bar{\boldsymbol{r}}$ のまわりに) Taylor 展開して $\boldsymbol{k}$ の 1 次項までとれば,

$$\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{k})=\frac{\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{r}})}{V}[\tilde{\boldsymbol{J}}_{\mu\nu}+i\boldsymbol{k}\cdot\tilde{\boldsymbol{Q}}_{\mu\nu}-i\boldsymbol{k}\times\tilde{\boldsymbol{M}}_{\mu\nu}], \quad (39)$$

$$\tilde{\boldsymbol{J}}_{\mu\nu}=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\langle\mu|\boldsymbol{J}_0(\boldsymbol{r})|\nu\rangle, \quad (40)$$

$$\tilde{\boldsymbol{Q}}_{\mu\nu}=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,(\boldsymbol{r}-\bar{\boldsymbol{r}})\langle\mu|\boldsymbol{J}_0(\boldsymbol{r})|\nu\rangle, \quad (41)$$

$$\tilde{\boldsymbol{M}}_{\mu\nu}=c\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\langle\mu|\boldsymbol{M}_{\rm spin}(\boldsymbol{r})|\nu) \quad (42)$$

となる. $O(k^1)$ の項をまとめて

$$\tilde{\boldsymbol{R}}_{\mu\nu}(\hat{\boldsymbol{k}})=\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\tilde{\boldsymbol{Q}}_{0\nu}-\hat{\boldsymbol{k}}\times\tilde{\boldsymbol{M}}_{0\nu}, \quad (43)$$

$$\hat{\boldsymbol{k}}=\boldsymbol{k}/|\boldsymbol{k}|, \quad (44)$$

と表せば, 入射波数と出射波数は等しい (巨視的平均をした媒質は一様) と仮定して,

$$\chi_{\rm em}(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{1}{V_C}\sum_\nu [\bar{g}_\nu(\omega)(\tilde{\boldsymbol{J}}_{0\nu}+ik\tilde{\boldsymbol{R}}_{0\nu})(\tilde{\boldsymbol{J}}_{\nu0}-ik\tilde{\boldsymbol{R}}_{\nu0}) +\bar{h}_\nu(\omega)(\tilde{\boldsymbol{J}}_{\nu0}+ik\tilde{\boldsymbol{R}}_{\nu0})(\tilde{\boldsymbol{J}}_{0\nu}-ik\tilde{\boldsymbol{R}}_{0\nu})] \quad (45)$$

が得られる. ここに含まれる 3 つの因子のうち, $\tilde{\boldsymbol{J}}_{\mu\nu}$ は電気分極の寄与, $\tilde{\boldsymbol{Q}}_{\mu\nu}$ は軌道磁化の寄与, $\tilde{\boldsymbol{M}}_{\mu\nu}$ はスピン磁化の寄与を表している. 前回の報告では $\tilde{\boldsymbol{M}}_{\mu\nu}$ の寄与が $\tilde{\boldsymbol{J}}_{\mu\nu}$ に含まれていて, その波数依存性が見える形になっていなかった. 上記の修正によって電気分極が $O(k^0)$, 軌道およびスピン磁気分極が $O(k^1)$ の波数依存性を持つという形があらわになった.

5. 新旧理論を判別する実験

前回の報告では, 磁気感受率としては従来型の $\chi_{\rm m}(\boldsymbol{M}=\chi_{\rm m}\boldsymbol{H})$ ではなく, $\boldsymbol{M}=\chi_{\rm B}\boldsymbol{B}$ で定義される $\chi_{\rm B}$ が正しいとして, 両者の違いを検証する実験を提案したが, 前節の議論によると (厳密な理論としては) $\boldsymbol{E}$ と $\boldsymbol{H}$ で相互作用を書くと物質ハミルトニアンが通常の形 H_0 にならないことが分かるので, この提案はむしろ従来型理論と新しい単一感受率理論とを判別するための実験として提案し直すほうがよい.

従来の巨視的 M-eqs では分散方程式 $(ck/\omega)^2=\epsilon\mu$ が媒質中の電磁波を記述するのに対して, 筆者の提案する新しい巨視的方程式では $(ck/\omega)^2=1+(4\pi c/\omega^2)\chi_{\rm em}$ が分散方程式になる. $\chi_{\rm em}$ は全ての物質励起のエネルギーを 1 位の極とする関数の和で, それらの留数は電気双極子遷移, 磁気双極子遷移, …およびそれらの干渉項などを含んでいる. 一方, ε, μ はそれぞれ電気双極子遷移, 磁気双極子遷移のエネルギーを 1 位の極とする関数である. 両者の比較が出来るのは電気双極子遷移と磁気双極子遷移の干渉が生じない非キラル系の場合であろう. この場合, $\chi_{\rm em}(\boldsymbol{k},\omega)$ は次のような $O(k^0)$ と $O(k^2)$ の項の和で, それぞれは電気双極子遷移と磁気双極子遷移 (+電気 4 重極子遷移) の寄与を表している.

$$\chi_{\rm em}=\chi_{\rm em0}+k^2\chi_{\rm em2} \quad (46)$$

$$\chi_{\rm em0}=\frac{1}{V_C}\sum_\nu[\bar{g}_\nu(\omega)\tilde{\boldsymbol{J}}_{\nu0}\tilde{\boldsymbol{J}}_{\nu0}+\bar{h}_\nu(\omega)\tilde{\boldsymbol{J}}_{\nu0}\tilde{\boldsymbol{J}}_{0\nu}] \quad (47)$$

$$\chi_{\rm em2}=\frac{1}{V_C}\sum_\nu[\bar{g}_\nu(\omega)\tilde{\boldsymbol{R}}_{0\nu}\tilde{\boldsymbol{R}}_{\nu0}+\bar{h}(\omega)\tilde{\boldsymbol{R}}_{\nu0}\tilde{\boldsymbol{R}}_{0\nu}] \quad (48)$$

ここで簡単のために

$$\bar{\chi}_{\rm e}=\frac{c}{\omega^2}\chi_{\rm em0}, \quad \bar{\chi}_{\rm m}=\frac{1}{c}\chi_{\rm em2} \quad (49)$$

と書くと, 分散方程式 $(ck/\omega)^2=1+(4\pi c/\omega^2)\chi_{\rm em}$ は

$$\left(\frac{ck}{\omega}\right)^2=\frac{1+4\pi\bar{\chi}_{\rm e}}{1+4\pi\bar{\chi}_{\rm m}} \quad (50)$$

のように書き換えられる. 一方従来型の分散方程式は

$$\left(\frac{ck}{\omega}\right)^2=(1+4\pi\chi_{\rm e})(1+4\pi\chi_{\rm m}) \quad (51)$$

だから, 両者の違いは磁気感受率の寄与が積として現れるか, 商として現れるかという点に集約される.

この違いを簡単に見る実験は, 前に提案したものと同じで,「実効的な誘電率が負であるような周波数領域に磁気遷移の共鳴が重なっている物質系の垂直入射の反射スペクトルを測定し, 共鳴エネルギーが全反射域に現れる透過窓の高・低エネルギー端のどちらに対応するかを観る」というだけである. このような物質は左手系の分散を作り出すもので, 分散方程式の右辺が正になる周波数領域に負の屈折率 (正の波数に対して群速度が負になる分枝) を持つ伝播波の解が現れる. この提案では

$$\epsilon_{\rm b}=1+4\pi\chi_{\rm e}<0 \quad (1+4\pi\bar{\chi}_{\rm e}<0) \quad (52)$$

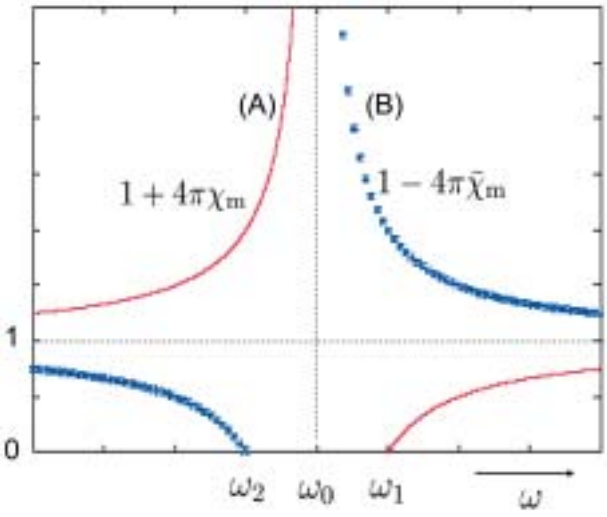


図 1. ω の関数として $1\pm4\pi\chi_m$ をプロットしたもの. 縦軸のゼロを横切る点 ω_1, ω_2 がそれぞれの考え方における透過窓の上限または下限を与える.

を仮定しているから, 伝播波の解が存在するための条件は

$$1+4\pi\chi_m < 0 \quad (1-4\pi\bar{\chi}_m < 0) \tag{53}$$

である. それぞれの磁気感受率 $\chi_m, \bar{\chi}_m$ を

$$\frac{b}{\omega_0-\omega-i0^+} \tag{54}$$

のような共鳴形に置くと, 図 1 から分かるように $1+4\pi\chi_m < 0$ を満たす ω は $\omega_0 < \omega < \omega_1$ であるのに対して $1-4\pi\bar{\chi}_m < 0$ を満たす ω は $\omega_2 < \omega < \omega_0$ である.
ただし ω_1, (ω_2) は

$$1+4\pi\chi_m = 0 \quad (1-4\pi\bar{\chi}_m = 0) \tag{55}$$

を満たす振動数 ($\omega_2 < \omega_0 < \omega_1$) である (図 1 参照). 従って, 全反射域に生じる透過窓は従来形では $[\omega_0, \omega_1]$ の範囲 (共鳴の高エネルギー側), 新しい考え方では $[\omega_2, \omega_0]$ (共鳴の低エネルギー側) の範囲になる. 磁気共鳴遷移が存在することで透過窓が開くところはどちらも同じであるが, 磁気遷移の共鳴周波数 ω_0 が透過窓の高・低周波数側のどちらに現れるかという点で 2 つのアプローチは正反対の結果を与える. 両者のスペクトルの違いは図 2 のようになる[1].

これは物質さえ用意できればきわめて単純な測定であり, 結果の解釈も容易である. このような物質系としては, 例えば「実効的な誘電率がマイクロ波域で負になる媒質をプラスチック板と金属円盤などで作り (誘電率が負になるようにするだけで, 磁気共鳴は作りこまない), その隙間を素性のよく分かったスピン共鳴物質で埋めたもの」などが考えられる. 通常のスピン共鳴はマイクロ波域で観測されてきたから, この組み合わせは電気・磁気分極のどちらの観測にも適しているであろう. スピン共鳴物質の濃度を加減すれば透過窓の幅が変化するので, 共鳴の幅より透過窓の幅が大きくなるように濃度を与えれば, 共鳴エネルギーが透過窓のどちらに現れるかを容易に観測できる.

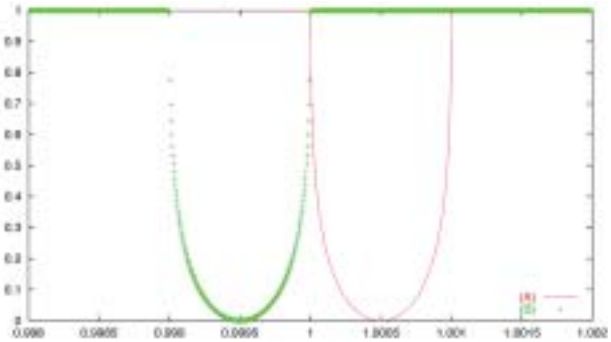


図 2. 反射スペクトルの透過窓. 横軸の振動数は ω/ω_0 のように規格化してある. どちらの場合も 1 つの透過窓ができるが, $\omega/\omega_0 = 1$ のどちら側にできるかが異なる. 計算に用いたパラメーターは $\epsilon_b = -1$, $4\pi b/\omega_0 = 0.001$.

6. 共鳴 X 線回折理論への拡張

前回報告の理論展開において, 微視的応答理論に長波長近似を加えて得られる媒質は巨視的に一様であると仮定した. これは必ずしも一般的な状況を表す仮定ではなく, 巨視的ではあっても非一様であったり, 連続的な並進対称がない場合も十分に考えることができる. そのような場合の一つとして, 巨視的平均化の後に得られる媒質が周期格子になっているとすると, そこから得られる構成方程式は, 入射電磁波が逆格子ベクトルだけ波数の異なる電流密度を誘起する過程を表している. この電流密度が放射する電磁波は入射電磁波がブラッグ散乱されたものを表すので, 結晶の X 線回折が記述されることになる. 長波長近似しても格子構造が残るということは長波長近似する量子遷移が格子間隔より小さい空間に局在しているということだから, 上述のシナリオが成り立つのは注目する遷移で生じる誘起電流密度がよく局在している内殻からの遷移である. その意味でこのような理論の拡張が当てはまるのは内殻の共鳴 X 線回折である. 特に, E1 遷移と M1(+E2) 遷移が混ざり合うキラル物質系の共鳴 X 線回折を記述する理論として役に立つ.

最近右手水晶と左手水晶の違いを識別する実験が共鳴 Bragg 散乱によって行われた[6]. 通常の Bragg 散乱では識別不可能とされていたが, 共鳴条件下で禁制ビームに注目することによりその違いが見出された. この結果を解釈するためには Si 原子の内殻準位からの共鳴遷移において, キラル対称のために E1 遷移と M1(+E2) 遷移が混じりあっていることを正しく評価する必要があるが, 報告された段階では明確な理論にはなっていない. 内殻状態は非常に局在しているから共鳴的に誘起される電流

密度もよく局在していると考えられる. 従って, その寄与を (座標の関数である) 電流密度そのものではなく, 多重極展開した E1, M1, E2, などの (低次の) 能率で表すことができる. つまり, 適切な構成方程式による巨視的 M-eq で取り扱えると予想される. それに対応できる形式は前回報告した定式化を中間段階で「Bragg 散乱を含む方向に拡張する」ことで容易に得られることをこの節で示す. (前回の報告で示したように, キラル対称を扱うときに従来用いられてきた Drude-Born-Fedorov 方程式[7]に基づく現象論は共鳴点で正しい振る舞いを示さないので, 共鳴 Bragg 散乱に拡張することは不適切である.)

共鳴 Bragg 散乱を記述するには「波数 $\boldsymbol{k}$ の電磁波が入射したとき共鳴的に誘起される電流密度の $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ 成分を与える構成方程式 ($\boldsymbol{G}$ は逆格子ベクトル)」が計算できればよい. このような形式の理論を定式化するには, 長波長近似する前の微視的な誘起電流密度の表式から出発するのが適切であろう. この表式は物質系の任意のミクロな構造を記述しており, 周期構造があっても問題ない.

まず, 微視的な誘起電流密度のうち $<0|\hat{N}(\boldsymbol{r})|0>$ に比例する項は共鳴効果を持たないので無視できることに注意する. さらに, X 線振動数 ω に対して, 全ての励起準位のうち共鳴条件 $E_{\nu 0}-\hbar\omega \approx 0$ を満たす少数個の準位 $\{\nu\}$ だけを残して他の励起状態は無視する. 和の指標 ν は原子内の準位を表す量子数だけでなく, 励起される原子の位置も含んでいるので, 結晶格子中の共鳴原子の位置 $\bar{\boldsymbol{r}}$ があらわに見えるように $\nu=(\nu,\bar{\boldsymbol{r}})$ と書き換え, 以後 ν, μ 等は原子内の少数個の励起だけを表すものとする. 上記の水晶の実験[6]では, "$\mu 0$" は Si 原子の 1s-3p 遷移に対応するが, 結晶中であるから, 3p 終状態には 3s, 3d 状態や周囲の O 原子の 2s, 2p 状態などの混成も考慮する必要があろう. また $\bar{\boldsymbol{r}}$ は右・左水晶の中での Si 原子の位置である. 禁制ビームを持つような結晶では副格子が存在するから, $\bar{\boldsymbol{r}}$ を Bravais 格子ベクトル $\boldsymbol{u}$ と単位胞内の副格子位置を表すベクトル $\boldsymbol{\tau}$ によって $\bar{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{u}+\boldsymbol{\tau}$ と表す.

このような近似をすると, 共鳴過程を記述する際の微視的感受率として次の表式を得る.

$$\chi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=\frac{1}{c}\sum_{\mu}\sum_{\bar{\boldsymbol{r}}} g_{\mu}(\omega)\boldsymbol{I}_{0\mu}(\boldsymbol{r}-\bar{\boldsymbol{r}})\boldsymbol{I}_{\mu 0}(\boldsymbol{r}'-\bar{\boldsymbol{r}}) \tag{56}$$

反共鳴のエネルギー分母を持つ h_{ν} の項は共鳴から遠いので無視した. これを用いて微視的構成方程式の $(\boldsymbol{k},\omega)$ フーリエ成分を書くと

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega)=&\frac{1}{Vc}\sum_{\mu}\sum_{\bar{\boldsymbol{r}}}\exp[i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\bar{\boldsymbol{r}}]g_{\mu}(\omega)\\&\times\tilde{\boldsymbol{I}}_{0\mu,\tau}(\boldsymbol{k})\sum_{\boldsymbol{k}'}\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu 0,\tau}(-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k}',\omega)\end{aligned} \tag{57}$$

となる. ここでは $\boldsymbol{I}_{\nu\mu}(\boldsymbol{r}-\bar{\boldsymbol{r}})$ のフーリエ成分を計算するときに次のような置き換えを行った.

$$\begin{aligned}&\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}_{\nu\mu}(\boldsymbol{r}-\bar{\boldsymbol{r}})\\&\quad=\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{r}})\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}')\boldsymbol{I}_{\nu\mu,\tau}(\boldsymbol{r}')\\&\quad=\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{r}})\tilde{\boldsymbol{I}}_{\nu\mu,\tau}(\boldsymbol{k}).\end{aligned} \tag{58}$$

副格子 ($\boldsymbol{\tau}$) ごとに同種原子でも環境が違うことを考慮して, 行列要素 $\boldsymbol{I}_{\nu\mu,\tau}(\boldsymbol{r})$ には添え字 $\boldsymbol{\tau}$ を付けてある.

微視的な M-eq と構成方程式に長波長近似を加えるということは, 両方程式から波数 k の小さい $\{\bar{A}(\boldsymbol{k},\omega), \bar{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega)\}$ が満たす方程式のセットを抜き出すことである. 微視的 M-eq の $(\boldsymbol{k},\omega)$ フーリエ成分は

$$\left(-\frac{\omega^2}{c^2}+k^2\right)\tilde{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{4\pi}{c}\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{k},\omega), \tag{59}$$

で, 見たところ何も変化はない. LWA の制約は, この方程式を満たす $\tilde{\boldsymbol{A}}$ も $\tilde{\boldsymbol{I}}$ も小さな $\boldsymbol{k}$ を主成分にするということである. 微視的構成方程式に LWA を施すために, 行列要素 $\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{k})$ の Taylor 展開式 (39) を誘起電流密度の表式 (57) に代入すると

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{k},\omega)=&\frac{1}{V_C}\sum_{\mu}\sum_{\bar{\boldsymbol{r}}}\exp[i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\bar{\boldsymbol{r}}]\\&\times g_{\mu}(\omega)(\tilde{\boldsymbol{J}}_{0\mu,\tau}+ik\bar{\boldsymbol{R}}_{0\mu,\tau})\\&\times\sum_{\boldsymbol{k}'}(\tilde{\boldsymbol{J}}_{\mu 0,\tau}-ik'\bar{\boldsymbol{R}}_{\mu 0,\tau})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k}',\omega)\end{aligned} \tag{60}$$

を得る. 今考えようとしているのは, 原子の内殻からの遷移を長波長近似した電気双極子・4 重極子, 磁気双極子の周期配列である. 上の式で $\boldsymbol{u}$ の格子和を行えば $\exp(i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{u})=1$ であるから, 散乱光と入射光の波数ベクトルの差は任意の逆格子ベクトル $\{\boldsymbol{G}\}$ だけ異なることが許される. この電流密度は入射光によって物質中に誘起される電気双極子・4 重極子, 磁気双極子の寄与及びそれらの干渉効果を含むことになる. 前に得た (一様媒質の) 巨視的感受率の式は $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}$ としたもの ($\boldsymbol{G}=0$) に相当する. これは LWA によって近似された媒質が巨視的に一様であると仮定したために許される近似である.

この電流密度を M-eq の右辺の源の項として使えば, 波数 $\boldsymbol{k}'$ の入射波に対して波数 $\boldsymbol{k}$ の散乱波振幅が計算される, すなわち, $\boldsymbol{k}'\to\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{G}$ の Bragg 散乱が記述される. 与えられた入射 X 線に対して $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{I}$ をセルフコンシステントに解くことは動力学的 X 線回折理論に相当し, 適当な逆格子ベクトルのセットを選んで $\{\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\}$ と $\{\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\}$ についての線形連立方程式を解くことになる. 上に与えた (59) と (60) はこれを実行するために十分な形を備えているから, 必要に応じてセルフコンシステント解を求めることはできる.

しかし多くの場合, 単純な一回散乱を計算すればよい

ので, (60) の中の $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k}')$ を入射 X 線の振幅 $\boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{k}',\omega)$ で置き換えた

$$\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{k},\omega) = \frac{1}{V_C}\sum_{\mu}\sum_{\tau}\exp[i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{\tau}] \times g_{\mu}(\omega)(\tilde{\boldsymbol{I}}_{0\mu,\tau}+ik\bar{\boldsymbol{R}}_{\mu 0,\tau})_{\mathrm{T}} (\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu 0,\tau}-ik'\bar{\boldsymbol{R}}_{\mu 0,\tau})\cdot\boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{k}',\omega) \tag{61}$$

を源にした放射場を計算すれば (一回散乱による) Bragg 散乱波の振幅が得られる ($\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{G}$). ここで

$$(\tilde{\boldsymbol{I}}_{0\mu,\tau}+ik\bar{\boldsymbol{R}}_{0\mu,\tau})_{\mathrm{T}} = (\tilde{\boldsymbol{I}}_{0\mu,\tau}+ik\bar{\boldsymbol{R}}_{0\mu,\tau})\cdot(\mathbf{1}-\hat{\boldsymbol{k}}\hat{\boldsymbol{k}}) \tag{62}$$

は行列要素 (ベクトル) の $\boldsymbol{k}$ に対する横成分を表す. これを M-eq: $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega) = [4\pi c/(\omega^2-c^2k^2)]\boldsymbol{I}_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{k},\omega)$ に代入すれば共鳴散乱波の振幅が得られる.

この表式の一般性から, 初めに紹介した右・左水晶における共鳴 Bragg 散乱 (特に禁制ビーム強度の計算) の記述に適していることが予想される. Bragg 散乱の通常の記述では, 各平衡位置の原子による散乱波の重ね合わせが全体としての散乱波振幅を与える. もしこれらの原子が自由原子と同じ状態にあるとするならば, 上記の誘起電流密度の中で $O(k^0)$ の項

$$\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{k},\omega) = \frac{1}{V_C}\sum_{\mu}\sum_{\tau}\exp[i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{\tau}] \times g_{\mu}(\omega)\tilde{\boldsymbol{I}}_{0\mu,\tau}\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu 0,\tau}\cdot\boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{k}',\omega) \tag{63}$$

からの寄与は次のような禁制則を与える. 自由な原子では励起状態は球対称を持つから, E1 遷移を表す μ は 3 つの準位が縮退していて, それぞれの誘起電流密度は同じ大きさの直交する 3 つのベクトルからなる. これらの 3 つのベクトルの組み合わせで任意の直交する (別の) 3 つのベクトルを作ることができる. 従って μ の基底としては副格子ごとに異なる基底を取る必要はなく, どの副格子についても共通の向きを持った基底を取ってよいことになるので, 上記の行列要素 $\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu 0,\tau}$ の $\boldsymbol{\tau}$ 依存性を取り除いてよい. すると $\boldsymbol{\tau}$ に関する和は指数関数部分 exp $[i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{\tau}]$ にだけ及ぶことになるので, $\boldsymbol{G}=(2\pi/c)\times(0,0,l)$, $l=1,2$ に対して $\boldsymbol{\tau}=(c/3)(0,0,n)$ の和 $(n=0,1,2)$ をとるとゼロになる. 従って, $\boldsymbol{G}=(2\pi/c)(0,0,l)$ $l=1,2$ などの回折ビームは強度ゼロの禁制ビームになる. 非共鳴の場合の禁制則も同様な考えで導かれる. この場合の散乱は原子の基底状態における電荷密度によって起こるから, この電荷密度を球対称に近似すれば副格子依存性は上記の指数関数因子に限られるので, $\boldsymbol{\tau}$ に関する和から同様な禁制則が導かれる.

このような禁制則を破る要素は, (i) 各原子が球対称から外れていること, (ii) 誘起電流密度の表式で $O(k^1)$, $O(k^2)$ の項の寄与が効いてくること, である. 特に $O(k^1)$ の項は E1 遷移と M1(+E2) 遷移の寄与が同じ原子励起状態の中に共存する状況, すなわちキラル対称性の存在を表しているので, この項が左水晶・右水晶の違いを表していると予想される. 現在この禁制則の破れを考慮して水晶の実験結果を再現できるかどうかの検討を行っている.

参 考 文 献

1) 張　紀久夫. 豊田理研報告 **61** (2008) 69.
2) K. Cho, J. Phys. Condens. Matter **20** (2008) 175202.
3) K. Cho. *Optical Response of Nanostructures: Microscopic Nonlocal Theory*, (Springer, Heidelberg, 2003).
4) E. A. Power and S. Zienau, Philos. Trans. Roy. Soc. **A251** (1959) 427; R. G. Woolley, Proc. Roy. Soc. Lond. **A321** (1971) 557.
5) C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons and Atoms,* Wiley Interscience, New York, (1989) Chap. IV. C.
6) Tanaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 145502.
7) e.g., Y. B. Band, *Light and Matter*, Wiley, (2006) p. 142.

酸素分子センサー蛋白質, *Ec*DOS, のセンシング機構の構造化学: 共鳴ラマン分光法による研究

北　川　禎　三*

Structural Chemistry of Sensing Mechanism of Environment by Oxygen Sensor Protein, *Ec*DOS: Resonance Raman Study

Teizo KITAGAWA

The direct oxygen sensor protein isolated from *E. coli* (*Ec*DOS) is a heme-based signal transducer protein responsible for phosphodiesterase (PDE) activity. Binding of O_2, CO, or NO to a reduced heme significantly enhances the PDE activity towards 3', 5'-cyclic diguanylic acid. We report stationary and time-resolved resonance Raman (RR) spectra of the wild-type and various mutants of Trp (Trp110Ile, Trp53Phe), Tyr (Tyr55Phe, Tyr80Phe, Tyr125 Phe, and Tyr126Phe) and other important residues (Glu93Ile and Met95Ala, Arg97Ile, Arg97Ala, Arg97Glu, Phe113Leu, and Phe113Thr) of the heme-containing PAS domain of *Ec*DOS. The UVRR results show that heme discriminates different ligands, resulting in altered conformations in the protein moiety. Specifically, the environment around Trp53 that contacts the 2-vinyl group of heme, is changed to more hydrophobic by O_2 binding, whereas to more hydrophilic by CO-binding. In addition, the PDE activity of the O_2- and CO-bound forms for the Trp53 Phe mutant is significantly decreased compared with that of the wild type (WT). The time-resolved resonance Raman results revealed profound structural changes in the heme vicinities upon dissociation of CO and their dynamics. The mutation of Arg97 and Phe113 significantly influenced the transient rebinding of Met95 to the heme upon photodissociation of CO. This suggests that the electrostatic interaction of Arg97 and steric interaction of Phe113 are crucial for regulating the competitive recombination of Met95 and CO to the heme. On the basis of these results, we propose a model for the roles of the heme propionates in communicating the heme structural changes to the protein moiety.

1. 序　　文

生物は生きるために環境に適応していかねばならない. その為には環境変化を鋭敏に検出し, それに対応する生理作用を引き起こす事が必要である. 生理作用の元になる分子レベルリスポンスは, DNA に指令を与えて蛋白合成を始めたり, 酵素反応速度を変えて活性分子の数を変えたり, 運動の仕方を変える情報伝達系のスイッチを ON/OFF したりするものである. 環境因子としては色々あるが, 本研究では酸素 (O_2), 一酸化炭素 (CO), 一酸化窒素 (NO) 等の 2 原子分子を特異的に検出して生理作用を生み出すものに注目した. それらを総称してガスセンサー蛋白質と呼ぶ. このタイプの蛋白は最近遺伝子解析を通して見つかってきたもので, 一般にセンサー部, 情報伝達部, 効果発現部の 3 つのドメインからなる. センサー部に鉄プロトポルフィリン (ヘムと呼ぶ) をもっていて, ヘム鉄に 2 原子分子が結合するところは共通的である. しかし, 生理作用はターゲット分子が結合した時にしか現れない. 本研究では, 酸素センサーとして機能しているとして名前のつけられた DOS 蛋白 (Direct Oxygen Sensor) について詳しく調べた.

大腸菌の DOS 蛋白 (*Ec*DOS) はヘムをもつシグナル伝達蛋白で, 3', 5'-cyclic diguanylic acid (c-diGMP) に対して phosphodiesterase (PDE) 活性をもっている[1]. N 末端側にある Fe(II) ヘムに O_2, CO, 或は NO と云った 2 原子分子が結合すると, C 末端側にある触媒部位での c-diGMP に対する PDE 活性は高くなるが[2], 高くなり方は結合する分子種によって異なる. リガンドフリーの Fe(II) 状態に比較して, O_2, や CO が結合すると活性は数

2009 年 2 月 11 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

倍高くなるが, Fe(III) 状態にすると Fe(II) リガンドフリーと同程度になる[2]. 元々この蛋白が発見されたときは, O_2 依存的に cAMP に対して PDE 活性を示したので DOS という名前が付けられたのであるが[3], cAMP には CO や NO の結合したもの, 或は Fe(III) ヘムをもつものは不活性であった[4]. cAMP と c-diGMP のいずれを基質としていても, *Ec*DOS は O_2, CO, 或は NO と云った, 大きさの良く似た 2 原子分子を識別しているという事である. 蛋白質はどのようにして 2 原子分子を識別し, それを検出したという情報をどのようにして触媒部位へ伝えているかを構造化学的に明らかにするために, 我々はその可視及び紫外共鳴ラマンスペクトルを調べた. その戦略としては, 活性のある野生株蛋白と, 重要と思われるアミノ酸残基を一つずつ別のアミノ酸に置換した変異蛋白のラマンスペクトルを比較し, 一方でその蛋白の活性を見るという方法をとるが, ラマンスペクトルの測定にはヘムを含有するドメイン (〜147 残基, DOSH と略す) を用い, 活性測定には全長の蛋白を用いている事を最初にことわっておく. 結果の詳細は 2 報の論文[5][6] として報告した. X 線結晶解析は DOSH に対してのみ報告されており[7], その O_2 結合形の構造を図 1 に示す.

2. 実　　験

試 料 準 備

全長の *Ec*DOS 及び *Ec*DOSH の cloning, 発現系及び全長の野生株の発現, 精製は文献[4][8]に従った. 部位特異的アミノ酸置換は, PCR 法に基づき Quik-Change™ キット (Stratagene) を用いた. 蛋白の純度は 95%以上である事を SDS-PAGE で確認した. *Ec*DOSH のラマン測定用試料は, 更に pH 7.5 の 50 mM Tris-HCl 緩衝液で平衡にしたセファデックス G75 カラムでゲル濾過し, 蛋白濃度を 100–300 μM にした. Fe(III) 形 *Ec* DOSH サンプルは, 精製蛋白を過剰のフェリシアンカリで酸化した後, G-25 カラムでフェリシアンカリを取り除いた. Fe(II) 形サンプルは, 精製した蛋白に窒素雰囲気下で微量のナトリウムジチオナイトを加えた (最終濃度 0.5 mM). NO 錯体は Fe(II) *Ec*DOSH を NO 飽和緩衝液中でインキュベートして得た.

ラマンスペクトル測定

*Ec*DOSH の共鳴ラマンスペクトルは, 液体窒素冷却の CCD 検出器 (Spec10: 400BLN, Roper Scientific) 付きのシングル分光器 (SPEX750M, Jobin Yvon) で測定した. 静的スペクトルの測定にはクリプトンレーザーの 413.1 nm 線を用い, レーザーパワーは, 酸化形と NO 結合形には 1 mW, CO 結合型には 0.1 mW とした. ラマンシフトはインデン, アセトン, 及びフェロシアンカリ水溶液を標準として波数較正した. シャープなラマンバンドの波数精度は±1 cm^{-1} である.

紫外共鳴ラマン散乱の励起には Ar レーザーの倍波を用い, 分光器の詳細は別に述べた[9]. 差ラマンスペクトル計算のために強度標準として Na_2SO_4 を 400 μM (229 nm 励起) 或は 100 μM (244 nm 励起) の濃度で加えた. UV ラマンスペクトルは Spex 1269 分光器に 3600 groove/mm の回折格子をつけ, ICCD (Princeton Instruments, mode ICCD-1024MG-E/I) で検出した. スペクトル分解能は 229 nm 励起で 7.8 cm^{-1}, 244 nm 励起で 6.9 cm^{-1}, レーザーパワーは 0.3 mW, 試料は回転セルに入れ, 5–10 分毎に新鮮な試料に交換した. 1 つのスペクトル当たりの積算時間は約 1 時間である. 波数較正にはシクロヘキサン, トリクロロエチレン, トルエン, 1, 2 ジクロロエタンを用いた. 時間分解ラマンスペクトルの測定には, 濃度 200 μM の酸化形試料約 100 μl を

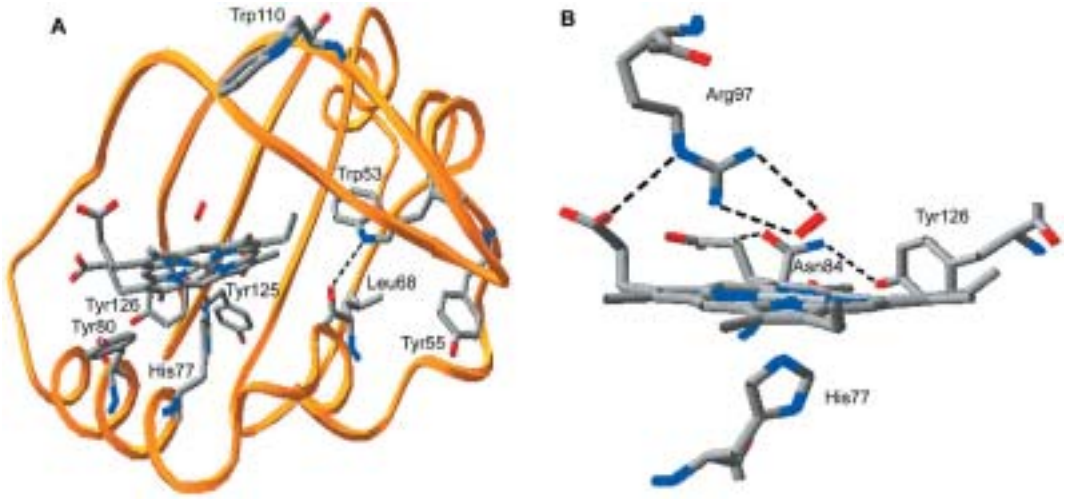


図 1. X-ray structure of the O_2-bound *Ec*DOSH protein (PDB ID: 1 S 66; ref. 18). The heme and Trp, Tyr, Leu68, and His77 residues are shown in Fig. 1A. Hydrogen bond networks around iron-bound O_2 and heme propionates of *Ec*DOSH are displayed in Fig. 1B.

密閉型ラマン回転セルに入れ, セル内を 0.01 mmHg に減圧した後 CO ガスを導入して 1 気圧にする操作を数回繰り返した. 最後に少量の脱ガスしたジチオナイト溶液を, 最終濃度 0.5 mM になるように添加した.

酵 素 活 性

酵素活性は全長蛋白に対し, O_2 濃度 10 ppm 以下のグローブボックス中 25℃で熱量測定法で決めた. Biomol Green の吸光度 (630 nm) でリン酸を定量する方法を採用した. ラマン測定及び活性測定の詳細は文献 5 に記した.

3. 結 果 と 考 察

3.1. リガンド結合による蛋白構造変化

229 nm 励起の DOSH WT の紫外共鳴ラマン生スペクトルと, (リガンドフリー形)—(リガンド結合形) の差スペクトルを図 2 に示す. WT の生スペクトル (a) はトリプトファン (Trp) とチロシン (Tyr) のバンドが主である. この蛋白には Trp は 2 個 (#53 と 110), Tyr は 4 個 (#55, 80, 125, 126) 含まれる. スペクトル (a) では, それぞれのバンドを W と Y でマークし, それに続けてモード番号を書いた. それらの振動モードは既に報告されている[10]. リガンド結合によるスペクトル変化は非常に小さいので, 差スペクトルでそれを表してあるが, 差スペクトル計算は, 強度の内部標準として加えた SO_4^{2-} のバンド (981 cm^{-1}) がゼロになるように計算した. 還元形と酸化形の差スペクトル (b) には, ピークが 757 (W18), 868/880(W17), 1011(W16), 1340/1356(W7), 及び 1545/1555(W3) cm^{-1} に現れる. Trp のバンド強度が還元型で強い事を意味している. CO 結合形 (c) のスペクトルでは, それらの他に 1174(Y9a), 1598(Y8b), 1617 cm^{-1} (Y8a) にも正ピークを示し, CO 結合により Tyr の環境変化がある事を示す. 一方, O_2 結合形 (d) では, 752/763 と 1006/1014 cm^{-1} に微分型にピークが現れ, W18 と W16 が振動数シフトを起こしている. このように, CO と O_2 では蛋白に異なる構造変化を引き起こす事が明らかになった.

3.2. 変異体を用いたスペクトルの帰属

図 3 は WT(a), W110I(b) (#110Trp をイソロイシンに置換した部位特異的変異体をこのように表す) 及び W53F(c) の O_2 結合形 DOSH の生スペクトル (a-c) と,

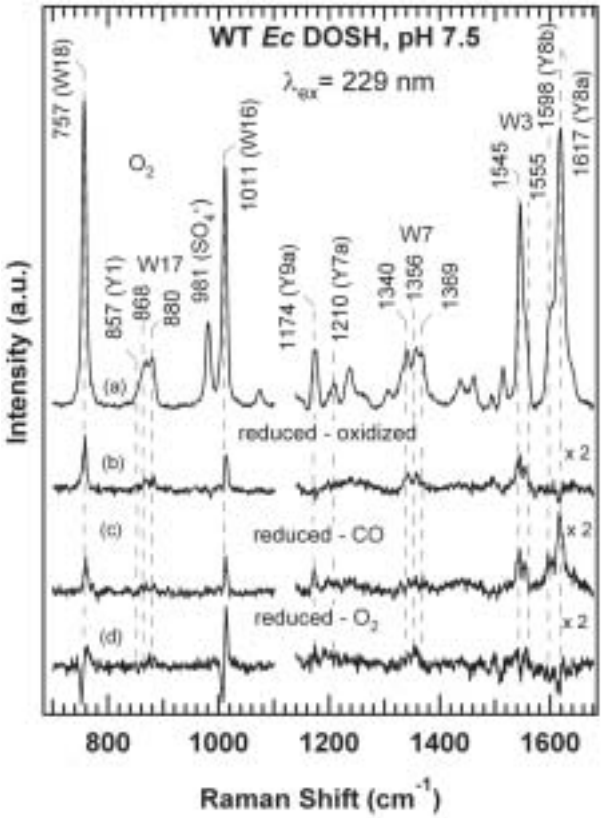


図 2. The 229-nm excited UVRR spectra of WT *Ec*DOSH. Shown are the raw spectrum for the O_2-bound form of WT (a) and the following difference spectra for WT: (b) reduced-oxidized, (c) reduced-CO, and, (d) reduced-O_2.

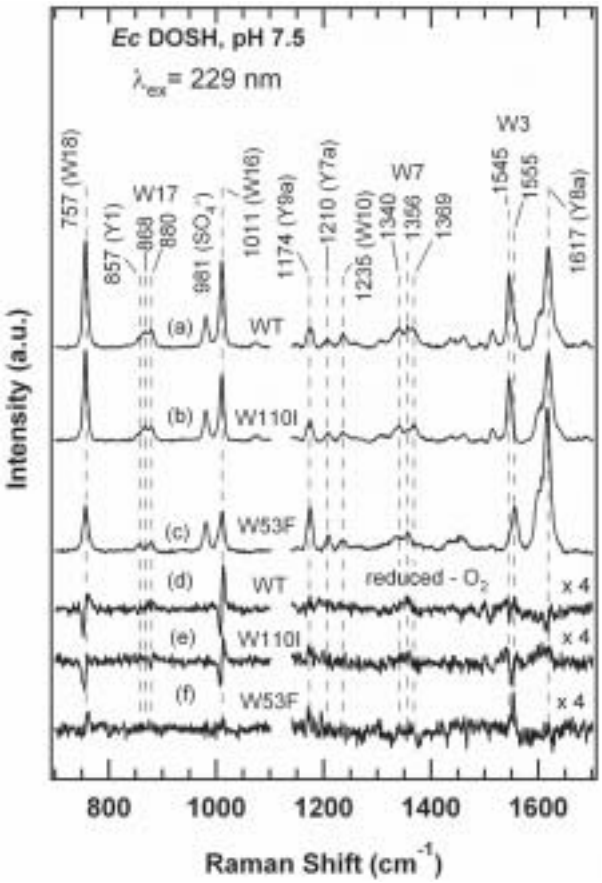


図 3. The 229-nm excited UVRR spectra of WT and Trp mutants of *Ec*DOSH. Shown are the raw spectra for the O_2-bound form of WT (a), W110I (b), and W53F (c) and the reduced-O_2 difference spectra for WT (d), W110I (e), and W53F (f) mutants.

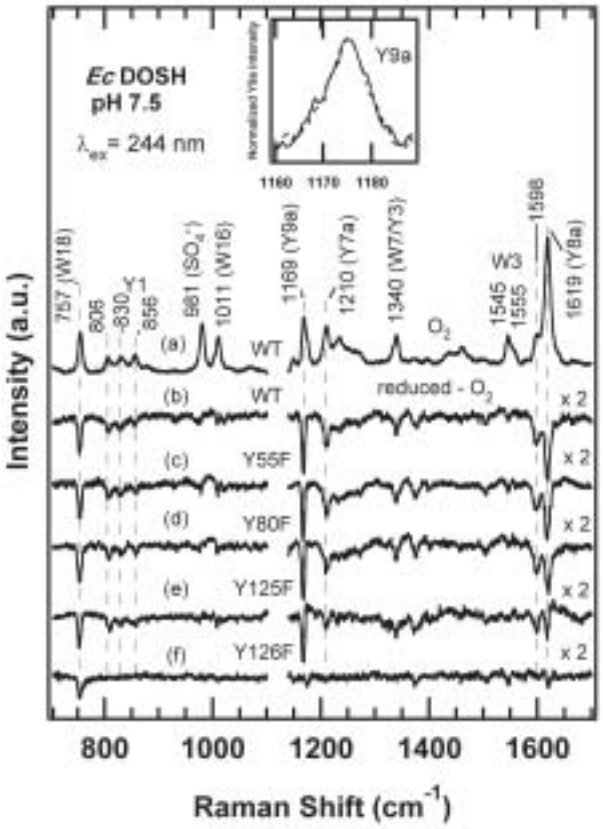


図 4. The 244-nm excited UVRR spectra of WT and Tyr mutants of *Ec*DOSH. Shown are the raw spectrum of O_2-bound WT (a), and the reduced-O_2 difference spectra for WT (b), Y55F (c), Y80F (d), Y125F (e), and Y126F (f). The inset shows the enlarged raw spectra of the Y9a mode in the intensity normalized spectra. The spectra of reduced (solid line) and O_2-bound forms (dotted line) of Y126F mutant are overlaid.

それらの (リガンドフリー)—(O_2 結合形) の差スペクトル (d-f) を示す. W110 I と W53F のスペクトルはそれぞれ Trp53 と Trp110 のスペクトルである. W17 バンドは Trp のインドール環の水素結合を反映するが[11], WT と W110I は 868 と 880 cm^{-1} に 2 本のバンドを与えるのに, W53F は 1 本しか与えない. 868 cm^{-1} のバンドは強く水素結合した Trp に由来し, 880 cm^{-1} は水素結合してない Trp から生じる事が経験的にわかっている. この結果は, Trp53 は水素結合したものとしてないものの 2 種があるが, Trp110 は水素結合してないもの 1 種である事を示す.

W7 バンドは Fermi doublet と呼ばれ, 普通の蛋白では～1360/～1340 cm^{-1} に 2 本のバンドが観測される. しかし WT 形は余分に 1369 cm^{-1} にもバンドを与えた. 変異体のスペクトルから, Trp 53 が 1369 cm^{-1} に異常なバンドを与えるが, Trp110 は 1339 と 1357 cm^{-1} に通常のダブレットを与えた. そのような高い振動数に W 7 バンドを与える蛋白についてこれまでの報告を調べて

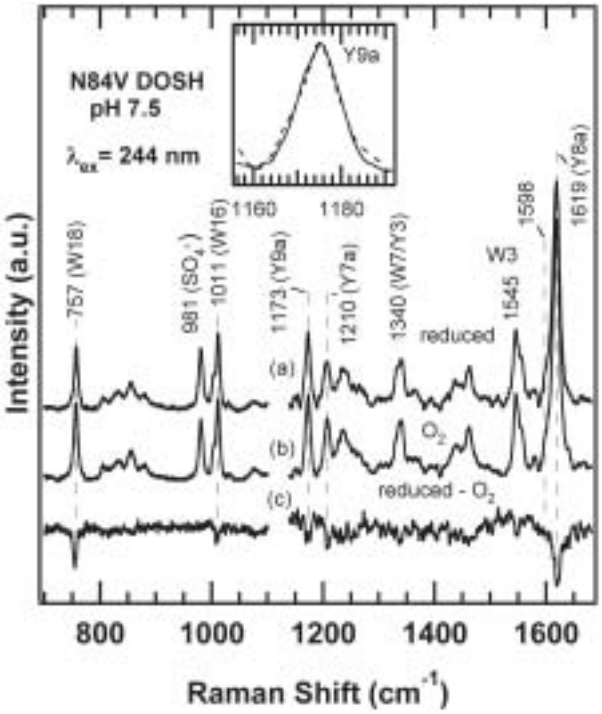


図 5. The 244-nm excited UVRR spectra of N84V mutant of *Ec*DOSH. Shown are the raw spectra of the reduced (a) and O_2-bound (b) forms of N84V mutant and the reduced $-O_2$ difference spectrum (c) of N84V mutant. The inset shows the enlarged raw spectra of the Y9a mode in the intensity normalized spectra. The reduced (solid line) and O_2-bound forms (broken line) of N84V mutant are overlaid.

みると, バクテリオロドプシンただ一つに見つかり, それが Trp182 に由来して, その Trp182 が非常に疎水環境に置かれている為に, そのような高い振動数 (1370, 1357, 1339 cm^{-1}) にこのピークを与えたと説明されている[12]. したがって, *Ec*DOS の Trp53 は非常に hydrophobic な環境に置かれているものがあると考えられる. 図 1 の構造を見ると, Trp53 はヘムの 2-ビニル基の近くにあり, ビニル基の構造変化が起ると, Trp53 の環境が変わると思われる. 実際可視光励起の共鳴ラマンスペクトルで 2-ビニル基の変角振動が～410 cm^{-1} に見られるが, そのバンド形は O_2 の脱着により変化し, その変化は W53F 変異で影響を受けた. また, Trp53 は検出ドメイン表面にある Glu59-Lys104 の塩橋の近くにあり, その塩橋が一般のシグナル伝達蛋白に重要な役割を果たしていると云われている.

励起波長を少し長波長シフトして 244 nm にすると Tyr のバンドが強くなる. 図 4 に O_2 結合形 WT の生スペクトル (a) と WT 並びに Tyr 変異体の (リガンドフリー)—(O_2 結合形) の差スペクトルを示す. スペクトル (b) では, 負ピークが 1169, 1210, 1545, 1598 cm^{-1} に現れ, それらは Y9a, Y7a, W3, Y8b に帰属される. すなわち Tyr のラマンバンドの強度は O_2 結合により強くな

表 1. Comparison of the PDE activities for WT and Mutant *Ec* DOS

Mutation	Activity*			
	Fe(III)	Fe(II)	Fe(II)-O_2	Fe(II)-CO
WT	4.9	4.3	19.2	18.5
W53F	3.7	4.5	6.8	6.6
N84V	10.1	6.7	6.2	9.9
Y126F	2.7	3.6	ND#	9.6

* In terms of nmol phosphate/nmol DOS/min. The activities were calculated from the average slope of the linear region of the turnover vs. time curves. Each curve included at least three points and gave an $R^2 > 0.90$.
# Not determined, because Y126F mutant was unstable under the reaction conditions.

る. どの Tyr が強度変化を示したかを明らかにする為に 4 個の Tyr (#55, #110, #125, #126) を順次置換して, 同種の測定をした. その結果をスペクトル (c)-(f) に示す. Y55F(c), Y80F(d), Y125F(e) は WT(b) とよく似たパターンを示すが, Y126F(f) はそれらと違って Y9a や Y7a の負ピークを与えない. 此の事は, スペクトル (b)〜(e) で強い負ピークを与えていたものは I_β ストランドに含まれる Tyr126 である事を意味する.

3.3. 情報伝達経路

O_2 の結合により Tyr126 が強い水素結合を作る結果ラマン散乱の強度増を起こしたと思われるが, その水素結合相手を同定する為に, 可能性のある残基を変異させた. 図 5 に, F ヘリックスのアスパラギン 84(Asn84) をバリン (Val) に置換した DOSH の 244 nm 励起のリガンドフリー形 (a) と O_2 結合形の生ラマンスペクトル (b) とその差スペクトル (c＝a－b) を示す. 図 4 に見られた Y9a と Y7a の強い負ピークは見られなくなっている. つまり Asn84 が無ければ, O_2 結合による Tyr126 の強い水素結合はできない事を意味している. 図 1(B) に示した X 線結晶解析の結果を見ると, Asn84 は片側でヘム側鎖プロピオン酸基のカルボキシルと水素結合し, もう一方で Tyr126 の水酸基と水素結合している. 従って, Asn 84 が無ければ, Tyr126 の水素結合は存在しない事になる. ヘムに O_2 が結合するとヘム側鎖のプロピオン酸基の配向が変り, Asn84 との水素結合を形成する. 同時に Asn84 はTyr126 と水素結合を作り, ヘム鉄に O_2 の結合した事を知って, 蛋白の他の構造変化を誘起していく, という蛋白内の情報伝達の道筋が構造化学的に明らかになった.

3.4. 変異体の酵素活性

このように, *Ec*DOSH の紫外共鳴ラマンの実験から, Trp53, Asn84, Tyr126 が酸素脱着により大きな環境変化を受ける事が明らかになったが, それらのヘム近傍の構造変化が C 末端での酵素活性に本当に関係しているかどうかを調べるために, 全長の W53F, N84V, Y126F 変異体蛋白を作り, 嫌気条件下で c-di-GMP に対する PDE 活性を調べた. その結果[2]を表 1 に示す. Fe(II) の状態に O_2 や CO が結合すると活性は数倍高くなる. しかし, W53V, N84V, Y126F 変異体では O_2 や CO の結合により PDE 活性はほとんど変わらない. そしてそれら変異体の Fe(II) および Fe(III) 状態の活性は WT のそれとあまり変わらないことは, C 末端側の触媒部は, 検出部の指令とは無関係にその程度の活性を常に持っている事を意味している.

3.5. 構造変化のダイナミクス

ところで, 図 1 に示した構造はヘムに O_2 の結合したもので, それではヘムに結合した O_2 と Arg97 が水素結合している. しかしリガンドフリーの状態では, Arg97 は蛋白の外側に向いていて, Met95 の S 原子が鉄に結合している[7]. 従ってリガンド結合は蛋白に大きな構造変化をもたらす事になるが, そのダイナミクスを調べるために, リガンド結合状態からリガンドフリー状態に移っていく過程を時間分解ラマン分光法で追跡した. Fe-CO 結合は, レーザー光照射でフェムト秒オーダーで切断される事がわかっているので, リガンドとして CO を用い, Fe-CO 結合をレーザー光で切断した時を時刻ゼロとして, その t 秒後のスペクトルを測定して, 刻刻と変わっていく構造を具体的に語る事を狙う. その変化の様子が, 要となる残基の置換によりどのように変わるかを見るために, 変異体 (Glu93→Ile, Met95→Ala, Arg97→Ile, Arg97→Ala, Arg97→Glu, Phe113→Leu, Phe113→Thr) についても同じ測定をした.

図 6 に実測スペクトルの 1 例として, WT *Ec*DOSH の結果を示す. A は高振動数側, B は低振動数側のスペクトルで, 1 番上 (a) と 1 番下のスペクトル (l) はそれぞれ CO 結合形とリガンドフリーの普通に測定したスペクトルである. 他のスペクトルは, 2 本のレーザー光を用い, 最初に入れる光 (ポンプ光, 532.0 nm) で Fe-CO 結合を光切断し, それより Δt_d 秒後にもう 1 本のレーザー光 (プローブ光, 435.7 nm) を入れてラマンスペクトルを測

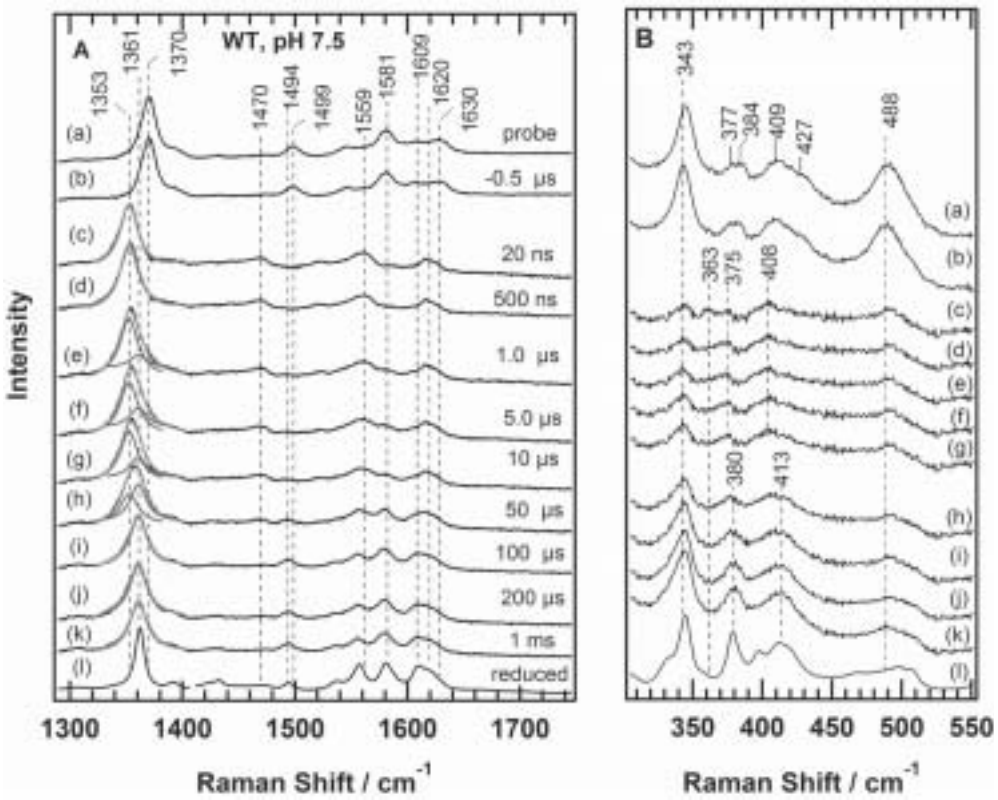


図 6. TR[3] spectra of photodissociated WT *Ec*DOSH in the 1290–1745 cm^{-1} (A) and 300–550 cm^{-1} (B) regions. The delay times (Δt_d) of the probe pulse from the pump pulse are specified at the right side of panel A; in both panels $\Delta t_d = -0.5$ (b), 0.02 (c), 0.5 (d), 1.0 (e), 5.0 (f), 10 (g), 50 (h), 100 (i), 200 (j), and 1000 (k) μs, whereas spectra (a) and (l) denote the stationary spectra for equilibrium CO-bound and reduced forms, respectively. The sample concentration was 200 μM in 50 mM Tris-HCl buffer, pH 7.5. The ν_4 frequency is fitted with the minimum number of Gaussian functions.

表 2. Raman frequencies of porphyrin skeletal and peripheral group modes, coordination states of heme iron, and delay times after photodissociation of CO for WT *Ec*DOSH

WT	ν_4 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\delta(C_\beta C_c C_d)$ (cm^{-1})	$\delta(C_\beta C_a C_b)$ (cm^{-1})	Coordination	Delay time (Δt_d) (μ s)
reduced	1361	1494	1581	380	413	6c-ls (Met95)	
CO	1370	1499	1581	377/384	409/427	6c-ls (CO)	
Transient	1353	1470	1559	363	408	5c-hs	0.02
	1353	1470	1559	375	408	5c-hs	1.0
	1361	1494	1581	380	413	6c-ls (Met95)	100

定したものである. スペクトル (b) は, ポンプ／プローブ法で得たがプローブ光の方がポンプ光より先に来ている. すなわち, 光切断前の状態を反映している. これが (a) と同じである事は, この測定に用いている回転セルのスピードではセルの 1 回転の間に蛋白は光切断前の状態に戻っている事を意味する.

(B) の 488 cm^{-1} のバンドは Fe-CO 伸縮振動に由来する事が CO 同位体置換の実験で確認された. そのバンドは (a) と (b) で観測されるが, 他のスペクトルには見られない. つまり CO は Fe に結合していない. ヘム蛋白の ν_4 と呼ぶラマンバンド[13]は 1 番強いラマンバンドで, リガンドフリーで 1361 cm^{-1}, CO 結合形で 1370 cm^{-1} に観測される. 20 ナノ秒後のスペクトル (c) ではそれが 1353 cm^{-1} に現れ, ヘムが 5 配位高スピン状態にある事を示す. そのバンドの成分スペクトルを同時に示してあるが, 例えば 1.0 μs 後 (e) には 1361 cm^{-1} にもピーク

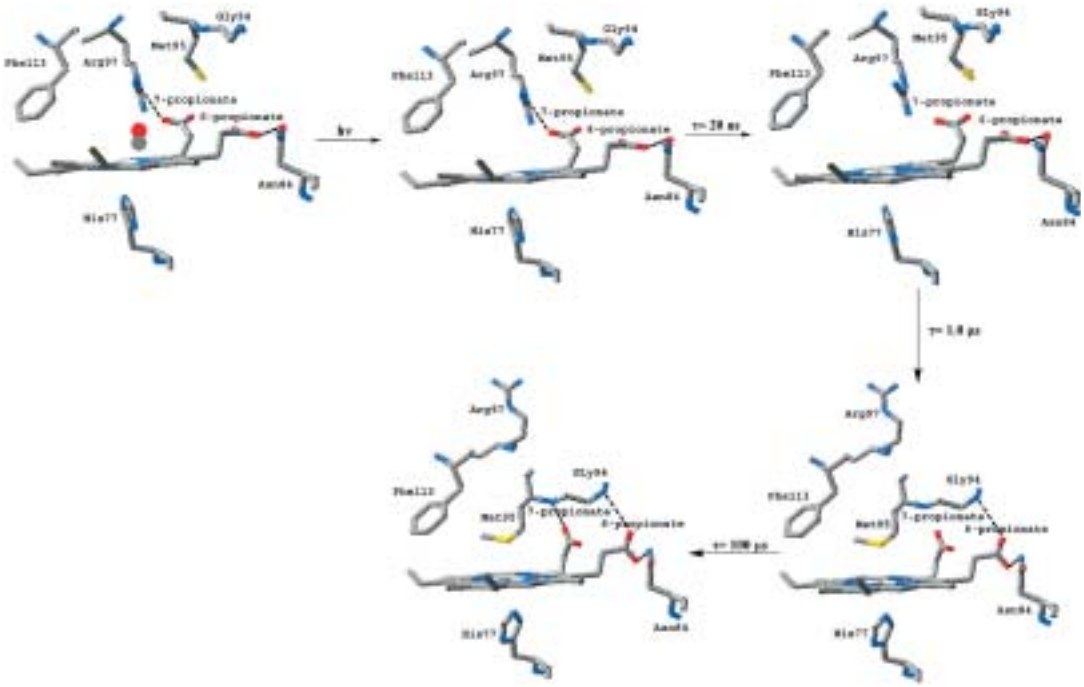


図 7. Proposed scheme for the structural changes in the heme active site of WT *Ec*DOSH following CO dissociation. Hydrogen bonds are represented with black broken lines.

表 3. Raman frequencies of porphyrin skeletal modes, heme iron coordination, and delay times after photodissociation of CO for different variants of *Ec* DOSH

Proteins	ν_1 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	coordination	delay time (μs)
M95A	1353	1470	1561	5c-hs	0.02-1000
	1370	1498	1582	6c-ls (CO)	100-1000
R97I	1351	1471	1559	5c-hs	0.02-1000
	1369	1497	1580	6c-ls (CO)	50-1000
R97E	1355	1472	1557	5c-hs	0.02-1000
	1362	1494	1581	6c-ls (Met95)	0.02-1000
R97A	1353	1471	1559	5c-hs	0.02-10
	1361	1497	1580	6c-ls (Met95)	10-1000
	1370	1497	1580	6c-ls (CO)	50-1000
F113L	1353	1471	1559	5c-hs	0.02-200
	1361	1497	1581	6c-ls (Met95)	10-1000
	1372	1497	1581	6c-ls (CO)	100-1000
F113T	1352	1471	1557	5c-hs	0.02-1000
	1360	1497	1580	6c-ls (Met95)	5.0-1000
	1370	1497	1580	6c-ls (CO)	50-1000

が現れ出し, 100 μs 後には成長してそれ 1 本になっている. そのスペクトルはスペクトル (l) に近く, ν_2 が 1581 cm^{-1}, コアマーカーバンドの ν_3 が 1494 cm^{-1} に現れ, 6 配位低スピンヘムの特色[14]を示している. 低振動数側 (B) においては, 343 cm^{-1}(ν_8), 380 cm^{-1} (プロピオン酸基変角振動 $\delta(C_\beta C_c C_d)$), 413 cm^{-1} (ビニル基変角振動 $\delta(C_\beta C_c C_d)$) のバンドが現れる. それらのバンドは CO 結合形では, それぞれ 343, 377/384, 409/427 cm^{-1} にシフトする. プロピオン酸基変角振動 $\delta(C_\beta C_c C_d)$ は, 光乖離後 0.02 (c), 1.0 (e), 100 μs 後 (i) では, それぞれ～363, ～375, ～380 cm^{-1} にシフトしており, 3.3 の Asn84 との相互作用の項で述べた事と合致する. またビニル基変角振動も 0.02 μs (c) で 408 cm^{-1}, 100 μs で ～413 cm^{-1} と変化し, Trp 53 の環境変化とつじつまが

合う. それら振動数を表 2 にまとめ, その意味するところをモデル的に図 7 に示す. すなわち, CO が光乖離すると Met95 が 1 μs 秒後から配位し始め, 100 μs 秒後にはその構造変化は終了している事を意味する. ミリ秒の時間帯になると, 再び CO がヘムポケットに入ってきて元の Fe-CO 結合体を作る.

色々な変異体で同種の実験をした結果を表 3 にまとめる. Met95 を非配位性残基の Ala に置換すると, 光乖離した CO が 100 μs 秒後には戻って再結合する事がわかった. Arg97 のカルボン酸側鎖を短くしてグルタミン酸にすると, Met95 の戻りが非常に早くて 20 ns 後には Met95 配位体になっているが, その側鎖を嵩高いイソブチル基にすると Met95 は配位できず, 光乖離した CO が 10 μs 後に結合する. 嵩の小さいメチルに置換した R97 A では, Met95 の配位したものが 5 μs 後からできると同時に CO の結合したものも 50 μs 後からで並行的に進行する. このように要となるアミノ酸残基を一つ置換するだけで蛋白全体のダイナミクスは大きく変わるものである事がこの研究から明らかになった.

CO 結合形と NO 結合形に対しては, 水素結合型と非水素結合型の両方が共存している事がわかった[5]. 前者に対しては Arg97 がヘムリガンドと水素結合していた. また Arg97 と Phe113 がヘム結合リガンドと重要な相互作用をしている事がスペクトルで示され[6], Phe113 の変異は PDE 活性に影響を与えた. CO 結合形から CO を光解離させるとヘムプロピオン酸基側鎖の構造変化が観測され, Met95 が光解離後過度的に CO の代りに配位する様相が, Arg97 と Phe113 の変異によりかなり変えられた[6]. この事は, Arg97 の静電相互作用と Phe113 の立体障害が, Met95 と CO の競争的配位を制御している事を示唆する. これらを基に, ヘム側鎖プロピオン酸基と, それに繋がる水素結合が情報伝達に重要な役割を果たしている事が本研究から推察された.

感謝　本研究を実施するに当り, ラマンスペクトルの測定に関しては, 現サウジアラビアのキング・カーライド大学の Dr. S. F. El-Mashtoly, 時間分解ラマン測定に関しては兵庫県立大学の中島聡博士, 試料の準備に関して, 東北大学多元科学研究所の清水透教授, 高橋泰人博士, 田中敦成博士のお世話になった. これらの人達に感謝する.

文　　献

1) A. J. Schmidt, D. A. Ryjenkov, and M. Gomelsky, *J. Bacteriol*, **187**, (2005) 4774–4781.
2) H. Takahashi, and T. Shimizu, *Chem. Lett*., **35**, (2006) 970–971.
3) V. M. Delgado-Nixon, G. Gonzalez, and M. A. Gilles-Gonzalez, *Biochemistry*, **39**, (2000) 2685–2691.
4) Y. Sasakura, S. Hirata, S. Sugiyama, S. Suzuki, S. Taguchi, M. Watanabe, T. Matsui, I. Sagami, and T. Shimizu, *J. Biol. Chem*., **277**, (2002) 23821–23827.
5) S. F. El-Mashtoly, H. Takahashi, T. Shimizu, and T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007) 3557–3563.
6) S. F. El-Mashtoly, S. Nakashima, A. Tanaka, T. Shimizu, and T. Kitagawa, *J. Biol. Chem*., **283**, (2008) 19000–19010.
7) H. J. Park, C. Suquet, J. D. Satterlee, and C. Kang, *Biochemistry* **43**, (2004) 2738–2746.
8) A. Tanaka, H. Takahashi, and T. Shimizu, *J. Biol. Chem*., **282**, (2007) 21301–21307.
9) M. Aki, T. Ogura, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, T. Kitagawa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000) 10765–10774.
10) I. Harada, and H. Takeuchi, In *Spectroscopy of Biological Systems*; R. J. H. Clark, & R. E. Hester, Eds.; *Advances in Spectroscopy 13*, John Wiley & Sons, U. K. Chichester, (1986) pp. 113–175.
11) H. Takeuchi, Biopolymers, **72**, (2003) 305–317.
12) S. Hashimoto, K. Obata, H. Takeuchi, R. Needleman, and J. K. Lanyi, Biochemistry, **36**, (1997) 11583–11590.
13) T. Kitagawa, M. Abe, and H. Ogosi, J. Chem. Phys., **69**, (1978) 4516–4526.
14) T. Kitagawa, Y. Kyogoku, T. Iizuka, and M. Ikeda-Saito, J. Am. Chem. Soc., **98**, (1976) 5169–5173.

磁性体混晶系の磁化容易軸境界とモルフォトピック相境界における超磁歪特性とソフト磁性

—Fe 基希土類 C15 型ラーベス相合金—

松　井　正　顯*

Super Magnetostriction Characteristics and Soft Magnetic Properties on Magnetic Easy Axis Boundary and Morphotropic Phase Boundary for Magnetic Materials

—Fe-based Rare Earth C15 Type Laves Phase Alloys—

Masaaki MATSUI

Polycrystalline magnetic susceptibility and magnetostriction around a magnetic easy axis boundary (MEAB) and a morphotropic phase boundary (MPB) were discussed considering the 6th order energy of magnetization in the phenomenological Landau free energy. The boundaries are coincide with each other when $K_1 = 0$ and $K_2 = 0$. It is found that the transverse susceptibility or magnetostriction, λ_{111}, takes an maximum on MEAB as well as on MPB. The alternating current permeability and the magnetostriction for polycrystalline $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ and $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys were measured. It was observed that the polycrystalline mganetostriction or the permeability reached a maximum value at a temperature of MEAB. The magnetic phase diagram including MEAB in the $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ system was experimentally determined. It was concluded that the most important necessary condition for the appearance of super magnetostriction around MEAB or MPB was $|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$. And the necessary condition for a soft magnetization process around MEAB or MPB was revealed to be $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$.

1. は　じ　め　に

巨大な磁歪 (本研究では 0.05%程度以上の歪みを巨大磁歪と呼ぶ) が Fe 系希土類合金で発見されて以来[1)~19)], 巨大磁歪の研究が盛んに行われ, 種々の巨大磁歪材料が報告されている[20)~24)]. 一般に, 巨大磁歪を発現するには 15〜20 kOe 程度の強い磁場を必要とするのに対して, 実用上は 1 kOe 程度の低い磁場で大きな磁歪が得られること, いわゆる超磁歪が求められる. 従来の代表的な超磁歪材料は Fe 系希土類ラーベス相合金のターフェノール D である. しかし, ターフェノール D の希土類元素がレアメタルであり, 高価なために応用範囲が限定されるという欠点がある. そこで, 安価な材料として, 最近では Fe(Ga,Al) 合金が新規超磁歪材料として注目されている[25)~27)]. しかし, Fe(Ga,Al) 合金は磁歪量がターフェノール D の約 30%程度で, 小さいことが実用上の問題となっている. 従って, 安価で大きな磁歪量を持つ新規超磁歪材料が求められている. さらに, 高温でも使用できる超磁歪材料も必要とされている. このような超磁歪材料の応用分野は非常に広く, 現在は超音波発振機, 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, 溶接機などに利用されているが, さらなる高性能超磁歪材料の開発によって, 電気・電子工学, 自動車工学, ロボット工学, ロケット工学など広範な分野の発展が期待できる.

一方, 巨大磁歪の超磁歪化に関係する理論として, モルフォトロピック相境界 (MPB) 理論が石橋らを中心に展開されてきた[28)~36)]. 彼らは, 強誘電体の混晶系において, MPB で誘電率が発散することを理論的に立証した. また, ターフェノール D の超磁歪も MPB 理論で説明できると報告している[33)]. しかし, ターフェノール D などの磁性材料の超磁歪が MPB 理論で具体的にどのように説明できるかは, 解明されていない. 本研究に関連して,

2009 年 2 月 26 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

前報告[37]で, モルフォトロピック相境界 (MPB) における多結晶の磁化率と磁歪の計算で, 磁気モーメントに対する横磁化率の発散と同時に λ_{111} の極大が起こることを示した. また, 前報告では, Fe 系希土類ラーベス相 (C15 型) 合金を作製し, 透磁率と磁歪測定を行って室温の超磁歪特性を調べた. また, 残留磁化の温度変化において, 磁化容易軸が変化する温度で残留磁化の温度勾配が変化し, そこを MPB と判定した.

Fig. 1 に Fe 系希土類 C15 型ラーベス相合金の超磁歪材料であるターフェノール D 近傍の組成を中心として $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 系磁気状態図[3]を示す. この図は前報告でも引用したが, ここで再び引用して説明する. $TbFe_2$ の結晶磁気異方性定数は $K_1 < 0$ (磁化容易軸は [111] で Trigonal 相), $DyFe_2$ は $K_1 > 0$ (容易軸は [100] で Tetragonal 相) であり, その磁化容易軸境界 (Magnetic Easy Axis Boundary, MEAB) が本研究の対象である. 前報告ではその境界を MPB としたが, 本研究で再び詳細な検討を加えることとした. そして, 詳細な理論展開と実験により, 磁性体の MEAB における磁化率, 磁歪の挙動を調べ MPB との違いを明らかにする. また, Fe 系希土類ラーベス相合金で, MEAB と MPB の関係を検討し, 大きな超磁歪特性を得るための条件ならびに磁化過程のソフト化条件も本研究で明らかにする.

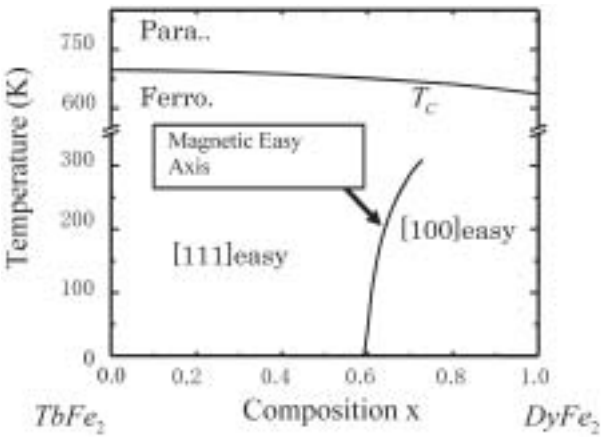


Fig. 1. Magnetic phase diagram for $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ alloys[3]. MEAB shown in figure is a boundary between [100] and [111] easy axis regions.

2. 磁性体のモルフォトロピック相境界と磁化容易軸境界

Landau の自由エネルギー f を磁化 m_i の 6 次の項も含めて表すと[37],

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

となる. ここで, (1) 式はエントロピー項を含まないので, 厳密に言えば f はエンタルピーであるが, 本稿では絶対 0 度の式として, 自由エネルギーと呼ぶことにする.

さて, 平衡歪みに対して, m_i を磁化として,

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

が得られる. ただし,

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \beta_1' - \frac{2}{D}[C_{11}(Q_{11}^2+2Q_{12}^2)+C_{12}(Q_{11}^2-4Q_{11}Q_{12})] \\ \beta_2 &= \beta_2' - \frac{2}{D}[C_{11}(2Q_{11}Q_{12}+Q_{12}^2)-C_{12}(Q_{11}^2+2Q_{12}^2)] \\ &\quad - \frac{Q_{44}^2}{C_{44}} \\ D &= (C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12}) \end{aligned} \tag{3}$$

である.

ここで, (2) 式の磁気モーメントを方向余弦 ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) で表し, $\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2 = 1$ を使って,

$$\begin{aligned} f = f_0 &+ \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 \\ &+ \frac{1}{2}\{(\beta_2-\beta_1)-(\gamma_1-\gamma_2)m^2\} \\ &(\alpha_1^2\alpha_2^2+\alpha_2^2\alpha_3^2+\alpha_3^2\alpha_1^2)m^4 + \frac{1}{2}(\gamma_1-3\gamma_2+\gamma_3)\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2m^6 \end{aligned} \tag{4}$$

と整理できる. (4) 式では, (1) 式の $\alpha = a(T-T_C)$ (a は定数) と方向余弦の α_i を異なる意味で使用していることに注意してほしい. (4) 式で,

$$\frac{1}{2}(\beta_2-\beta_1)-\frac{1}{2}(\gamma_1-\gamma_2)m^2 = 0 \tag{5}$$

$$\frac{1}{2}(\gamma_1-3\gamma_2+\gamma_3) = 0 \tag{6}$$

であれば, 自由エネルギー f は磁気モーメントの方向の如何に関わらず一定となるので, (5), (6) 式が成立するとき, モルフォトロピック相境界 (以下では MPB と表記する) の条件を満たすこと[30]がわかる.

一方, 立方晶の結晶磁気異方性エネルギーの一般式は,

$$f = f_a + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2+\alpha_2^2\alpha_3^2+\alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (7)$$

と表される. K_1, K_2 は磁気異方性定数である. ここで, (4) 式と (7) 式を比較して,

$$f_a = f_0 + \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 \quad (8)$$

$$K_1 = \frac{1}{2}(\beta_2-\beta_1)m^4 - \frac{1}{2}(\gamma_1-\gamma_2)m^6 \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{1}{2}(\gamma_1-3\gamma_2+\gamma_3)m^6 \quad (10)$$

の関係であることが分かる. (7) 式は, 本来の結晶磁気異方性と磁歪から生じる磁気異方性も含んだ式であることを強調しておく.

(5), (6) 式でも述べたが, $K_1 = 0$, $K_2 = 0$ のときには,

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 \quad (11)$$

となって, 自由エネルギーが磁気モーメントの方向に依存しなくなることになる. すなわち, $K_1 = 0$, $K_2 = 0$ が磁性体の MPB の条件である. このことは, 石橋らが指摘した MPB の条件,

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = \frac{\gamma_3}{2} \quad (12)$$

と一致する. すなわち, $K_1 = 0$, $K_2 = 0$ から,

$$\beta_2-\beta_1-(\gamma_1-\gamma_2)m^2 = 0 \quad (13)$$

$$\gamma_1-3\gamma_2+\gamma_3 = 0 \quad (14)$$

の 2 式が得られるが, (13) 式が m の如何に関わらず成立すれば,

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2 \quad (15)$$

である. (14) 式と (15) 式から, (12) 式が導かれる.

次に, 磁化容易軸境界 (以下では MEAB と表記する) と MPB の関係を考察する.

まず, (7) 式で容易軸が [100], [110], [111] の自由エネルギーを, f_{100}, f_{110}, f_{111} とすると,

$$\Delta f_{111-100} = f_{111}-f_{100} = \frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2 \quad (16)$$

$$\Delta f_{110-100} = f_{110}-f_{100} = \frac{1}{4}K_1 \quad (17)$$

$$\Delta f_{111-110} = f_{111}-f_{110} = \frac{1}{12}K_1 + \frac{1}{27}K_2 \quad (18)$$

である. 例えば $\Delta f_{111-100} > 0$ であれば [100] が, $\Delta f_{111-100} < 0$ であれば [111] が容易軸である. 容易軸と K_1, K_2 の値の関係を図で表すと Fig. 2 のようになる.

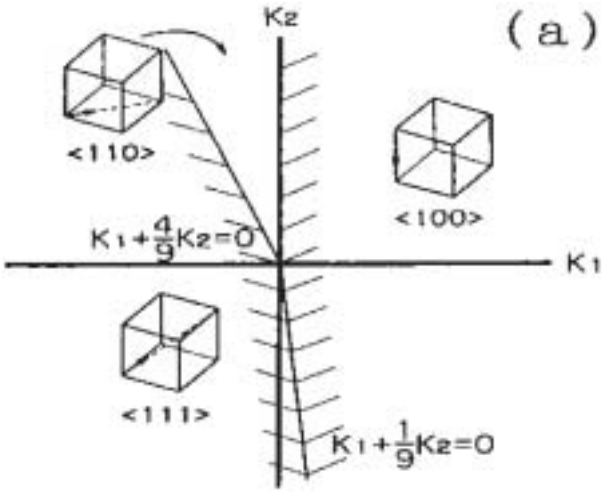


Fig. 2. Diagram of easy axis regions for various cubic magnetocrystalline anisotropy constants, K_1 and K_2.

Fig. 2 の原点 ($K_1 = 0$, $K_2 = 0$) が MPB である. ここで, [100] と [111] の磁化容易軸境界では, Fig. 2 から分かるように, (16) 式で, $\Delta f_{111-100} = 0$ より,

$$\Delta f_{111-100} = \frac{1}{6}K_1 + \frac{1}{54}K_2 = \frac{1}{6}(\beta_2-\beta_1) + \frac{1}{54}(-8\gamma_1+6\gamma_2+\gamma_3)m^2 = 0 \quad (19)$$

(19) 式も, m の如何に関わらず成立すれば, [100] と [111] の MEAB では,

$$\beta_1-\beta_2 = 0$$
$$8\gamma_1-6\gamma_2-\gamma_3 = 0 \quad (20)$$

である. (20) 式は, 明らかに (12) 式とは異なっており, MPB とは一致しないことがわかる. そして, Fig. 2 からも分かるように, [100] と [111] の MEAB では $K_2 < 0$ であるので, (10), (20) 式より,

$$\gamma_1-\gamma_2 < 0$$
$$2\gamma_1-\gamma_3 > 0 \quad (21)$$

が成立する.

次に, Fig. 2 の [100] と [110] の MEAB では $K_1 = 0$, $K_2 > 0$ であり, (9), (10), (17) 式より,

$$\beta_1-\beta_2 = 0 \quad (22)$$

$$\gamma_1-\gamma_2 = 0$$
$$2\gamma_1-\gamma_3 < 0 \quad (23)$$

である. そして, [110] と [111] の MEAB では, (18) 式で $\Delta f_{111-110} = 0$, $K_2 > 0$ であるので,

$$\beta_1-\beta_2=0$$
$$5\gamma_1+3\gamma_2-4\gamma_3=0 \tag{24}$$
$$\gamma_1-\gamma_2>0$$
$$2\gamma_1-\gamma_3>0 \tag{25}$$

である. しかし, [100], [110], [111] の 3 重点であれば, $K_1=0,\quad K_2=0$ であるので,

$$\beta_1-\beta_2=0$$
$$\gamma_1-\gamma_2=0$$
$$2\gamma_1-\gamma_3=0 \tag{12}$$

のように, (12) 式が得られる.

ここで, Tetragonal で [001] を容易軸とする場合の, 磁化率と磁歪の発散の程度をみる. まず, 磁化に垂直な方向の磁化率は前報告[37]で述べたように,

$$\chi_{11}^T=\chi_{22}^T=\frac{\beta_1}{\alpha(\beta_1-\beta_2)+(\beta_1\gamma_2-\beta_2\gamma_1)m^4} \tag{26}$$

で表される. (12) 式から, MPB では

$$\chi_{11}^T=\chi_{22}^T\to\infty \tag{27}$$

で, χ_{22}^T は発散するが, [001] と [111] の MEAB では, (20) 式から,

$$\chi_{11}^T=\chi_{22}^T=\frac{1}{(\gamma_2-\gamma_1)m^4} \tag{28}$$

となり, 発散ではなく極大となる.

Trigonal の横方向の磁化率は,

$$\chi_{11}^R=\chi_{22}^R=\frac{\beta_1+2\beta_2}{-2\alpha(\beta_1-\beta_2)+\{2\beta_1(\gamma_1-6\gamma_2-2\gamma_3)+2\beta_2(5\gamma_1+6\gamma_2-\gamma_3)\}m^4} \tag{29}$$

であり, (12) 式の MPB では発散するが, [001] と [111] の MEAB では,

$$\chi_{11}^R=\chi_{22}^R=\frac{1}{2(2\gamma_1-\gamma_3)m^4} \tag{30}$$

の極大値をとるに過ぎない. このように, 自由エネルギーの 6 次項の寄与によって, MEAB における多結晶磁化率や多結晶磁歪の極大の大きさは, MPB におけるよりも減ぜられることになる.

次に, [001]容易軸領域では, $K_1>0$ であるが, 温度上昇に伴って K_1 は小さくなって, [001] と [111] の MEAB に到達する. そのときは, まだ $K_1>0$ である. さらに高温になると,

$$K_1=0 \tag{31}$$

となる. その温度で, どんなことが起きるかを以下に検討する. (9) 式から,

$$K_1=\frac{m^4}{2}\{(\beta_2-\beta_1)-(\gamma_1-\gamma_2)m^2\}=0 \tag{32}$$

であり, m の如何に関わらず成立するので,

$$\beta_1-\beta_2=0$$
$$\gamma_1-\gamma_2=0 \tag{33}$$

である. このときは, すでに Trigonal 相領域の中である. そして, $K_1=0$ における Trigonal の磁化率 χ_{11}^R, χ_{22}^R, は, (28) 式と同じ形になる. すなわち, [001] 領域から [111] 領域に向かって磁化率を測定すると, まず, MEAB で磁化率が極大になり, その後, $K_1=0$ で再び同じ高さの極大となることを示している. しかし, 多結晶の磁化率測定では, 磁化に平行方向と垂直方向の磁化率が平均化されてしまい, MEAB と $K_1=0$ が近いために, 分離された二つの極大を観測することはかなり難しいと考えられる.

次に, 磁歪について考察する.

まず, Tetragonal の横弾性率は, 前報告[37]で示したように,

$$C_{12}^T=C_{12}-\frac{2Q_{12}^2}{\beta_1'+2\gamma_2m^2}$$
$$C_{13}^T=C_{23}^T=C_{12}-\frac{2Q_{11}Q_{12}^2}{\beta_1'+2\gamma_2m^2}$$
$$C_{44}^T=C_{55}^T=C_{44}+\frac{Q_{44}^2}{\beta_1-\beta_2-\dfrac{Q_{44}^2}{C_{44}}+(\gamma_1-\gamma_2)m^2}$$
$$C_{66}^T=C_{44} \tag{34}$$

ここで, 全結晶粒の平均をとって, 多結晶の弾性率は,

$$\bar{C}_{44}=\frac{2C_{44}^T}{3}+\frac{C_{66}^T}{3}=C_{44}+\frac{2Q_{44}^2}{3\left\{(\beta_2-\beta_1)-\dfrac{Q_{44}^2}{C_{44}}+(\gamma_1-\gamma_2)m^2\right\}} \tag{35}$$

で表される. 立方晶の磁歪定数は, 平均の弾性率と平均の磁気弾性定数を使って,

$$\lambda_{100}=\frac{2(\bar{Q}_{12}-\bar{Q}_{11})m^2}{3(\bar{C}_{11}-\bar{C}_{12})} \tag{36}$$

$$\lambda_{111}=-\frac{\bar{Q}_{44}}{3\bar{C}_{44}}m^2 \tag{37}$$

と書かれるので, MPB では (12) 式から, $C_{44}^T=0$ となり, MPB で λ_{111} が極大となる. なお, C_{ij} と C_{ij}^T はそれぞれ, 立方晶と正方晶の弾性スティッフネス係数である. また, $\bar{C}_{ij}$, $\bar{Q}_{ij}$ は, それぞれ, 正方晶値を平均した弾性スティッフネス定数と磁気弾性係数である. ここで, 一方, [100] と [111] の MEAB では, (20) 式が成立すれば,

$$C_{44}^{T}=C_{55}^{T}=C_{44}+\frac{Q_{44}^{2}}{-\dfrac{Q_{44}^{2}}{C_{44}}+(\gamma_1-\gamma_2)m^{2}} \tag{38}$$

$$C_{66}^{T}=C_{44} \tag{39}$$

$$\bar{C}_{44}=\frac{2C_{44}^{T}}{3}+\frac{C_{66}^{T}}{3}=C_{44}+\frac{2Q_{44}^{2}}{3\left\{-\dfrac{Q_{44}^{2}}{C_{44}}+(\gamma_1-\gamma_2)m^{2}\right\}} \tag{40}$$

である. MEAB で $\bar{C}_{44}$ は極小値をとり, λ_{111} は極大となる. Trigonal でも, 同様な結果が得られる.

以上より, MPB では横方向の磁化率は発散し磁歪 λ_{111} は極大となるが, MEAB では極大となる. 多結晶の磁化率と磁歪は, 全方位の平均となるので MPB では極大となる. それは MEAB の極大より大きい.

3. 試料作製法と測定方法

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 900℃～1000℃ 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 C15 型立方晶の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かった.

Fig. 3 に交流透磁率測定装置の概略図を示す. 励起コイルと検出コイルの巻数はそれぞれ 500 回と 200 回である. コイルボビン, コイル, 熱電対, 導線, 試料ホルダーなどを高温用に設計し, 77 K～500 K の測定が可能である. 励起周波数は表皮効果の影響を避けるために 80 Hz で測定した. 交流実効磁場振幅は約 10 Oe であった. 検出シグナルはロックインアンプで増幅した. 直流外部磁場はソレノイドコイル (最高磁場 0.7 kOe) を使用し, 磁場と平行方向の透磁率を測定した. 試料形状は棒状で, (41) 式で真の透磁率を得た.

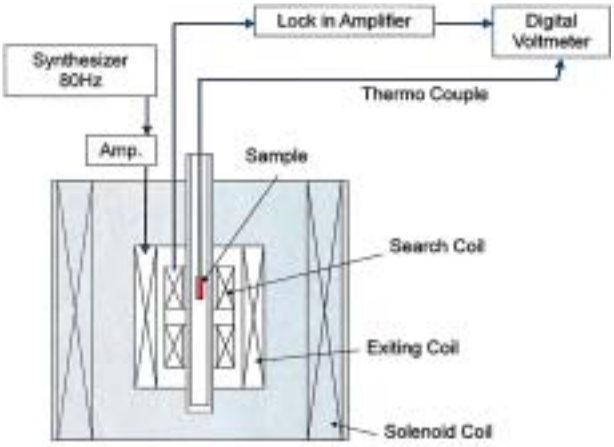


Fig 3. Block diagram of the present alternating current permeability measurement system.

$$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{\mu'}-\frac{N_d}{4\pi} \tag{41}$$

ここで, μ, μ', N_d はそれぞれ, 真の透磁率, 見かけの透磁率, 反磁場係数である. なお, 本研究では, 反磁場係数の評価が十分でないために, 透磁率は相対値で表示した. データは任意単位でプロットしてあるが各試料間の相対的大きさの精度は十分に保たれている.

磁場と垂直方向の透磁率測定と磁歪測定のための小型電磁石を設計製作した. 小型電磁石は水冷式で, ギャップ 3 cm で最大磁場 9 kOe, 同 5 cm で 6 kOe の性能を持つ. 本研究において, 簡単な小型電磁石設計法を確立した.

磁歪測定はストレインゲージ法で行った. 測定磁場範囲は最大 8.5 kOe, 測定温度範囲は 77 K～500 K であった. 磁化測定は市販の VSM で行った.

4. $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系合金の磁化容易軸境界付近の超磁歪

Fig. 1 に示す Atzmony ら[3]によって報告された $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 擬 2 元系の磁気状態図の磁化容易軸はメスバウアー効果のスペクトル解析で決定されており, 無磁場中の容易軸であることに注意が必要である. そして, 実線で示されている境界は [100]-[111] の MEAB である. 一方, Clark らの磁気異方性のデータ[3)7)]から, $y=0$ と $y=1.0$ で, それぞれ, R.T.では $K_1=-0.76\times10^8$ erg/cm^3 と $K_1=0.21\times10^8$erg/cm^3 あるので, $K_1=0$ となる組成は単純平均で $y=0.78$ である. また, $y=0$ に対して, Williams and Koon[8]は, $K_1=-0.58\times10^8$erg/cm^3 のデータを使用すれば, $K_1=0$ となる組成は $y=0.71$ である. それに対して, Fig. 1 の MEAB は 300 K では $y=0.80$ となっており, $K_1=0$ の単純計算組成と MEAB は異なっている. その理由は, Fig. 2 で分かるように K_2 の効果であろう. K_2 は方向余弦の 6 次の項の係数であるので, この系では自由エネルギーの 6 次項を考慮しなければならないことを示している.

本研究で作製した試料は $y=0.5\sim0.8$ である. Fig. 4 に粉末 X 線回折の結果を示す. 各試料とも C15 型ラーベス相単相であるが, 一部試料に酸化物のピークが観測された. しかし, この酸化物ピークはバルク試料を測定したときに表面研磨によって取り除かれたので, 軽度に酸化した表面層のものであると結論した. 従ってバルク試料の試料内部はラーベス相単相である. X 線回折で得られたラーベス相の格子定数の組成変化を Fig. 5 に示す. 格子定数は単調に組成変化し, ベガードの法則に従っているので, 作製した擬二元系の混晶試料は均一に固溶していることが分かる. Fig. 6 には m^2 vs. T プロットで得られたキューリー点 T_C の組成変化を示す. このよう

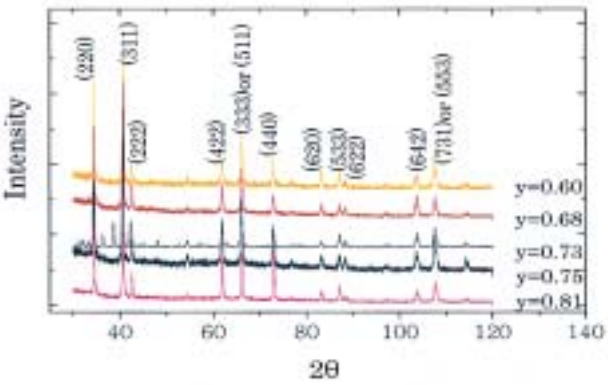


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

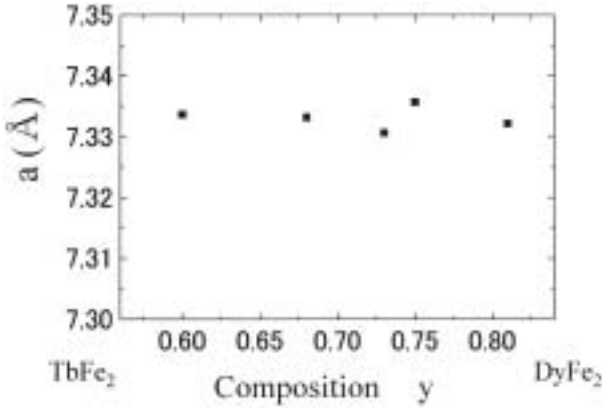


Fig. 5. Lattice constant of C15 type Laves phase for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

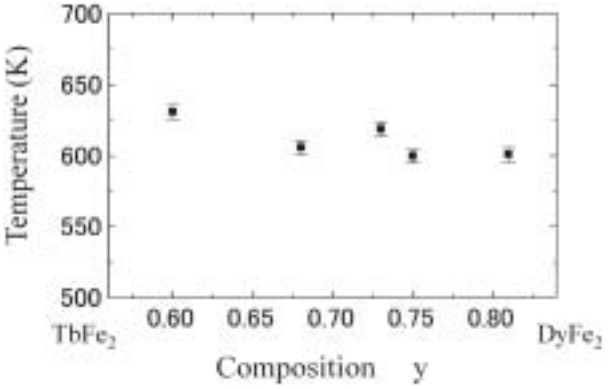


Fig. 6. Curie temperature determined by the m^2 vs. T plot for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

に本研究で作製した試料の組成範囲内では T_C の変化は小さく, 600〜630 K であった.

次に, 外部直流磁場が 0 のときの交流初透磁率の温度変化を Fig. 7 に示す. Fig. 7 に矢印で示す温度で, 初透磁率は極大値を持つ. 多結晶の透磁率は,

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}\chi_{33} + \frac{2}{3}\chi_{11} \qquad (42)$$

$$\bar{\mu} = 1 + 4\pi\bar{\chi} \qquad (43)$$

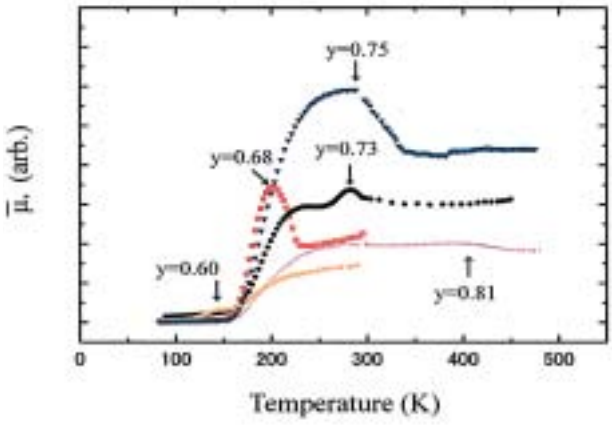


Fig. 7. Initial permeability as a function of temperature for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys. Arrows indicate the MEAB temperatures.

で表されるので, MPB または MEAB で極大となることは前述の通りである. Fig. 2 の極大温度は磁気状態図の MEAB に近い. 前述のように $K_1 = 0$, $K_2 = 0$ のときのみ MPB と MEAB が一致するが, それ以外では一致しないことが明らかになっており, これらの極大は MEAB または MPB のどちらかである. $K_2 \neq 0$ であれば, [100] と [111] の MEAB が, Fig. 2 の $K_1 + \frac{1}{9}K_2 = 0$ 線上に存在する. 本研究で作製した試料を含めてこの系で, $K_2 = 0$ であるという報告はなく, この合金も $K_2 \neq 0$ であると考えられる. 一般のソフト磁性材料でも K_2 は小さいが 0 ではない. 以上の理由から, Fig. 7 の初透磁率の極大温度は MEAB であると結論される. 極大の温度より高温で $K_1 = 0$ となるが, Fig. 2 で分かるように, そのときは [111] 容易軸領域内に入っているので, そこに MEAB が存在することはない.

さて, 次に, 室温の磁歪の磁場依存性を Fig. 8 に示す. このように, $y = 0.68 \sim 0.73$ の試料の立ち上がりが大き

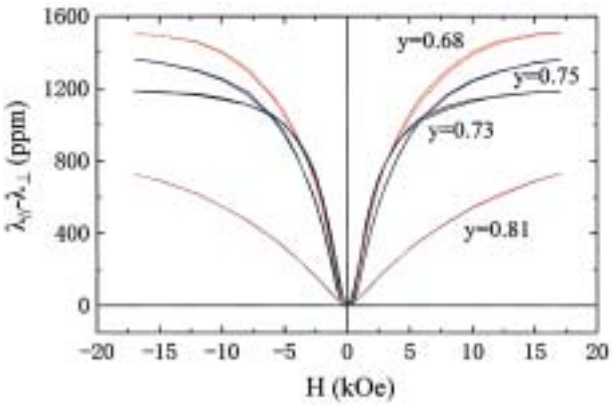


Fig. 8. Magnetostriction at room temperature as a function of the external magnetic field for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

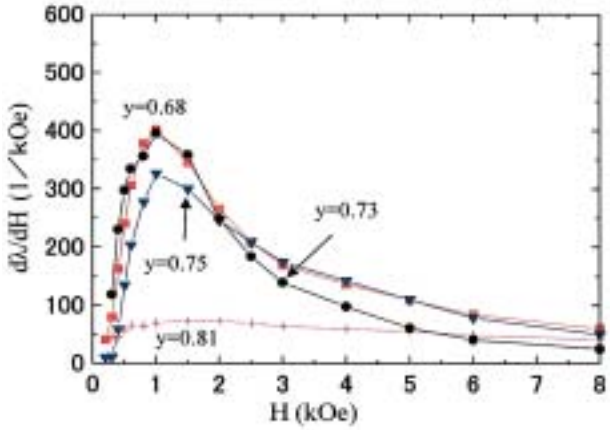


Fig. 9. Derivative of magnetostriction $\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp}$ differentiated with respect to the magnetic field as a function of the external magnetic field for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

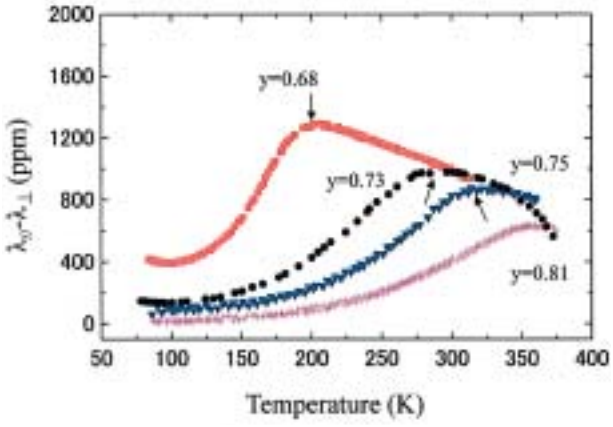


Fig. 10. Magnetostriction at 5 kOe as a function of temperature for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys. Arrows indicate the MEAB temperatures.

く, 3 kOe 程度の磁場で約 800 ppm の磁歪を示す. それを磁場で微分した磁歪感受率を Fig. 9 に示す. 低磁場の磁歪感受性は, やはり $x = 0.68$ と 0.73 で大きく, 超磁歪となっている. ターフェノール D がこれらの組成近傍にあることと一致する. また, Fig. 10 に磁歪の温度依存性を示す. ここで, 多結晶磁歪は,

$$\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp} = \frac{3}{5}\lambda_{100} + \frac{9}{10}\lambda_{111} \qquad (44)$$

と表される. (37), (40) 式で示されるように, λ_{111} が MEAB または MPB で極大となるので, (43) 式の λ も極大となる. この極大は前述のように $\bar{C}_{44}$ の減少によって起こったものであるが, この系の $\bar{C}_{44}$ の異常は Rinaldi ら[38][39]の実験でも報告されている. Fig. 10 の矢印で示す極大温度は, Fig. 7 の透磁率の極大温度と誤差範囲内で一致しており, MEAB である. また, 前報告[37]で述べたように, 残留磁化の温度係数の変化が MEAB で観測されており, 変化する温度が, Fig. 7 と Fig. 10 の極大温度と

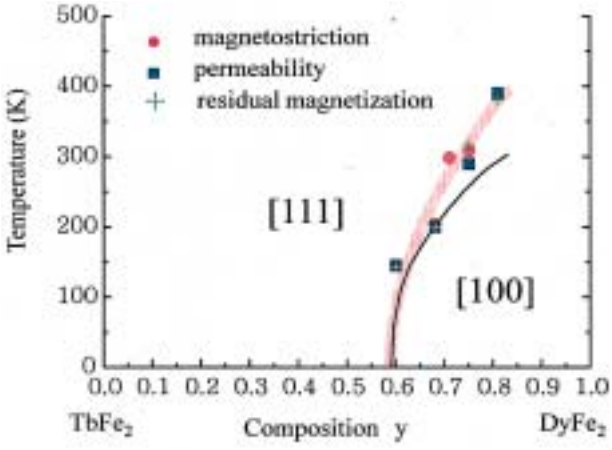


Fig. 11. Magnetic phase diagram for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys[3]. MEAB temperatures observed by magnetostriction, permeability and residual magnetization measurements are plotted in the figure.

ほぼ一致した. そこで, この極大温度を Fig. 1 上に重ねてプロットしてみると Fig. 11 のようになる. 各測定の MEAB はほぼ一致しており, それらの測定点に沿って描かれた太線が本研究で得られた MEAB である. Fig. 11 の太線を Atzmony ら[3]の MEAB (細線) と比較すると, 本研究の結果の方が高温側にシフトしている. MEAB は組成軸に対してほぼ垂直方向に延びているので, 試料組成のわずかな誤差によってもこのような結果となることもあるが, この差違の正確な原因は明らかではない.

以上のように, 透磁率と磁歪の測定から, 両者とも MEAB で極大となることが観測された. そのことを理論的かつ実験的に検証したのは本研究が最初である.

5. $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ 系合金の超磁歪とソフト磁性

Fe 系希土類 C15 型ラーベス相合金の $(Tb, Dy)Fe_2$ 系と $(Tb, Ho)Fe_2$ 系では, [100] と [111] の室温の MEAB が $(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2$ と $(Tb_{0.12}, Ho_{0.88})Fe_2$ に存在する[3]. そこで, その混晶系の MPB あるいは MEAB と近傍の磁性を調べた.

本研究で作製した試料は Fig. 12 の擬 3 元系状態図の $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ で, いずれも, 同図の実線上にある. 試料作製方法は前節の $(Tb, Dy)Fe_2$ 系と同様である. ただし, 均一化焼鈍は 900℃×1 hr で行った. 磁歪, 交流透磁率等の測定法も前節と同じである.

まず, Fig. 13 に X 線回折の結果の例を示す. Fig. 13 の面指数はラーベス相の回折線であり, それ以外の回折線は存在しない. 一部の粉末試料でラーベス相ピーク以外の弱い酸化物のピークが観察されたことがあったが, 前節と同様に軽度に酸化した表面酸化層のピークであった. 従って, 作製した試料はいずれも C15 型ラーベス相

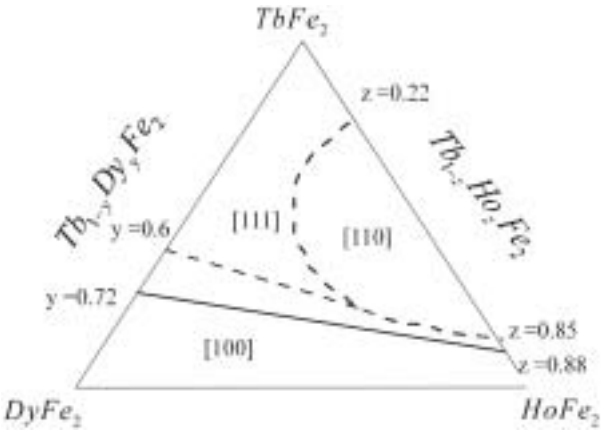


Fig. 12. Phase diagram of pseudo ternary alloys. Dashed lines show the phase boundaries of [111], [100] and [110] easy axis regions at 4.2 K. A full line shows the phase boundary between [111] and [100] regions at room temperature. Present samples prepared along the full line as $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$.

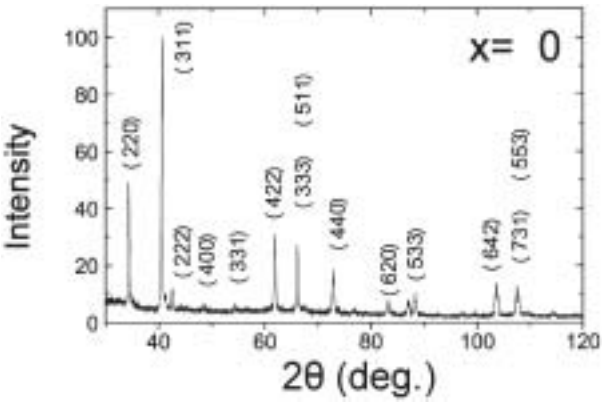


Fig. 13. X-ray diffraction pattern of $x=0$ sample for $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

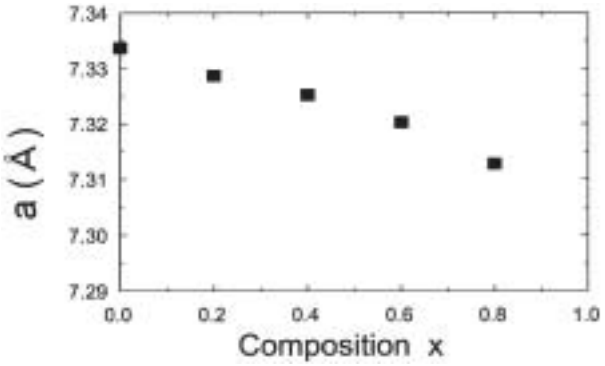


Fig. 14. Lattice constant of C15 type Laves phase for $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

単相であり, 透磁率や磁歪測定は研磨したバルク試料で行ったので, 実験結果に対する表面酸化物の影響は無い.

次に, Fig. 14 にラーベス相の格子定数を示す. 格子定数の組成変化は小さく, 試料は均一に固溶していることが分かる. また, キューリー点は x の増加に従って, 630 K から 600 K まで直線的に変化した. 飽和磁化は, x の増加に対して, 75 emu/g から 55 emu/g まで, ほぼ直線的に変化した. いずれも組成変化は小さく, 試料は均一に固溶されていることがわかった. それらの図はすでに前報告[37]で示した.

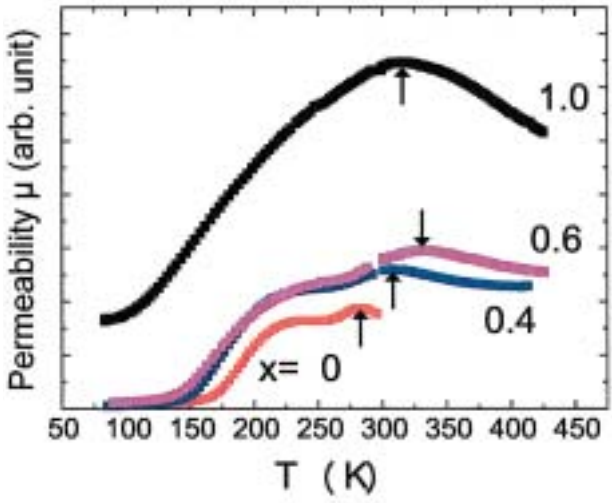


Fig. 15. Initial alternating permeability for alloys, $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$. Arrows in figure indicate the MEAB temperatures.

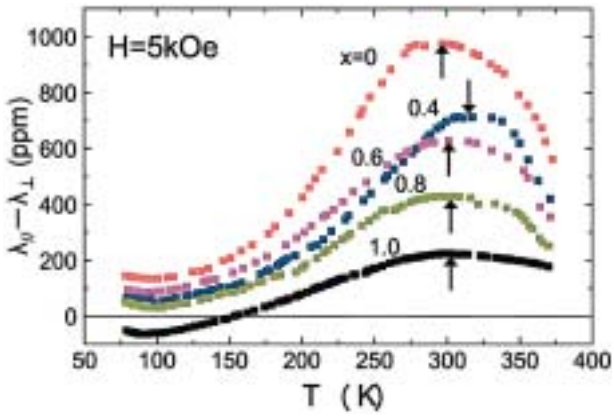


Fig. 16. Magnetostriction at 5 kOe vs. temperature for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys. Arrows in figure indicate the MEAB temperatures.

最初に, 交流初透磁率の温度変化を Fig. 15 に示す. 初透磁率は前節の $(Tb, Dy)Fe_2$ と同様な極大値が矢印の温度に観測された. $x = 0$ の極大温度は MEAB であったことから, $x \geqq 0$ における極大も MEAB であると考えられる. 次に, Fig. 16 に磁歪の温度変化を示すが, ここでも, Fig. 15 と同様に, 矢印の温度で, 磁歪が極大となる. この磁歪の極大温度は, この合金系でも透磁率の極大温度とほぼ一致しており, MEAB による極大であることは

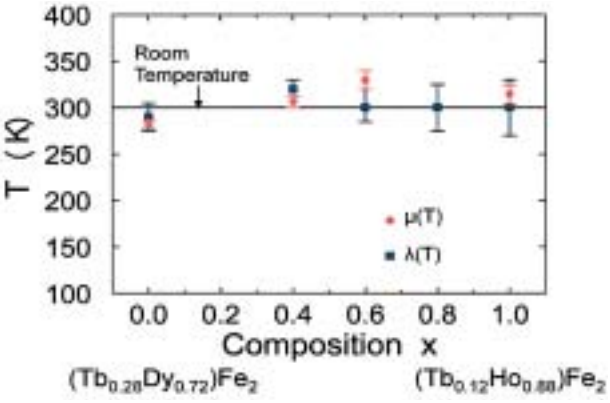


Fig. 17. MEAB temperature observed in the measurements of alternating current initial permeability and magnetostriction at 5 kOe for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys. A horizontal full line in the figure indicates room temperature for comparison with data points.

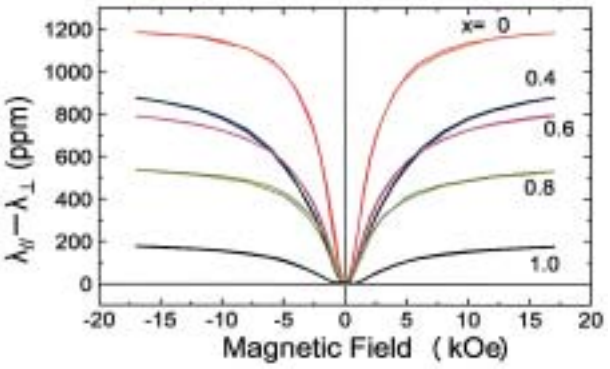


Fig. 18. Magnetostriction at room temperature as a function of the external magnetic field for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

明白である. これらの温度を Fig. 17 にまとめて組成変化として示す. 当初の予想通り, いずれの組成も室温近くに MEAB が存在することが分かった.

そこで, 超磁歪と MEAB と関連を調べるために, 室温における磁歪と透磁率の磁場依存性を測定した. まず, 磁歪の磁場依存性を Fig. 18 に示す. ここで, 明らかになったことは, x が小さい方が低磁場で大きな磁歪を持っていることである. すなわち超磁歪的な傾向, すなわち磁歪感受率は x が大きくなると減ぜられていくのである. 次に, 室温の交流透磁率の磁場依存性を調べたのが Fig. 19 である. 透磁率は低い磁場で最大値を持っており, 磁化曲線の低磁場の立ち上がりが急峻であることを示している. 最大値の大きい方がソフト磁性と言える. 従って, Fig. 19 から, x が大きいほど磁化しやすくなり, ソフト磁性になることが分かる. 前報告で[37], この系の他の組成の試料の透磁率の磁場依存性を示し, 今回の結果と同じ傾向であることを既に述べた. Fig. 18 と Fig. 19 の傾向をまとめると, Fig. 20 の様に示すことができる. Fig. 20

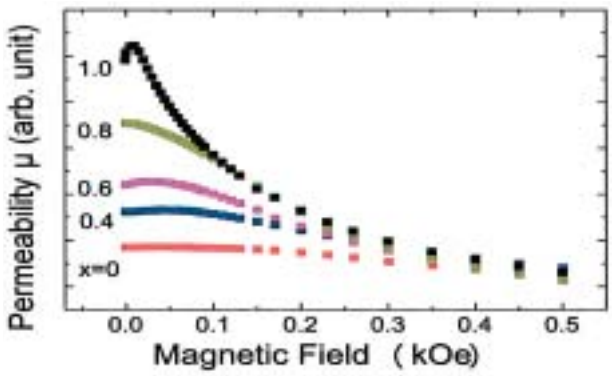


Fig. 19. Permeability at room temperature as a function of the external magnetic field for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

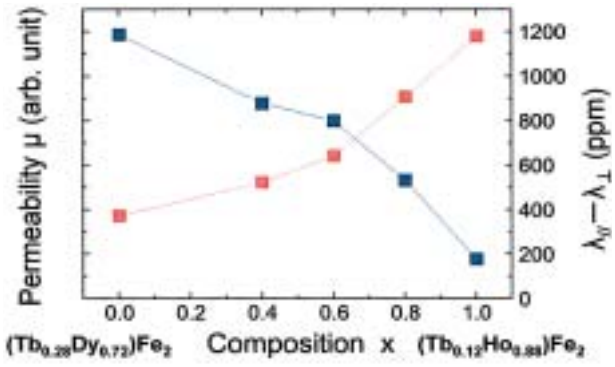


Fig. 20. Maximum permeability and magnetostriction at 5 kOe as a function of composition x for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

には最大透磁率と 5 kOe の磁歪の組成変化が示されており, 磁歪の大きい試料ほど最大透磁率が小さくなっているという特徴が明白である. これに対して, 前節で述べた $(Tb, Dy)Fe_2$ 系では, 磁歪または磁歪感受率の大きい試料は, 同時に透磁率も大きくなっているので, 本節の合金系とは逆である. このような本節の合金系の顕著な特徴は次のように解釈できる.

まず, 多結晶磁化率は,正方晶表示で, (26) 式, (42) 式と前報告の式より,

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3(-2\alpha+2\gamma_1 m^4)} + \frac{2\beta_1}{3(\alpha(\beta_1-\beta_2)+(\beta_1\gamma_2-\beta_2\gamma_1)m^4)} \quad (45)$$

で表される. 強磁性体の磁化率は必ず正であり, (45) 式の第 1 項と第 2 項はともに正である. 従って, MPB または MEAB で必ず極大となる.

それに対して, 多結晶弾性率と多結晶磁歪は, (35) 式, (37) 式, (44) 式から,

$$\bar{C}_{44}=\frac{2C'_{44}}{3}+\frac{C'_{66}}{3}=C_{44}+\frac{2Q_{44}^2}{3\left\{\beta_1-\beta_2-\frac{Q_{44}^2}{C_{44}}+(\gamma_1-\gamma_2)m^2\right\}} \quad (46)$$

$$\bar{\lambda}=\frac{2}{5}\lambda_{100}+\frac{3}{5}\lambda_{111}=\left\{\frac{2(\bar{Q}_{12}-\bar{Q}_{11})}{5(\bar{C}_{11}-\bar{C}_{12})}+\frac{-3\bar{Q}_{44}}{10\bar{C}_{44}}\right\}m^2 \quad (47)$$

と表される. (47) 式第 1 項は MEAB においてほとんど変化しないのに対して, 第 2 項は, $\bar{C}_{44}$ が小さくなるためにその絶対値は大きくなる. もし $\bar{Q}_{ij}$ が負であって, 第 1 項が正であれば, $\bar{\lambda}$ は MEAB で極大となる. しかし, 第 1 項と第 2 項が異符号であれば $\bar{\lambda}$ は大きな極大にはならず, 逆に MEAB で極小となることも考えられる. ちなみに, 磁歪定数は $DyFe_2$[40] が $\lambda_{100}=4\times10^{-6}$, $\lambda_{111}=1260\times10^{-6}$ であり, $HoFe_2$[16] は $\lambda_{100}=-67\times10^{-6}$, $\lambda_{111}=200\times10^{-6}$ である. また, $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ の本研究の $x=0$ に相当する組成で, $\lambda_{100}=100\times10^{-6}$, $\lambda_{111}=1600\times10^{-6}$[41] の報告がある. これらのデータから分かることは, x の小さい試料では, $|\lambda_{111}|\gg|\lambda_{100}|$ となっており, x の大きい試料では, $\lambda_{111}\approx-\lambda_{100}$ である. すなわち, x が増加するに従って, λ_{100} は正から負へと変化し, λ_{111} は正のままであるが, 次第に小さくなる傾向にあると考えられる. すなわち, x の小さい組成では λ_{111} が支配的なので, MEAB で透磁率と $\bar{\lambda}$ が同時に大きくなり, 磁歪感受率も大きくなるが, x が大きい組成では, $\lambda_{111}\approx-\lambda_{100}$ に近づいてくるので, $\bar{\lambda}$ の値が小さくなると同時に, MEAB における $\bar{\lambda}$ の極大もそれほど顕著ではなく, 磁歪感受率が小さくなると考えることによって, Fig. 20 の特徴ある傾向を説明できる. さらに, もし $\lambda_{111}\approx-\lambda_{100}$ であって, MEAB で $\bar{\lambda}$ が小さくなれば, 磁歪の磁気異方性への寄与が小さくなり, 高性能ソフト磁性材料が得られる可能性も出てくるのである.

6. 超磁歪発現と磁化過程のソフト化

6.1. 超磁歪発現

磁化容易軸境界とモルフォトロピック相境界理論の磁性体への応用と, 鉄系希土類ラーベス相の巨大磁歪の実験から, 多結晶の超磁歪発現基準として, 次のことが明らかになった.

(1) 磁化容易軸境界 (MAEB) で, 磁歪が極大となる.

(2) モルフォトピック相境界 (MPB) と磁化容易軸境界 (MAEB) は異なっており, 両者が一致したときに最も顕著な超磁歪特性と磁化過程のソフト化が現れる.

(3) MPB と MEAB が一致するためには, 結晶磁気異方性定数 $K_2=0$ である必要がある.

(4) MPB または MEAB で磁歪が極大になるには, $|\lambda_{111}|\gg|\lambda_{100}|$ であることが必要である.

一方, MPB または MEAB とは関係なく多結晶で超磁歪になることがある. それは, 構造相変態に基づくフォノンのソフト化で, $C_{11}-C_{12}$ が小さくなり, (47) 式の第 1 項が大きくなって $\bar{\lambda}$ が最大となる. その場合は C_{44} の変化は小さくてよい.

6.2. 磁化過程のソフト化

MPB または MEAB において磁気モーメントに対する横方向の磁歪と透磁率が極大となるが, 多結晶では, 次のようなときは磁歪が極大とはならず, 透磁率のみが極大となり, 磁化過程のソフト化が起こる. その場合は, 磁歪が極小となることもある. 磁化過程のソフト化をまとめると次のようになる.

(1) 結晶磁気異方性定数が, $K_2=0$ のとき, $K_1=0$ であれば MPB であり, ソフト磁性が出現する.

(2) $K_2\neq0$ のとき, $K_1=0$ の近傍で MEAB が存在し, MEAB において透磁率が極大になる.

(3) $\lambda_{111}\approx-\lambda_{100}$ であるとき, MPB または MEAB において, 物質によっては $\bar{\lambda}=0$ となる. このときに, 磁気異方性に対する磁歪の寄与が消失し, 透磁率は最も大きな極大をとる.

従来, ソフト磁性材料の探索研究では, $K_1=0$, $\bar{\lambda}=0$ の材料探索が基本であったが, 本研究によって, その条件は MPB 理論に密接に関係することが明らかになった.

7. ま　と　め

6 次項を含めたランダウの自由エネルギーの理論で, 多結晶の磁歪と透磁率を計算し, 強磁性体の混晶系では, MPB において $K_1=0$, $K_2=0$ となることが明らかになった. それに対して, 磁化容易軸境界 (MEAB) においても, 多結晶の磁歪と透磁率が極大となることが判明した. そして, MEAB よりも MPB の方が, 大きい極大となることも分かった.

$Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系のターフェノール D 近傍の組成で, 多結晶磁歪と透磁率を測定し, MEAB におけるそれらの極大値を観測した. メスバウアー効果の測定で決定された従来の MEAB よりも, 本研究で得られた MEAB の方が組成軸に対して急峻であることが分かった. また, 初透磁率の最大値の組成と磁歪の磁場感受率の最大値の組成は一致した.

$\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ 系でも MEAB で多結晶透磁率と磁歪が極大値となった. 測定された MEAB は, x の変化に対して大きな変化はなく, いずれの試料も室温付近に存在した. 一方, x の増加に対して, 初透磁率は大きくなるが, 磁歪感受率は逆に小さくなり, $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系とは異なった結果が得られた. しかし, それは, この系では, λ_{100} と λ_{111} の組成変化が激しく, x が小さい範囲では, $|\lambda_{111}|\gg|\lambda_{100}|$ であるのに対して, x の大きい領域では, λ_{100} の符号が負になって, $\lambda_{111}\approx-\lambda_{100}$ であることで説明できることが分かった.

最後に, MPB または MEAB における超磁歪発現条件と磁化過程のソフト化条件を纏めた. そこで, 超磁歪では, 合金系の λ_{100} と λ_{111} の符号と大小関係が最も重要であることを指摘した. そして, MPB と MEAB における超磁歪発現には, $|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$ が必要条件であることが判明した. また, $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$ の場合は, MPB または MEAB で磁歪が小さくなり, 磁化過程がソフト化することを見いだした.

今後は, さらに MEAB ならびに 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. また, 試料作製ならびに高磁場磁歪測定, 磁化測定では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, 福島宏樹氏に感謝いたします. 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. また, 名古屋工業大学岩田誠准教授には理論的なアドバイスをいただきました. 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紙面をお借りして心より感謝申し上げます.

参 考 文 献

1) A. E. Clark and H. S. Belson: Phys. Rev., **B5** (1972) 3642.
2) E. Burzo: Z. Angew. Phys., **32** (1971) 127.
3) U. Atzmony, M. P. Daniel, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik, and S. Ofer: Phys. Rev., **B7** (1973) 4220.
4) A. E. Clark and H. Belson: AIP Conf. Proc., **5** (1972) 1496.
5) A. E. Clark: Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 642.
6) A. E. Clark, H. S. Belson, and R. E. Strakna: J. Appl. Phys., **44** (1973) 2913.
7) 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
8) C. M. Williams and N. C. Coon: Phys. Rev. **B11** (1975) 4360.
9) N. C. Koon A. I. Shindler, C. M. Williams, and F. L. Carter: J. Appl. Phys., **45** (1974) 5389.
10) A. E. Clark, R. Abbundi, H. T. Savage and O. D. McMasters: Physica, **86-88B** (1977) 73.
11) C. M. Williams and N. C. Koon: Physica, **86–88B** (1977) 147.
12) J. J. Rheine, N. C. Koon, J. B. Milstein, and H. A. Alperin: Physica, **86–88B** (1977) 149.
13) A. Barbara, J. P. Giraud, J. Laforest, R. Lemaire, E. Siaud, and J. Schweizer: Physica, **86–88B** (1977) 155.
14) A. E. Clark, R. Abbundi, and W. G. Gillmor: IEEE Trans. Mag. **MAG-14**, (1978), p. 542.
15) R. Abbundi and A. E. Clark: J. Appl. Phys., **49** (1978) 1969.
16) R. Abbundi, A. E. Clark, and N. C. Koon: J. Appl. Phys., **50** (1979) 1671.
17) M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, and A. E. Clark: J. Appl. Phys., **85** (1999) 6253.
18) J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, and A. E. Clark: J. Appl. Phys., **87** (2000) 5786.
19) M. Doi, J. Oikawa, A. Tsumura, H. Asano, M. Matsui: J. Magn. Magn. Mat., **272–276** (2004) 2062.
20) Y. Ishikawa and Y. Shono: J. Phys. Soc. Japan, **31** (1971) 461.
21) 松井正顯, 安達健五, 豊田研究報告, **35** (1981) 53.
22) M. Matsui, K. Adachi, J. Magn. Magn. Mat, **31–34** (1983) 115.
23) M. R. Ibara and P. A. Algarabel: Phys. Rev. **B50** (1994) 4196.
24) K. Fukamichi and A. Fujita, J. Mater. Sci. & Tech., **16** (2000) 167.
25) J. B. Restoff, M. Wun-Fogie, A. E. Clark T. A. Lograsso, A. R. Ross and D. L. Schlagel: J. Appl. Phys., **91** (2002) 8225.
26) A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogie, B. Restoff, T. A. Lograsso, V. M. Keppens, G. Petculescu and R. A. Taylor: J. Appl. Phys., **93** (2003) 8621.
27) V. T. Jayaraman, R. P. Corson, and S. Guruswamy: J. Appl. Phys., **102** (2007) 053905.
28) K. Fujita and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 254.
29) K. Fujita and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 5214.
30) Y. Ishibashi and M. Iwata: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) L 985.
31) Y. Ishibashi and M. Iwata: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 800.
32) Y. Ishibashi and M. Iwata: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 1454.

33) Y. Ishibashi and M. Iwata: J. Phys. Soc. Japan, **38** (1999) 1353.
34) M. Iwata and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 5670.
35) M. Iwata and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 5156.
36) M. Iwata, H. Orihara and Y. Ishibashi: Ferroelectrorics, **266** (2002) 57.
37) 松井正顯, 豊田研究報告, **61** (2008) 87.
38) S. Rinaldi, J. R. Cullen, and G. V. Blessing: Phys. Let., **61A** (1977) 465.
39) J. R. Cullen, S. Rinaldi, and G. V. Blessing: J. Appl. Phys., **49** (1978) 1960.
40) A. E. Clark, J. Cullen O. McMasters and E. Callen: AIP Conference Proc. **No. 2**9 (1976) 192.
41) R. S. Sery, H. T. Savage, B. K. Tanner and G. F. Clark: J. Appl. Phys., **49** (1978) 2010.

Deuteration Effects on the Enthalpy and Entropy Changes in Encapsulation of the Methyl-containing Guest Molecules in Molecular Cage: Importance of Increase of the Internal Rotation Barrier

Suehiro IWATA* and Takaharu HAINO**

The reported isotope effects on the enthalpy ΔH^{VH}_{encaps} and entropy ΔS^{VH}_{encaps} changes in the encapsulation equilibrium were analyzed by assuming the increase of the barrier height of the end methyl groups of a guest molecule inside of the self-assembled molecular cage. Haino et al (Reference[1]) found exceptionally large deuteration effects in the ratio of equilibrium constants, K^{eq}_{D}/K^{eq}_{H}, and its temperature dependence for the guest encapsulation reaction in the self-assembled molecular cage. All of the guest molecules have a methyl group at both end of the molecule. They determined the changes of the enthalpy ΔH^{VH}_{encaps} and entropy ΔS^{VH}_{encaps} by replacing the CH_3 with the CD_3 of both ends of the guest molecule, and the enormalously large effects were found. The observed large negative changes in $\Delta_{D\text{-}H}\Delta H^{VH}_{encaps}$ and $\Delta_{D\text{-}H}\Delta S^{VH}_{encaps}$ are semi-quantitatively explained by assuming that the barrier height of the internal rotation of the methy groups increases by the encapsulation, which indirectly proves that the end methyl groups of the guest molecule are non-covalently interacted with the aromatic rings of the host cage.

INTRODUCTION

Metal-coordination driven self-assembly is now used to create a variety of multi-component self-assemblies. In particular, to generate supramolecular architecture having nanometric cavities, the metal-coordination driven self-assemblies are being developed intensively[2]. Among them, the cavitand-based coordination capsules and cages have received a great deal of attention because of their unique guest-binding property inside of the cavity. By introducing four ligation sites, such as pyridyl, nitrile and dithiocarbamate, on the upper rim of the cavitands, tetradentate ligands are provided, and these ligands assemble through the metal coordination to form a capsule or a cage[3]. Adopting these strategy, Haino and his coworkers succeeded in synthesizing a new self-assembling capsule in which two octadendate cavitands, having four bipyridyl groups each, coordinate to four silver cations in a tetrahedral way[4]. Recently they extended the work to synthesize another new capsule of nano size, and demonstrated that the capsule can be a size- and shape-selective host for some organic molecules[5]. They established the necessary condition that a guest molecule is encapsulated in the new host molecule. One of the conditions is that the guest molecule has a methyl group at both ends, which are interacted non-covalently with the aromatic rings of the capsule. Furthermore, by monitoring the signal intensity of the NMR, the equilibrium constants K_{encaps} of the encapsulation reactions for several guest molecules were determined at several temperatures, and then from the slop and the intercept of the Van't Hoff plots, the effective enthalpy change ΔH^{VH}_{encaps} and entropy change ΔS^{VH}_{encaps} in the encapsulation reactions were reported[5]. They successfully extended the works to synthesize the guest molecules having the deuterated methyl groups. Furthermore they determined the deuterated effects on the effective enthalpy change ΔH^{VH}_{encaps} and entropy change ΔS^{VH}_{encaps} by using the the competition

2009年2月2日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 広島大学大学院理学研究科

equilibrium between the protiated and deuterated guest molecules in the encapsulation reactions[6], and found the enormous large changes $\Delta_{D\text{-}H}\Delta H^{VH}_{encaps}$ and $\Delta_{D\text{-}H}\Delta S^{VH}_{encaps}$ both in the slope and intercept of the Van't Hoff plots. In next section the experimental findings on the deuteration effects of the thermochemical properties in the encapsulation reaction are briefly reviewed. Because the observed large changes in the thermochemical properties by the deuteration cannot be explained with the normal isotope effects caused by the change of the C-H(D) vibrational frequencies, in the following section, we posturate that the increase of the methyl rotation barrier by the encapsulation is responsible for the observed isotope effects. The quantum levels of the internal rotation of a methyl group are sensitive both to the inertia moment of the methyl group and to the barrier height of the internal rotation, and thus, if the barrier height of the methyl group is increased by the local molecular interaction inside of the host cage, it is expected that the chemical equilibrium of the encapsulation is affected by the deuteration of the methyl hydrogens. Some simple numerical calculations demonstrate that this model can qualitatively and semi-quantitatively explain the observed effects. The thermochemical properties of the chemical equilibrium in the encapsulation reaction are strongly related to the molecular interaction between the host and guest molecules and to the dynamic motion of the guest molecule inside of the capsule. Therefore, the qualitative elucidation of the observed isotope effects helps to understand the characteristics of the guest encapsulation in the self-assembled molecular cage.

A SHORT SUMMARY OF THE EXPERIMENTAL FINDINGS

A nano capsule Haino and his coworkers synthesized and used as a host molecule is **1** in Figure 1 with four counter anion BF_4^- [5].

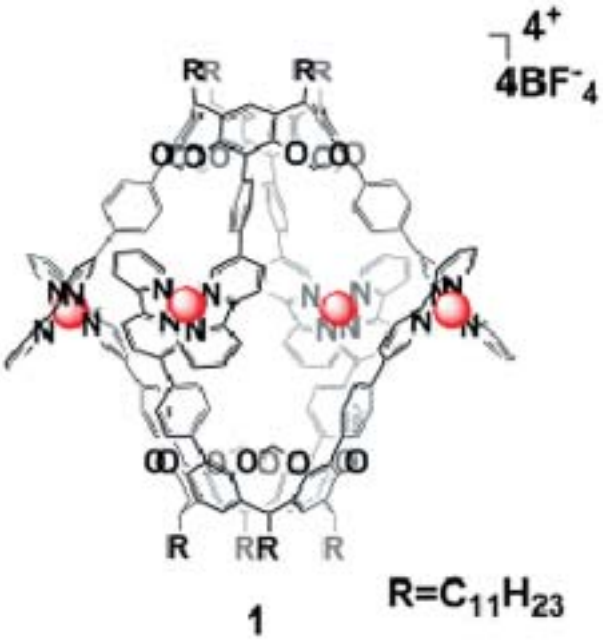


Figure 1. The self-asswmbled host molecule. The spheres surrounded by four nitrogen atoms are the Ag ions.

The host molecule consists of two equivalent cavitands (**2**= $[(C_5H_4N\text{-}C_5H_3N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_1(OCH_2O)_2CH_2R]_4$, R = $C_{11}H_{23}$) and four silver cations Ag^+ ; the ion pair is $[(\mathbf{2})_2Ag_4^+(BF_4)_4^-]$. By connected with the silver ions, two cavitands create a huge space inside of the metal complex. The H^1 NMR spectrum in CD_3Cl showed that the eight bipyridyl groups are magnetically equivalent, and that the metal complex is chiral in D_4 symmetry. In the molecular model created with MacroModel V6.5[7] using the Amber force field, the estimated distance from the bottom of one cavitand to the other is about 16Å and the estimated volume of the cavity is about 580Å^3. In contrast to the huge size of the hollow in the metal complex **1**, a single cavitand **2** itself has a

rather small bowl at the bottom, which allows to contain a methyl group whose hydrogen atoms interact with the π rings of the phenyls. These characteristics of the structure of the capsule suggest that the capsule can encapsulate a guest molecule which should be in an appropriate length of a cylindrical form to fit to the cavity. In addition, a guest molecule might be preferable to have a methyl group at both ends or at least one end of the molecule, to induce the weak attractive interaction between C-H of the methyl and the π rings of the phenyls[8].

Haino and his coworkers designed and synthesized a series of guest molecules[5]. Some of the representatives are shown in Figure 2.

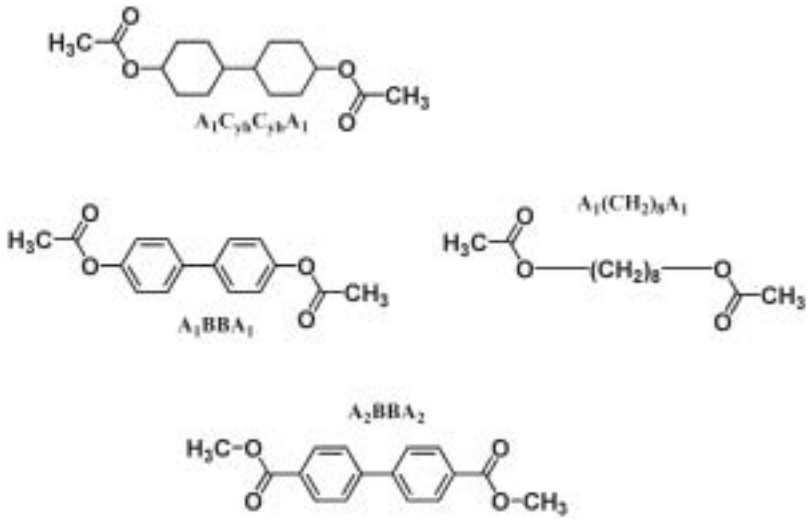


Figure 2. The guest molecules studied by Haino et al[5].

By changing the concentration of the guest molecules, they determined the equilibrium constant K^{eq} for the encapsulation equilibrium

$$\mathbf{A}+\mathrm{G(CH_3)} \Longleftrightarrow \mathbf{A}\mathrm{G(CH_3)} \tag{1}$$

monitoring the NMR signal intensity of the hydrogens of methyl groups, where A stands for the host molecule and G(CH_3) stands for a guest molecule having a protiated methyl at both ends of the molecule. By measuring K^{eq} at several temperatures, from the Van't Hoff plot

$$\ln K_{\mathrm{H}}^{eq} = -\frac{\Delta G_{encaps}}{RT} = -\frac{\Delta H_{encaps}^{VH}}{RT} + \Delta S_{encaps}^{VH} \tag{2}$$

the slop ΔH_{encaps}^{VH} and the intercept ΔS_{encps}^{VH} are determined. They are summarized in Table 1[5]. For guests A_1BBA_1 and $A_1C_{yh}C_{yh}A_1$, the extremely large equilibrium constant at room temperature and the large effective enthalpy change ΔH_{encaps}^{VH} are found, while the signs of the corresponding effective ΔS_{encaps}^{VH} are different. The methyl group of $OC(O)CH_3$ at the end of the guest molecule is more strongly interacting with that of $COOCH_3$.

For clear understanding of the guest-host interaction inside of the capsule, Haino and his coworkers extended the study by synthesizing the deuterium guest molecules having CD_3 at the ends of molecules. They performed the competition experiments

$$\mathbf{A}\mathrm{G(CH_3)}+\mathrm{G(CD_3)} \Longleftrightarrow \mathbf{A}\mathrm{G(CD_3)}+\mathrm{G(CH_3)} \tag{3}$$

and succeeded in determining the ratio of the equilibrium constants $K_{\mathrm{D}}^{eq}/K_{\mathrm{H}}^{eq}$ and its temperature dependence[6] by comparing the integrated signal intensity of the methyl protons versus the phenyl, the methyne or the methylene protons adjacent to the acetyl groups of the guest molecule inside of and outside of the host molecule. The Van't Hoff plot of the equilibrium constants $K_{\mathrm{D}}^{eq}/K_{\mathrm{H}}^{eq}$ yields the isotope change of the Gibbs free energy change $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta G_{encaps}$ as

Table 1.

Guest molecule	$\Delta H_{\mathrm{H}}^{VH}$ /kJ/mol	$\Delta S_{\mathrm{H}}^{VH}$ /J/mol/K	K_{H}^{eq}	$\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta H^{VH}$ /kJ/mol	$\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S^{VH}$ /J/mol/K	$K_{\mathrm{D}}^{eq}/K_{\mathrm{H}}^{eq}$	T/K
A_1BBA_1	-23.5 ± 0.3	$+17.6 \pm 0.8$	$8.2 \times 10^4 \pm 2 \times 10^3$	-1.96 ± 0.03	-5.4 ± 0.1	1.17	at 293
A_2BBA_2	-6.49 ± 0.33	$+28.5 \pm 2.1$	$4.1 \times 10^2 \pm 1 \times 10^1$	-3.59 ± 0.07	-12.6 ± 0.3	1.19	at 263
$A_1C_pC_pA_1$	-32.7 ± 0.8	-10.0 ± 3.3	$17 \times 10^4 \pm 2 \times 10^3$	-3.75 ± 0.09	-10.4 ± 0.3	1.35	at 293
$A_2(CH_2)_8A_2$	-10.0 ± 0.4	$+24.7 \pm 2.5$	$4.9 \times 10^3 \pm 5 \times 10^2$	-2.61 ± 0.04	-8.1 ± 0.2	1.31	at 263

The guest molecules and their naming are given in Figure 2. The second and third columns are the slop $\Delta H_{\mathrm{H}}^{VH}$ and the intercept $\Delta S_{\mathrm{H}}^{VH}$ of Van't Hoff plots (2) for encapsulation equilibrium and the equilibrium constants in the fourth column for the guest molecules having all C^1H_3 [5]. The subscript H of H_{H}^{VH}, S_{H}^{VH}, and K_{H}^{eq} notifies it. The fifth and sixth columns are the isotope changes of the slops $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta H^{VH}$ and the intercept $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S^{VH}$ of Van't Hoff plots (4) for competition equilibrium evaluated for the ratio of the equilibrium constants $K_{\mathrm{D}}^{eq}/K_{\mathrm{H}}^{eq}$ [6].

$$\ln(K_{\mathrm{D}}^{eq}/K_{\mathrm{H}}^{eq}) = -\frac{\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta G_{encaps}}{RT} = -\frac{\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}H_{encaps}^{VH}}{RT} + \Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S_{encaps}^{VH} \tag{4}$$

The determined slope $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta H_{encaps}^{VH}$ and intercept $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S_{encaps}^{VH}$ are shown in Table 1.

The characteristic findings on the isotope effects in Table 1 are summarized as

1. The substantial increase of the equilibrium constant is found by the deuteration.

2. The slopes $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta H_{encaps}^{VH}$ are negative for all four guest molecules. It apparently implies that the deuterated guest molecules more strongly bound to the capsule than the protiated guests.

3. The intercept $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S_{encaps}^{VH}$ are also negative for all guest molecules. It implies that the encapsule equilibrium for the deuterated guest is entropically less favored than for the protiated guest.

4. Both $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta H_{encaps}^{VH}$ and $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S_{encaps}^{VH}$ are not simply correlated to $\Delta H_{\mathrm{H}}^{VH}$ and $\Delta S_{\mathrm{H}}^{VH}$, respectively.

Among these findings, the large negative $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S_{encaps}^{VH}$ is very suggestive to identify the cause of the observed isotope effects. The entropy change is related to the number of quantum levels involved in the process. For instance, even if the C-H bond length and its vibrational frequency are changed by the deuteration and by the encapsulation, the entropy is not changed at all. It is because at room temperature only the single zero-point vibration level is involved both in the protiated and deuterated molecules. The experimentally observed large change in $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S_{encaps}^{VH}$ excludes the normal isotope effects in the molecules having the CH bonds.

If the above observed findings in the isotope effects could be even qualitatively explained with any model, the structure and dynamics of the self-assembled encapsulation can be elucidated. In the following sections, we attempt to evaluate the isotope effects on the Gibbs free energy $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta G_{encaps}$ with a simple model, and then to compare the corresponding quantities of the slope $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta H_{encaps}^{VH}$ and the intercept $\Delta_{\mathrm{D\text{-}H}}\Delta S_{encaps}^{VH}$ of the Van't Hoff plots with the experimental data given in Table 1.

THEORETICAL MODEL

Thermochemical Functions of the encapsulating cluster and the change by the deuteration

Before examining the experimentally observed large isotope effects on the thermochemical functions, we first review the basics of the changes of the thermochemical functions in the encapsulation equilibrium (1). The partition functions of the components are approximately factorized as

$$Z_{AG}(\mathrm{X}) = Z_{\mathrm{AG}}^{el} Z_{\mathrm{AG}}^{vib_A} Z_{\mathrm{AG}}^{vib_G'} Z_{\mathrm{AG}}^{\mathrm{CX}}(\mathrm{X}) Z_{\mathrm{AG}}^{inter_v}(\mathrm{X}) Z_{\mathrm{AG}}^{i_r}(\mathrm{X}) Z_{\mathrm{AG}}^{rot} Z_{\mathrm{AG}}^{tr} Z_{\mathrm{AG}}^{solv} \tag{5}$$

$$Z_A = Z_{\mathrm{A}}^{el} Z_{\mathrm{A}}^{vib_A} Z_{\mathrm{A}}^{rot} Z_{\mathrm{A}}^{tr} Z_{\mathrm{A}}^{solv} \tag{6}$$

$$Z_G(\mathrm{X}) = Z_G^{el} Z_{\mathrm{G}}^{vib_G'} Z_{\mathrm{G}}^{\mathrm{CX}}(\mathrm{X}) Z_{\mathrm{G}}(\mathrm{X}) Z_{\mathrm{G}}^{rot} Z_{\mathrm{G}}^{tr} Z_{\mathrm{G}}^{solv} \tag{7}$$

Here Z^{el}, Z^{vib}, Z^{rot} and Z^{tr} are the electronic, vibrational, rotational and translational parts of the partition functions for each component, respectively. The last factor Z^{solv} is the contribution from the solvent-solute

interaction. The contributions from the internal rotation (Z^{i_r}) and from the CX (X=H or D) vibration (Z^{CX}) of the methyl groups are explicitly written in the equation, because our present concern is the change induced by the replacement of the light hydrogen H(^{1}H) atoms of the methyl group with the heavy hydrogen D(^{2}H). The contribution from the other intramolecular vibrations is $Z^{vib_G'}$. Because the mass of the host molecule A is much larger than that of the guest molecule, the intermolecular vibrations are considered to be the translational and torsional motions of the guest molecule inside of the capsule. As will be discussed later, the torsional motions of a whole guest molecule inside of the capsule is possibly coupled with the internal rotations of the end methyl groups, but for the time being, it is assumed that they are approximately separated.

The Gibbs free energy change in the encapsulation equilibrium (1) is

$$\Delta G_{encaps}(\mathrm{X}) = -kT[\ln Z_{AG}(\mathrm{X}) - \{\ln Z_A + \ln Z_G(\mathrm{X})\}] = -kT \ln \frac{Z_{AG}(\mathrm{X})}{Z_A Z_G(\mathrm{X})} \tag{8}$$

$$= -kT\left\{\begin{array}{c} \ln\left(\frac{Z_{AG}^{el}}{Z_A^{el}Z_G^{el}}\right) + \ln\left(\frac{Z_{AG}^{rot}}{Z_A^{rot}Z_G^{rot}}\right) + \ln\left(\frac{Z_{AG}^{tr}}{Z_A^{tr}Z_G^{tr}}\right) + \ln\left(\frac{Z_{AG}^{solv}}{Z_A^{solv}Z_G^{solv}}\right) + \ln\left(\frac{Z_{AG}^{vib_A}}{Z_A^{vib_A}}\right) \\ + \ln\left(\frac{Z_{AG}^{vib_G'}}{Z_G^{vib_G'}}\right) + \ln\left(\frac{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{X})}{Z_G^{CX}(\mathrm{X})}\right) + \ln\left(\frac{Z_{AG}^{i_r}(\mathrm{X})}{Z_G^{i_r}(\mathrm{X})}\right) + \ln Z_{AG}^{inter_v}(\mathrm{X}) \end{array}\right\} \tag{9}$$

by assuming that the partial derivative of the partition function on “volume” is neglected. The main term in the free energy change in the chemical equilibrium is the first term resulting from the difference of the total electronic energies before and after the encapsulation, which is governed by the non-covalent molecular interaction between the host and guest molecules. Importantly in the present case, the electronic energy is not changed by the deuteration of the methyl group. The change by the deuteration of the Gibbs free energy change is

$$\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G_{encaps} = \Delta G_{encaps}(\mathrm{D}) - \Delta G_{encaps}(\mathrm{H}) \tag{10}$$

Hereafter, the subscript *encaps* is removed for simplisity. Because the mass, volume, and inertia moments of the guest molecule are not changed much by the deuteration of the methyl groups, the terms in the first six terms of equation (9) are expected not to contribute to the difference $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G$. Thus, the change of the Gibbs free energy change (the double delta, we may call it) by the deuteration is

$$\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G \simeq -kT\left[\ln\left(\frac{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{D})}{Z_G^{CX}(\mathrm{D})}\right) - \ln\left(\frac{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{H})}{Z_G^{CX}(\mathrm{H})}\right)\right] - kT\left[\ln\left(\frac{Z_{AG}^{i_r}(\mathrm{D})}{Z_G^{i_r}(\mathrm{D})}\right) - \ln\left(\frac{Z_{AG}^{i_r}(\mathrm{H})}{Z_G^{i_r}(\mathrm{H})}\right)\right] \tag{11}$$

$$-kT\left[\ln Z_{AG}^{inter_v}(\mathrm{D}) - \ln Z_{AG}^{inter_v}(\mathrm{H})\right]$$

$$= -kT\left[\ln\left(\frac{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{D})}{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{H})}\right) - \ln\left(\frac{Z_G^{CX}(\mathrm{D})}{Z_G^{CX}(\mathrm{H})}\right)\right] - kT\left[\ln\left(\frac{Z_{AG}^{i_r}(\mathrm{D})}{Z_{AG}^{i_r}(\mathrm{H})}\right) - \ln\left(\frac{Z_G^{i_r}(\mathrm{D})}{Z_G^{i_r}(\mathrm{H})}\right)\right] \tag{12}$$

$$-kT\ln\left(\frac{Z_{AG}^{inter_v}(\mathrm{D})}{Z_{AG}^{inter_v}(\mathrm{H})}\right)$$

Here in (12), the augments of ln are rearranged to make the isotope effects clear. Similarly the double delta $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H$ for the enthalpy change is written by the partition functions as

$$\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H \simeq -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\frac{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{D})}{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{H})}\right) - \ln\left(\frac{Z_G^{CX}(\mathrm{D})}{Z_G^{CX}(\mathrm{H})}\right)\right] \tag{13}$$

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\frac{Z_{AG}^{i_r}(\mathrm{D})}{Z_{AG}^{i_r}(\mathrm{H})}\right) - \ln\left(\frac{Z_G^{i_r}(\mathrm{D})}{Z_G^{i_r}(\mathrm{H})}\right)\right] - \frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\frac{Z_{AG}^{inter_v}(\mathrm{D})}{Z_{AG}^{inter_v}(\mathrm{H})}\right)\right]$$

We first examine the contribution of the CH stretching motions from the first term in (12) and (13), which is the most well-known deuteration effect among the chemists[9]. Because the C-X (X=H and D) stretching modes are nearly harmonic and the frequency shift by the encapsulation can be approximately evaluated, the contribution of the C-X modes to $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H$ can be estimated as

$$
\begin{aligned}
&-\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\frac{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{D})}{Z_{AG}^{CX}(\mathrm{H})}\right)-\ln\left(\frac{Z_{G}^{CX}(\mathrm{D})}{Z_{G}^{CX}(\mathrm{H})}\right)\right] \qquad (14)\\
&\simeq 2*3*\frac{\hbar}{2}\left[\left(\nu_{AG}^{\mathrm{D}}-\nu_{AG}^{\mathrm{H}}\right)-\left(\nu_{G}^{\mathrm{D}}-\nu_{G}^{\mathrm{H}}\right)\right]\\
&\simeq 3\hbar\left(\frac{1}{\sqrt{2}}-1\right)\left(\nu_{AG}^{\mathrm{H}}-\nu_{G}^{\mathrm{H}}\right)
\end{aligned}
$$

where only the zero point vibration is assumed to contribute to the sum in the partition function, and $\nu^{\mathrm{D}}\simeq\frac{1}{\sqrt{2}}\nu^{\mathrm{H}}$ is also assumed. The factor 2 in the second line is for two methyl groups of the guest molecule and the factor 3 is for three C-X bonds of the methyl group. In the capsule, the methyl groups of the guest molecule are interacted with the aromatic rings of the host molecule, and the shift $\left(\nu_{AG}^{\mathrm{H}}-\nu_{G}^{\mathrm{H}}\right)$ is negative and about $-10\,\mathrm{cm}^{-1}$ [8]. Contrary to the experimental findings, the term (14) becomes positive and about +1kJ/mol. More importantly, the change of the CH frequency and also the change of the bond length by the encapsulation and by the isotope replacement cannot account for the double change of the entropy, $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta S$, because at the experimental temperature, only the zero point level of the CH vibrations is populated. So we can safely exclude the CH frequency change by the encapsulation as a possible candidate for the observed deuteration effects.

The second term in (12) and (13) is the contribution of the internal rotation of the methyl group relative to the main frame of the guest moleculs. The quantum level spacings of the methyl rotation are sensitive to the mass of the hydrogen atom, and also to the barrier height V_h of the rotation. Inside of the capsule the methyl groups at both ends of the guest molecule are interacted with the host molecule, most possibly at the aromatic rings of the host molecule. This interaction does change the barrier height of the methyl rotation. Thus, the contribution of the methyl internal rotation is the best candidate to the double delta $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G$ in the thermochemical functions.

The third term in (12) and (13) is the one from the intermolecular vibrations. There are six modes; three are from the translational motions and the other three from the rotational motion of the guest molecule inside of the capsule. Because of their low frequency motions, the contribution to the thermochemical functions such as ΔG_{encaps} is expected to be very much temperature-dependent, and thus if the chemical equilibrium (1) itself is concerned with, this term might play an important role in the temperature dependent terms. The question is whether these intermolecular motions influence the deuteration effects. The mass ratio and also the effective volume ratio of the methyl groups to the whole guest molecule is small. For instance, the mass of the smallest guest molecule $\mathrm{A_2(CH_2)_8A_2}$ changes from 214 to 220 by the deuteration of the methyl groups. Among the six intermolecular motions, one of the torsional motions, whose axis is approximately parallel to the internal rotation axis of the methyl group, might be coupled with the methyl rotations, and the quantum levels possibly are influenced by the deuteration. The inertia moments around the axes perpendicular to the long molecular axis are expected to be changed by the deuteration of the methyl groups, because they are located far away from the center of masses.

In the following subsections, the contribution from the methyl internal rotation is theoretically and numerically examined.

Schrödinger equation of the internal rotation

In the classical textbook of "Thermodynamics" by Pitzer and Brewer[10], the thermochemical functions for the periodical potential energy functions, which include the potential energy function for a methyl internal rotation, are tabulated in the book. It is because the energy spectrum of those periodic potentials can be obtained only numerically. Those tables are the products of Pitzer himself and his coworkers[11][12][13].

The Schrödinger equation for the internal rotation was solved soon after Quantum mechanics was established[14]. The Schrödinger equation with a periodic potential function such as

$$H(\theta)\Phi_K(\theta) = \left[-\frac{\hbar^2}{2I_e}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{V_h}{2}(1-\cos\kappa\theta)\right]\Phi_K(\theta) = \varepsilon_K\Phi_K(\theta) \tag{15}$$

can be solved by expanding the wave function in terms of $\cos(m\kappa\theta)$ and $\sin(m\kappa\theta)$. The equation is transformed to the infinite tri-diagonal hamiltonian matrix equation. By dividing equation[15] by $\left(\frac{\hbar^2}{I_e}\right)$, the hamiltonian becomes dimensionless with a single parameter η

$$\eta \equiv \frac{V_h}{\left(\frac{\hbar^2}{I_e}\right)} = \frac{I_e V_h}{\hbar^2} \tag{16}$$

as

$$\hat{h}(\theta;\eta)\Phi_K(\theta;\eta) = \left[-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{\eta}{2}(1-\cos\kappa\theta)\right]\Phi_K(\theta;\eta) \tag{17}$$

$$= \varepsilon_K(\eta)\Phi_K(\theta;\eta) \tag{18}$$

For the methyl rotation, $\kappa=3$, and the wave functions of even symmetry are

$$\Phi_{Kg}(\theta;\eta) = \sum_{m=0} a_{mK}(\eta)\cos(3m\theta) \tag{19}$$

and those of odd symmetry are

$$\Phi_{Ku}(\theta;\eta) = \sum_{m=1} b_{mK}(\eta)\sin(3m\theta) \tag{20}$$

Note that for the even functions the sum starts at $m=0$. By inserting equation (19) into equation (17) and multiply $\cos(3n\theta)$ on both sides of the equation, the integration over θ yields the matrix eigenvalue problem

$$\begin{bmatrix} \eta/2 & -\eta/4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\eta/4 & (9+\eta)/2 & -\eta/4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\eta/4 & (9*2^2+\eta)/2 & -\eta/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\eta/4 & (9*3^2+\eta)/2 & -\eta/4 & 0 & 0 \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} = \varepsilon_K \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{21}$$

which can be numerically solved quickly by a subroutine for the tri-diagonal matrix eigenvalue problem in LAPACK, even for the dimension=200. The equation for the odd symmetry is

$$\begin{bmatrix} (9+\eta)/2 & -\eta/4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\eta/4 & (9*2^2+\eta)/2 & -\eta/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\eta/4 & (9*3^2+\eta)/2 & -\eta/4 & 0 & 0 \\ \vdots & \cdots & \cdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} = \varepsilon_K \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{22}$$

Although their eigenvalues are expanded by the continued fractions as

$$\varepsilon_K = \frac{\eta}{2} - \cfrac{\left(\frac{\eta}{4}\right)}{2\left\{\frac{9*1^2}{\eta}+1-\frac{2\varepsilon_K}{\eta}\right\} - \cfrac{\left(\frac{\eta}{4}\right)}{2\left\{\frac{9*2^2}{\eta}+1-\frac{2\varepsilon_K}{\eta}\right\} - \ddots}}$$

for even states and

$$\varepsilon_K = \left(9+\frac{\eta}{2}\right) - \cfrac{\left(\frac{\eta}{4}\right)}{2\left\{\frac{9*2^2}{\eta}+1-\frac{2\varepsilon_K}{\eta}\right\} - \cfrac{\left(\frac{\eta}{4}\right)}{2\left\{\frac{9*3^2}{\eta}+1-\frac{2\varepsilon_K}{\eta}\right\} - \ddots}}$$

for odd states, but they are numerically useless.

Internal rotational states of a methyl group

The inertia moment of a methyl around the C_3 axis is

$$I_{CX_3}/M_X = \sum_{i=1}^{3}(x_i^2+y_i^2) \tag{23}$$

$$= \frac{24}{9}R^2 \tag{24}$$

if the tetrahedral configuration is assumed. Because the methyl group is connected with the molecular unit of a finite principal inertia moment I_A, the effective inertia moment is

$$\frac{1}{I_{effX}} = \frac{1}{I_{CX_3}}+\frac{1}{I_G} \text{ or} \tag{25}$$

$$I_{effX} \simeq I_{CX_3}\left(1-\frac{I_{CX_3}}{I_G}\right) \tag{26}$$

This equation assumes that the rotation axes of CX_3 and unit G are parallel to each other. If the axes are skewed, the effective inertia moment is

$$I_{effX} \simeq I_{CX_3}\left(1-I_{CX_3}\sum_{k=1}^{3}\frac{\lambda_k^2}{I_{Gk}}\right) \tag{27}$$

where I_{Gk} is the k th component of the principal inertia moment and λ_k is the directional cosine between the k th principal axis of G and the C_3 axis of methyl group. In the following calculations, $I_{effX} = I_{CX_3}$ is assumed; the coupling with the torsional motion of the main part of molecule G is not explicitly taken into account. As given in (16), the parameter η in the dimensionless hamiltonian is $\frac{I_{effX}V_h}{\hbar^2}$, and therefore the calculated results using $I = I_{CX_3}$ for a barrier V_h corresponds to the barrier

$$V_{h_real} = \left(1-I_{CX_3}\sum_{k=1}^{3}\frac{\lambda_k^2}{I_{Gk}}\right)V_h \tag{28}$$

if the coupling with the rotation of the main frame is taken into account through the inertia moment.

As is given in equation (16), the energy unit of the dimensionless hamiltonian is $\left(\frac{\hbar^2}{I_{eff}}\right)$, which is 0.126382 kJ/mol for CH_3 and 0.063222 kJ/mol for CD_3. It implies that the energy parameter η in the dimensionless hamiltonian is much larger than 1 even for the low energy barrier such as V_h =3 kJ/mol.

Figure 3 shows the energy levels for V_h =5, 9 and 39 kJ/mol together with the potential energy curve. Near and over the barrier, the even and odd states are nearly degenerated, and it is clear that the quantum levels for CD_3 (the red lines of the right side) are more dense than for CH_3 (the blue lines of the left side).

Figure 4 shows how the energy levels of the internal rotations of CH_3 and CD_3 change with the barrier height V_h. Both figures show that the number of the states relevant to the thermochemical properties at the experimental temperature (RT_{300K} =2.52 and RT_{263K} =2.186 kJ/mol) is not large, but for a low barrier, a few states contribute to the partition function. For a high barrier, from at least two lowest states (0 e and 1 o labeled in the figures) is expected to be important. For a large integer K, the energy is approximately written as

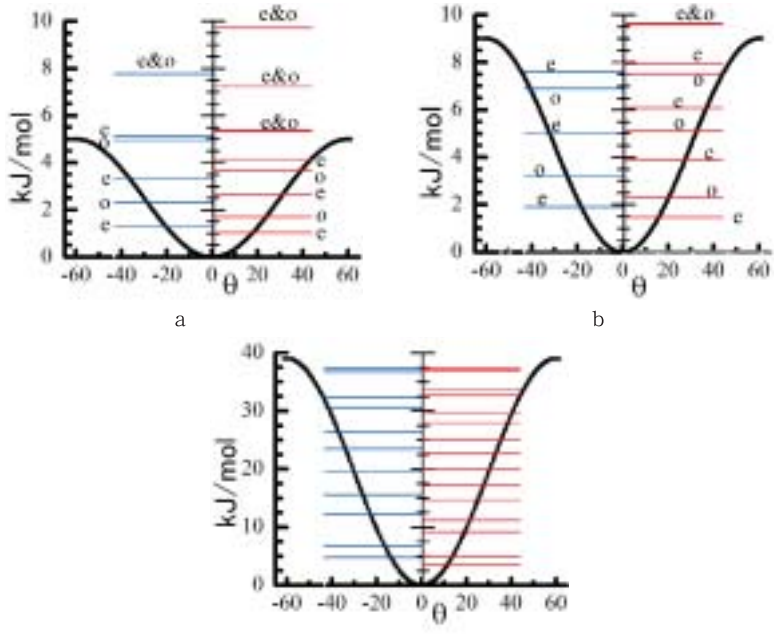


Figure 3. The potential energy curves and the internal rotation levels. The marks e and o stand for the state of the symmetry.
a) for V_h =5 kJ/mol, b) for V_h =9 kJ/mol, c) for V_h =39 kJ/mol.

$$\varepsilon_K \simeq \frac{1}{2}\left[(3K)^2\frac{\hbar^2}{I_{eff}} + V_h\right] \text{ kJ/mol for both odd and even states} \tag{29}$$

and Figure 4 demonstrates that this approximation does hold well for $K \geqq 4$ and $V_h < 25$ in CH_3 and for $K \geqq 6$ and $V_h < 25$ for CD_3. But the energies for the lower levels cannot simply be expressed analytically. It turns out that the energy of the low-lying states can be expanded in terms of the polynomial of the dimensionless parameter $(\eta)^{1/2}$. The fourth order plots for states e0 and o1, the lowest state of each symmetry, are accurate; the root square mean error is 0.999998 up to η=500. The second order plots also reasonably accurate; the root square mean error is 0.9998. The second order expression for these two states is

$$\varepsilon_K(X, V) = c_K^{(0)}\frac{\hbar^2}{I_X} + c_K^{(1)}V_h^{1/2}\left(\frac{\hbar^2}{I_X}\right)^{1/2} + c_K^{(2)}V \tag{30}$$

with $\left(c_{e0}^{(0)}, c_{e0}^{(1)}, c_{e0}^{(2)}\right) = (0, 1.6736658, 0.0253763)$ and

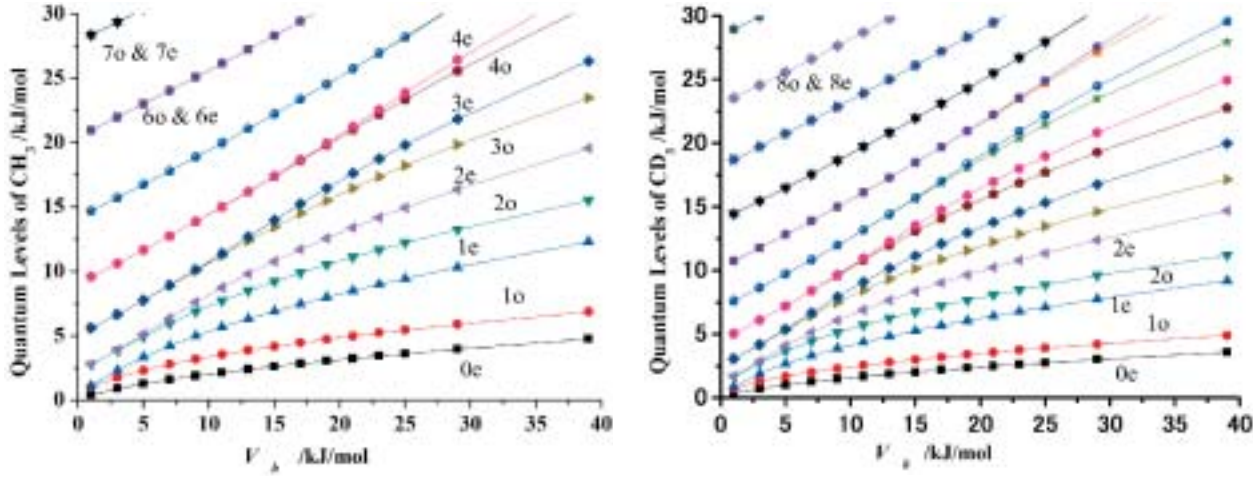
with $\left(c_{o1}^{(0)}, c_{o1}^{(1)}, c_{o1}^{(2)}\right) = (9/2, 2.4311447, 0.0213837)$

The second term is a product of $V_h^{1/2}$ and $\left(\frac{\hbar^2}{I_X}\right)^{1/2}$; this term represents the couping with the potential energy barrier and the inertia moment and plays a key role in the double delta.

The higher energy levels approximated in equation (29) contribute to the double delta $\Delta_{D-H}\Delta$ by the encapsulation only through the change of the population; the change of the energy levels induced by the increase of the barrier height V_h is independent of the inertia moment. So the lower energy levels, whose energies cannot be approximated by (29), are important in examining the contribution from the internal rotation to the isotope effects on the encapsulation equilibrium. In the following we first examine the isotope effects numerically by taking into account all of the quantum levels, and then to demonstrate how the second term of equation (30) influences the double delta $\Delta_{D-H}\Delta$, the two-state model is briefly discussed.

Nuclear spin statical weight

To evaluate the partition function of the methyl rotation, the nuclear spin statical weight for the quantum levels has to be considered. The internal rotational wave functions $\Phi_{ir}(\theta)$ of the methyl rotation of



a b

Figure 4. The V_h dependence of the internal rotational quantum levels. a) For CH_3, b) For CD_3.

molecule XCH_3 are classified by the sign change of the wave function when the angle θ is changed to $-\theta$. The total wave function $\Psi(\theta, I_1, I_2, I_3)$ of the methyl rotation including the nuclear spin wave function $\Phi_{ns}(I_1, I_2, I_3)$ should satisfy the nuclear spin statics. For instance, operate the mirror operation $\hat{\sigma}_1$ onto $\Psi(\theta, I_1, I_2, I_3)$, by assuming that the plane passes the hydrogen atom 1 and the carbon, and that the angle θ is measured from that plane,

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_1\Psi(\theta, I_1, I_2, I_3) &= \hat{\sigma}_1\left\{\Phi_{ir}^{\Gamma_{ir}}(\theta)\Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_2, I_3)\right\}\\ &= \left\{\hat{\sigma}_1\Phi_{ir}^{\Gamma_{ir}}(\theta)\right\}\left\{\hat{\sigma}_1\Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_2, I_3)\right\}\\ &= \Phi_{ir}^{\Gamma_{ir}}(-\theta)\Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_3, I_2)\\ &= \left\{\Gamma_{ir}\Phi_{ir}^{\Gamma_{ir}}(\theta)\right\}\{\Gamma_{ns}\Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_2, I_3)\}\\ &= \Gamma_{ir}\Gamma_{ns}\Psi(\theta, I_1, I_2, I_3)\end{aligned}$$

where we assume

$$\Phi_{ir}^{\Gamma_{ir}}(-\theta) = \Gamma_{ir}\Phi_{ir}^{\Gamma_{ir}}(\theta),$$

$$\Gamma_{ir} = +1 \text{ for even functions}$$

$$= -1 \text{ for odd functions}$$

and

$$\Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_3, I_2) = \Gamma_{ns}\Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_2, I_3)$$

where Γ_{ns} is the eigenvalue of the interchange operator $\hat{P}(2,3)$ as

$$\hat{P}(2,3)\Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_2, I_3) = \Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_3, I_2) = \Gamma_{ns}\Phi_{ns}^{\Gamma_{ns}}(I_1, I_2, I_3)$$

The product $\Gamma_{ir}\Gamma_{ns}$ has to be a characteristic value for the nuclear species depending on the boson or fermion as

$$\Gamma_{ir}\Gamma_{ns} = -1 \text{ for } CH_3$$

$$= +1 \text{ for } CD_3$$

Thus, for CH_3

$$\Gamma_{ns} = -1 \text{ for even functions}$$

$$= +1 \text{ for odd functions}$$

for CD_3

$$\Gamma_{ns} = +1 \text{ for even functions}$$

$$= -1 \text{ for odd functions.}$$

The eigenvalue of the interchange operator for the spin eigen functions $\Phi_{ns}(I, M_I; k)$ is determined by the total spin I of the function. For instance, the nuclear spin wave functions for H_2 are, as well known for the para and ortho hydrogen molecule,

$$\Phi_{ns}(1,+1;1) = \alpha(1)\alpha(2) \qquad \Gamma_{ns} = +1$$
$$\Phi_{ns}(0,0;1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)) \qquad \Gamma_{ns} = +1$$
$$\Phi_{ns}(1,-1;1) = \beta(1)\beta(2) \qquad \Gamma_{ns} = +1$$
$$\Phi_{ns}(0,0;1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)) \qquad \Gamma_{ns} = -1$$

Similarly the nuclear spin eigen functions of the H_3 part of CH_3 are $\Phi_{ns}(3/2, M_I; 1)$, $\Phi_{ns}(1/2, M_I; 1)$, and $\Phi_{ns}(1/2, M_I; 2)$ with $M_I = +I, +(I-1), \cdots, -(I-1), -I$. The explicit forms of $\Phi_{ns}(3/2, +3/2; 1)$ and $\Phi_{ns}(3/2, -3/2; 1)$ are

$$\Phi_{ns}(3/2, +3/2; 1) = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$$
$$\Phi_{ns}(3/2, -3/2; 1) = \beta(1)\beta(2)\beta(3)$$

which implies that $\Gamma_{ns} = +1$ for the wave function for $I=3/2$. The wave functions for $\Phi_{ns}(1/2, +1/2; k)$ for $k = 1,2$ are proper linear combinations of $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$, $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$ and $\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$ with $\Gamma_{ns} = -1$. Thus, the number of possible nuclear spin functions for even functions is $(2\times 3/2+1)=4$ and that for odd functions is $2\times(2\times 1/2+1)=4$; these values are called the spin statistical weights, w_s. The sum should be equal to 2^3.

The nuclear spin eigen functions for the D_3 part of CD_3 are $\Phi_{ns}(3, M_I; 1)$, $\Phi_{ns}(2, M_I; 1)$, $\Phi_{ns}(2, M_I; 2)$, $\Phi_{ns}(1, M_I; 1)$, $\Phi_{ns}(1, M_I; 2)$, $\Phi_{ns}(1, M_I; 3)$, and $\Phi_{ns}(0, M_I; 1)$. The explicit forms of $\Phi_{ns}(3, 3; 1)$ and $\Phi_{ns}(3, -3; 1)$ are

$$\Phi_{ns}(3, +3; 1) = |1, +1; 1\rangle |1, +1; 2\rangle |1, +1; 3\rangle$$
$$\Phi_{ns}(3, -3; 1) = |1, -1; 1\rangle |1, -1; 2\rangle |1, -1; 3\rangle$$

where $|1, m_s; j\rangle$ is the nuclear spin function of deuterium atom j. Thus, the eigen value Γ_{ns} of $\Phi_{ns}(3, M_I; 1)$ is $+1$. The eigen value Γ_{ns} of $\Phi_{ns}(I, M_I; k)$ is proved to be $(-1)^{[I]+1}$. The spin statistical weight for even functions is $(2\times 3+1)+3\times(2\times 1+1)=16$, and the spin statistical weight for odd functions is $2\times(2\times 2+1)+(2\times 0+1)=11$; the sum is 3^3. In evaluating the partition functions, these statistical weights have to be used.

Partition function of the methyl rotation and the auxiliary functions

The partition function of the internal rotation of a methyl group is a function of the barrier height V_h and temperature T as well as the mass of the hydrogen atom and is written as

$$Z^{i_r}(\mathrm{X}, V_h; T) = \frac{1}{\sigma_s}\left[\sum_{K=0} w_{se}(\mathrm{X})\exp(-\beta\varepsilon_{Kg}(X, V_h)) + \sum_{K=1} w_{so}(\mathrm{X})\exp(-\beta\varepsilon_{Ku}(X, V_h))\right] \tag{31}$$

where σ_s is a symmetry number and $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$. The statistical weights $w_{se}(\mathrm{X})$ and $w_{so}(\mathrm{X})$ are determined in the previous subsection for X=H and D. The weights are normalized to 1. The sum is taken till the term becomes smaller than a threshold value. Here it is assumed that the internal rotations of two methyl groups of both ends of a guest molecule is not coupled with each other. Because we are interested only in the deuteration effects, it is convenient to define an auxiliary function

$$\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h; T) \equiv \ln\left(\frac{Z^{i_r}(\mathrm{D}, V_h; T)}{Z^{i_r}(\mathrm{H}, V_h; T)}\right) \tag{32}$$

By comparing this definition with equation (12), $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G$ is now

$$\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G = -\beta^{-1}\{\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h^{AG}; T) - \Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h^{G}; T)\} \tag{33}$$

where V_h^{AG} is the barrier height of the methyl group in the encapsulated guest molecule and V_h^{G} is the barrier height if the guest molecule is outside of the capsule. In the computation, a new auxiliary function

$$\mathcal{Q}(V_h; T) \equiv -\beta^{-1}\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h; T) \tag{34}$$

is defined, where $\beta \equiv k_B T$. At each temperature T it is this function that is evaluated for a given V_h. The change $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G$ is

$$\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G = \mathcal{G}(V_h^{AG};T) - \mathcal{G}(V_h^{G};T) \tag{35}$$

which clearly indicates the "double" delta. Similarly the auxiliary function $\mathcal{H}(V_h;T)$ and $S(V_h;T)$ can be defined as

$$\mathcal{H}(V_h;T) \equiv -\frac{\partial}{\partial\beta}\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h;T) \tag{36}$$

$$S(V_h;T) \equiv k_B\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h;T) - \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial\beta}\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h;T) \tag{37}$$

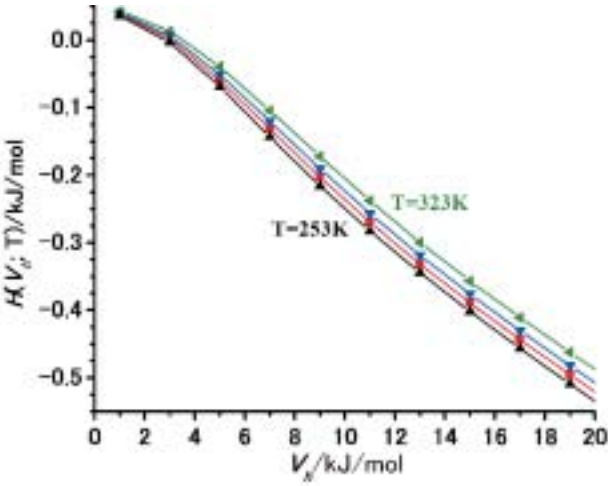


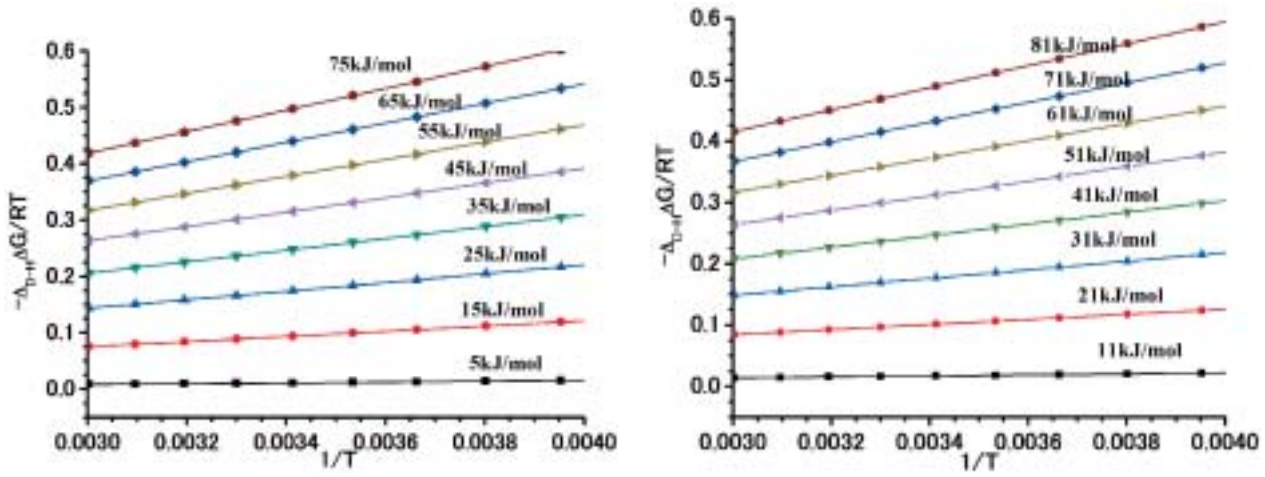
Figure 5. The auxiliary function $\mathcal{H}(V_h;T)$ for T=323 (leftward triangle), 293 (square), 273 (downward triangle) and 253 K (upward triangle).

Figure 5 shows the V_h dependence of the auxiliary function $\mathcal{H}(V_h;T)$, which is a decreasing function of the barrier height V_h. It implies that if the barrier height V_h increases by the encapsulation, the enthalpy change $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H$ is negative, which is consistent with the experimental finding (2). Similarly, The auxiliary function $S(V_h;T)$ is also a decreasing function of V_h, again consistent with the finding (3). The cause of the negative values is discussed later.

COMPARISON WITH THE EXPERIMENTS

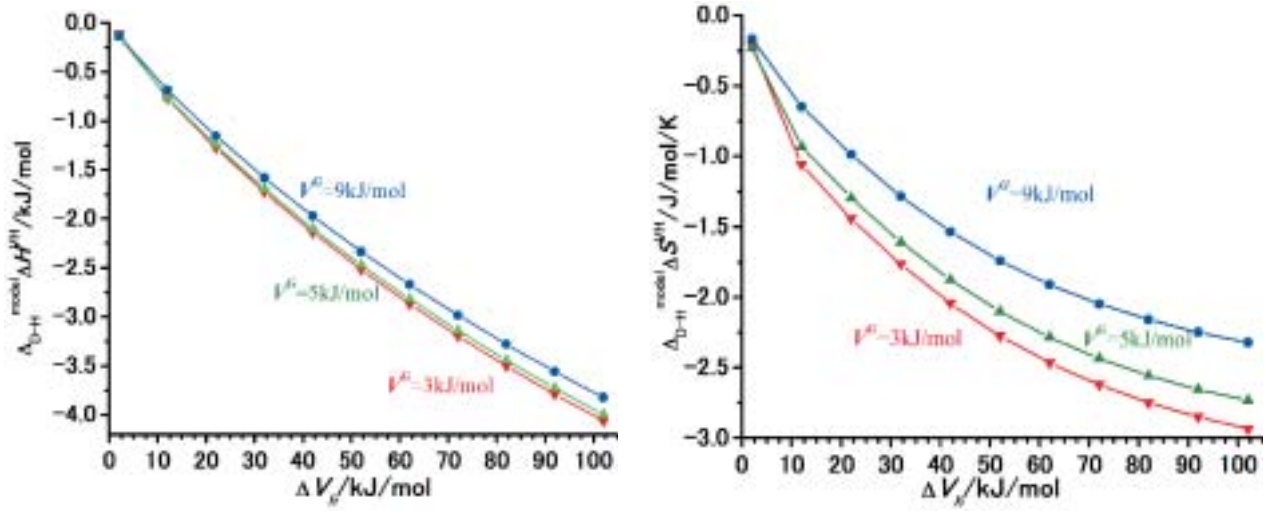
As Figure 5 shows, the function $\mathcal{H}(V_h;T)$ is temperture-dependent. The thermal energies at 323 K and 253 K are 2.93 kJ/mol and 2.10 kJ/mol, respectively, and thus, as is seen in Figures 3 and 4, the population of the lower levels is temperature-dependent at these temperatures. Therefore, the direct evaluation of $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H$ in Figure 5 does not correspond to the slope of the Van't Hoff plots, which assumes that ΔH and ΔS are constant. In Figure 6, the "theoretical" Van't Hoff plots, $-\frac{\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta G}{RT}$, are shown by assuming that the barrier height of the methyl internal rotation outside of the capsule is V_h^G =3kJ/mol in Figure 6a and V_h^G =9kJ/mol in Figure 6b. The slope and the intercept of these linear plots correspond to $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H^{VH}$ and $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta S^{VH}$ in Table 1, respectively, and they are summarized as a function of the increase in the barrier height $\Delta V_h \equiv V_h^{GA} - V_h^G$ in Figure 7a and 7b. To draw the curves of Figure 7, the slope and the intercept of the plots in Figure 6 are multiplied by 2, by assuming that the methyl group of both ends of the guest molecule independently and equally contributes to the change of the thermochemical properties.

As is clearly shown in Figure 7, the estimated $\Delta_{\mathrm{D-H}}^{\mathrm{mod}\,el}\Delta H^{VH}$ is comparable to those $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H^{VH}$ Table 1 determined by the experiments, though a rather large (30 to 90 kJ/mol) change $\Delta V_h \equiv V_h^{AG} - V_h^G$ in the



a b

Figure 6. The "theoretical" Van't Hoff plots for several V_h^{AG}. In a) the barrier height $V_h^G = 3$ kJ/mol and in b) $V_h^G = 9$ kJ/mol is assumed.



a b

Figure 7. The theoretical double delta as a function of $\Delta V_h = V_h^{AG} - V_h^G$, a) $\Delta_{D-H}\Delta H^{VH}$ and b) $\Delta_{D-H}\Delta S^{VH}$ evaluated from the slope and intercept of the plots in Figure 6.

barrier height by the encapsulation has to be assumed. With the same change ΔV_h, however, the estimated $\Delta_{D-H}^{mod\,el}\Delta S^{VH}$ is a half to a quater of those numbers $\Delta_{D-H}\Delta S^{VH}$ in Table 1.

The barrier height V_h^G of the methyl group of the guest molecule in solution is expected to be not high; less than 10 kJ/mol. The barrier height V_h^G for A_1BBA_1 with a preliminary MM2 calculation is 5 kJ/mol. Figure 7a indicates that $\Delta_{D-H}^{mod\,el}\Delta H^{VH}$ is not sensible to V_h^G, but that $\Delta_{D-H}^{mod\,el}\Delta S^{VH}$ is dependent on V_h^G; the smaller V_h^G, the larger $|\Delta_{D-H}^{mod\,el}\Delta S^{VH}|$. The ratio of the equilibrium constants $\left(\frac{K_D^{eq}}{K_H^{eq}}\right)$ can be evaluated using $-\frac{\Delta_{D-H}\Delta G}{RT}$. As the experimental summary (1), the ratio is larger 1; because of the underestimation of $|\Delta_{D-H}^{mod\,el}\Delta S^{VH}|$, the estimated ratios are too large for $V_h^G \simeq 3$ to 9 kJ/mol and $\Delta V_h \simeq 30$ to 90 kJ/mol.

Two-state model

Upto here, the figures are drawn based on the numerical calculations. To demonstrate which terms are the key in the negative signs in $\Delta_{D-H}^{mod\,el}\Delta H^{VH}$, the enthalpy change is evaluated using the two-state model. Only the lowest state of each symmetry, e0 and o1, is taken into account. As is seen in Figure 4, the two-state model does work only for a high barrier. Their energies are approximated in equation (30). In evaluating the partition function, the high temperature approximation

$$\exp\{-\beta(\varepsilon_{o1}(\mathrm{D},V)-\varepsilon_{e0}(\mathrm{D},V))\} \simeq 1-\beta(\varepsilon_{o1}(\mathrm{D},V)-\varepsilon_{e0}(\mathrm{D},V))$$
$$\ln\{1-w_o\beta(\varepsilon_{o1}(\mathrm{D},V)-\varepsilon_{e0}(\mathrm{D},V))\} \simeq -w_o\beta(\varepsilon_{o1}(\mathrm{D},V)-\varepsilon_{e0}(\mathrm{D},V))$$

is used. Then, the partition function difference $\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h,T)$ is

$$\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h,T) \simeq -\beta(\varepsilon_{e0}(\mathrm{D},V)-\varepsilon_{e0}(\mathrm{H},V)) - w_o^{\mathrm{D}}\beta(\varepsilon_{o1}(\mathrm{D},V)-\varepsilon_{e0}(\mathrm{D},V))+w_o^{\mathrm{H}}\beta(\varepsilon_{o1}(\mathrm{H},V)-\varepsilon_{e0}(\mathrm{H},V))$$

and the auxiliary function $\mathcal{H}(V_h;T)$ is

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(V_h;T) &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\Xi_{\mathrm{D-H}}(V_h,T)\\ &\simeq c_{e0}^{(0)}\left(\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{D}}}-\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{H}}}\right)+c_{e0}^{(1)}V_h^{1/2}\left\{\left(\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{D}}}\right)^{1/2}-\left(\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{H}}}\right)^{1/2}\right\}\\ &+w_o^{D}\left[\left(c_{o1}^{(0)}-c_{e0}^{(0)}\right)\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{D}}}+\left(c_{o1}^{(1)}-c_{e0}^{(1)}\right)V_h^{1/2}\left(\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{D}}}\right)^{1/2}+\left(c_{o1}^{(2)}-c_{e0}^{(2)}\right)V_h\right]\\ &-w_o^{H}\left[\left(c_{o1}^{(0)}-c_{e0}^{(0)}\right)\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{H}}}+\left(c_{o1}^{(1)}-c_{e0}^{(1)}\right)V_h^{1/2}\left(\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{H}}}\right)^{1/2}+\left(c_{o1}^{(2)}-c_{e0}^{(2)}\right)V_h\right]\end{aligned}$$

In the double delta, $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H=\mathcal{H}(V_h^{GA};T)-\mathcal{H}(V_h^{A};T)$, the term $c_{e0}^{(0)}$ is canceled out, and the leading terms are those of $c_{e0}^{(1)}$. By inserting the numerical values for the inertia moments, the statistical weights and the coefficients of the polynomial fits in (30), we get

$$\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H/\ \mathrm{kJ/mol} \simeq -0.2313\left\{(V_h^{GA})^{1/2}-(V_h^{G})^{1/2}\right\}+3.7\times10^{-4}\,(V_h^{GA}-V_h^{G})$$

Because $\left(\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{D}}}\right)^{1/2}-\left(\frac{\hbar^2}{I_{\mathrm{H}}}\right)^{1/2}$ is negative and $\left(c_{o1}^{(1)}-c_{e0}^{(1)}\right)$ is positive, the auxiliary function $\mathcal{H}(V_h;T)$ has a negative slop as a function of V_h, and thus, $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H$ becomes negative. With a little more complicated equation, the negative $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta S$ can be shown with a simple two-state model.

DISCUSSION AND REMARKS

Assuming only the change of the barrier height of the methyl internal rotation of the guest molecule caused by the encapsulation, we can qualitatively explain the experimental findings (2), (3), and (4) in the large isotope effects on the chemical equilibrium of the encapsulation reaction. The model gives us the correct order of magnitude of $\Delta_{\mathrm{D-H}}\Delta H^{VH}$. Because the change of the barrier height of the methyl group is not simply related to the total binding of the encapsulation, the double delta, $\Delta_{\mathrm{D-H}}^{\mathrm{mod}\,el}\Delta H^{VH}$ and $\Delta_{\mathrm{D-H}}^{\mathrm{mod}\,el}\Delta S^{VH}$, are not necessarily correlated to the encapsulation equilibrium itself as the finding (4) describes. Thus, our simple model is consistent of four of the characteristics in Table 1. Besides, the increase of the rotational barrier of the end methyl groups is also congruent with a picture of the methyl CH non-covalently interacting with the π electrons of the phenyl groups of the host cage.

But, with the current simple model, an apparently large change ΔV_h by the encapsulation is required for $\Delta_{\mathrm{D-H}}^{\mathrm{mod}\,el}\Delta H^{VH}$. If the methyl rotation is coupled with the main frame of the guest molecule, the real value of the barrier is reduced by a factor given in equation (28). The factor does differ not much from 1; the factor is not enough small to reduce the large ΔV_h to a reasonable value. Furthermore, $|\Delta_{\mathrm{D-H}}^{\mathrm{mod}\,el}\Delta S^{VH}|$ is too small compared with those in Table 1. So it is clear that more sophisticated low-frequency modes also contribute to the isotope effects of the encapsulation equilibrium. Those modes have to be influenced by the replacement of CH_3 with CD_3. Three of the torsional modes of the whole guest molecule inside of the cage are the best candidates. The inertia moment of the long axis is not much changed by the deuteration, and it is partly taken into account through the factor in equation (28). The axes of other two torsional modes are perpendicular to the long axis, and the replacement of CH_3 with CD_3 may change their inertia moments more than that of the long axis, because the masses of the ends of the long molecules are changed. To assess the contribution from those modes, the guest specific calculations are required. In reality, inside of the cage, two methyl rotations and three torsional motions of the guest molecule are coupled. To correlate the numbers in

Table 1 with the theoretical values quantitatively, a little more sophisticated model studies specific to the guest molecule than the present one are required.

Although the quantitative explanation cannot be reached with the current model study, it is certain that the change of the barrier height of the methyl groups by the encapsulation is the key player of the observed large isotope effects. The dynamics and molecular interaction inside of the cage can be revealed by exploring the observed isotope effects.

Acknowledgement

The work was started when one of the authors (SI) was a special professor of Hiroshima University under the Special Coordination Funds for Promoting Science and Technology from MEXT, Japan in 2004-2008. He sincerely thanks Prof. M. Aida of Hiroshima University for giving him an opportunity to return to the research. The work is partially supported by the Grants-in-Aid for Science Research (No.17550012 and 20550018) of JSPS.

REFERENCES

1) T. Haino, K. Fukuda, H. Iwamoto, and S. Iwata, *in preparation* (2009).
2) K. -W. Chi, C. Addicott, Y. Kryschenko, and P. Stang, *J. Org. Chem.,* **69**, (2004) 964.
3) K. Kobayshi, Y. Yamada, M. Yamanaka, Y. Sei, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem, Soc.*, **126**, (2004) 13896.
4) T. Haino, M. Kobayashi, M. Chikaraishi, and Y. Fukazawa, *Chem. Commun*., (2005) page 2321.
5) T. Haino, M. Kobayashi, and Y. Fukazawa, *Chemistry European J,*, **12**, (2006) 3310.
6) K. Fukuda, M. Kobayashi, T. Haino, and Y. Fukazawa In *The Spring Anual meeting of Chem. Soc. Japan*, (2007).
7) F. Mohamadi, N. Richards, W. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendricksen, and W. Still, *J, Comp. Chem.*, **11**, (1990) 440.
8) Hobza, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sec. C*, **100**, (2004) 3.
9) Y. -L Zhao, K. Houk, D. Rechavi, A. Scarso, and J. J. Rebek, *J. Amer, Chem. Soc.*, **126**, (2004) 11428.
10) K. Pitzer and Brewer, *Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1961.
11) K. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **5**, (1937) 469.
12) K. Pitzer and W. Gwinn, *J. Chem. Phys,*, **10**, (1942) 428.
13) J. Li and K. Pitzer, *J. Phys, Che.*, **60**, (1956) 466.
14) H. Nielsen, *Phys. Rev*., **40,** (1932) 445.

ガラス状態におけるβ緩和の研究: 2成分ソフトコアモデルの分子動力学シミュレーション

樋渡保秋* 村中 正** 松井 淳***

The Study of the β relaxation: The Molecular Dynamics Simulation for the Binary Soft-Sphere Model

Yasuaki HIWATARI*, Tadashi MURANAKA** and Jun MATSUI***

Through recent extensive considerations of the dynamical properties of glassy materials it became quite certain nowadays that there are at least two additional dynamical modes to the corresponding crystalline solids, which are conventionally called the α and β relaxations. The dynamical nature of the α relaxation is mainly due to the jump motions, which contributes to the self diffusion of particles and the viscosity of the system as well. Therefore the α relaxation corresponds to the longest characteristic time scales in glassy states. On the other hands the β relaxation is much more mysterious than the α relaxation. It has been well understood by experiments, computer simulations and the relevant theories that the β relaxation takes place in the time scales which are several tens times longer than the periods of vibrations of particles (inverse of Einstein frequencies) and several hundreds times or even much shorter than the α relaxation. It is our aim in the present discussion to make clear as precisely as possible the dynamical propensity of the β relaxation with particle motions in glassy states. For such purposes we study the binary soft-sphere model with molecular dynamics simulations on the 2 D model for different system sizes up to more-than million numbers of particles. We will carefully study the simulation data obtained and then see system-size dependent (abnormal) behaviors using the dynamical correlation coefficient previously defined by us, which indicates a sort of vector-like correlations of the displacement vectors among near-by particles. We will see that the system-size dependence and the spatial heterogeneity reflect typically on the spatial heterogeneity of squared displacements of particles.

ま え が き

ナノスケールで生じる自然現象には様々なものがあるが, いずれも大きさが 1 nm〜100 nm 程度の密度揺らぎに起因したものであると規定することが出来る. 密度揺らぎが比較的安定な構造をとるもの (例えば, フラーレン分子など) もあるが構造が明確でない諸々のナノスケール揺らぎ現象の存在が明らかにされつつある. このような現象の分子論的な解明にコンピュータシミュレーションは極めて有力な手法であることが分かる. その最大の理由は, 平衡状態におけるマクロ変数の平均値を求める理論や実験データは比較的容易に得られることがあっても, 非平衡状態はもとより, 平衡状態においても系が非一様である場合に局所的な情報 (物理値) やその時間発展を得ることは甚だ困難であるからである. 分子動力学シミュレーションはこれらの困難にも回避できる可能性を持つ魅力的な方法である. 本稿では, 高過冷却液体およびガラス状態における動的な非一様性 (dynamical heterogeneity) について考察したものである. 一般に液体を徐冷すると融点直下で結晶に転移することが知られているが, 液体を急冷すると, 融点以下の温度においても結晶することなく過冷却液体として存在することが知られている. さらに温度が下げると一見すると液体の構造のまま凍結したガラス状態が得られる. 高過冷却液体とガラス状態とでは何がどのように異なるのであろうか？

2009年1月30日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 愛知工業大学
*** 九州大学理学部

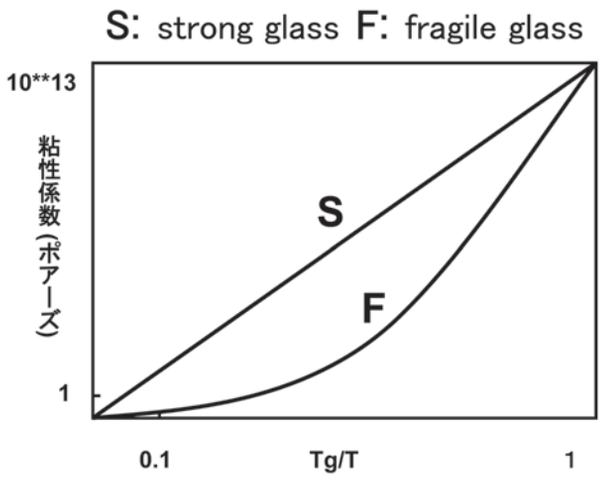


図 1. 粘性係数の温度依存性 (概念図).

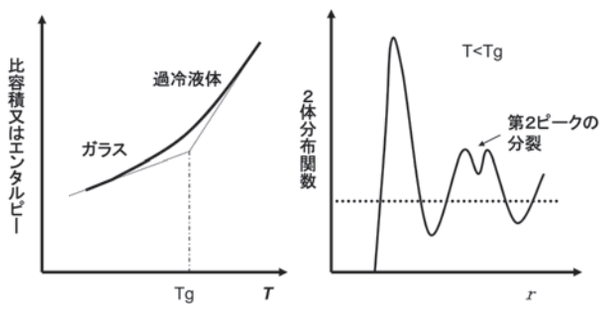


図 2. Fragile ガラスの Tg 近傍の振舞い (概念図).

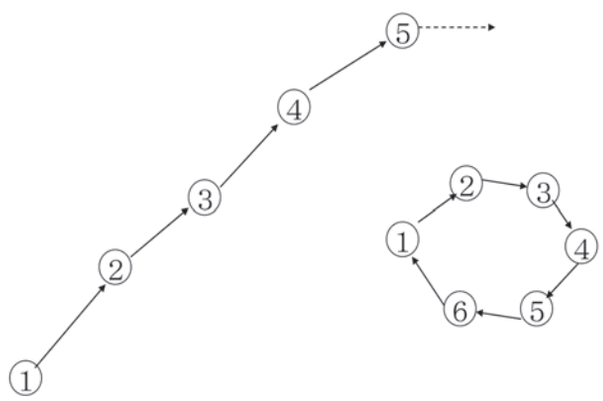


図 3. 連動ジャンプ運動 (レビー跳躍) の概念図.
数字は粒子番号を, 矢印はジャンプ運動の方向を表す

粘性の値は温度の降下と共に指数関数的に増加し, 融点直下の液体に比べて遥かに大きくなる. 通常粘性の値が 10 の 13 乗ポアーズに達する点 (温度) をガラス転移 (温度 Tg) と呼び, この意味で, ガラス転移は液体的なものから固体的なものへ性質が変わる一種の転移と見なすことができる. 図 1 は粘性係数の温度依存性の概念図を表したものであるが, 共有結合のネットワーク構造を有するいわゆるストロング・ガラス (S) とそうでないフラジャイル・ガラス (F) によって大きく異なることが知られて

$$CM_i(t) = \frac{\dfrac{1}{M}\displaystyle\sum_{j=1}^{M} d\mathbf{r}_i(t)\cdot d\mathbf{r}_j(t)}{\dfrac{1}{N}\displaystyle\sum_{i=1}^{N} d\mathbf{r}_i(t)\cdot d\mathbf{r}_i(t)}$$

協調運動指数CMi(t)
i粒子とj粒子の時間tの間の変移（移動）ベクトルの内積をM個のj粒子（iの近接粒子, または限られた領域）について平均した量を表す. 分母は無次元量にするための規格化因子.Nは全粒子数を表す.

図 4. β 緩和を表すためのベクトル相関関数.

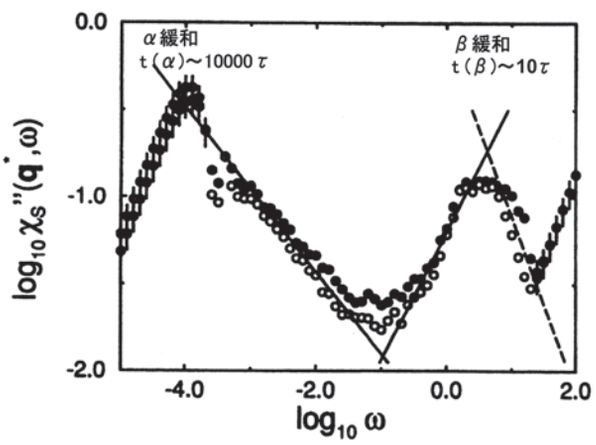


図 5. α 緩和と β 緩和の時間スケール. 縦軸は感受率の虚部を表す.
J. MATSUI, T. ODAGAKI and Y. HIWATARI, Phys. Rev. Letters, 73, 2452-2455 (1994) より転載

いる. この違いは, ストロング・ガラスとフラジャイル・ガラスとで原子拡散の機構に本質的な相違があること示唆するものであるが, 近年の分子動力学シミュレーションの研究成果により明らかにされつつある. なお図には示していないが, 通常融解温度 Tm とガラス転移温度 Tg の間には経験則 Tg/Tm≒2/3 が成り立つことが知られていることを補足する. なお, ガラス転移は通常の相転移とは異なり, システムの「緩和時間が実験の測定時間と同程度またはそれ以上に達する」ことから生じる見かけの転移であると見なすのが適当である. 何故なら, ガラス転移温度は生成方法 (冷却速度など) によって変化することが知られていて, これなどはそのことを端的に表している (熱力学的な相転移は生成方法によらない). 通常のガラスのように非平衡緩和が測定時間よりも極めてゆっくりしている場合には測定時間の範囲でシステムは擬似的平衡状態に近い状態と見なすことも可能であるかも知れない. 図 2 はガラス転移点近傍で観測される熱力学的な振舞いのよく知られた例である.「ガラス (転移)

とは何か？」について Vogel (1921), Fulcher (1925), Tammann (1926), Adam-Gibbs (1965) らの先駆的な研究を含めおよそ 1 世紀にもわたって研究がなされているがまだその全容が解明されたとは言い難い. 近年では, ガラス転移点近傍における原子運動の特長を詳しく調べる研究が可能となりガラス状態の動的異常性についての研究が過去にも増して発展して来ているが, これの研究に分子シミュレーションの果たす役割は大きい. 実験によると,「およそありとあらゆる物質がガラス化できるようである」とするならば, ガラス状態の本質は個々の物質によらないと考えることもできる. このような観点から我々は最も簡単なモデル液体を考え, この系の分子動力学シミュレーションを実行することからガラス転移点近傍における原子運動の特長を考察し, ガラス状態の特徴的な原子運動として協調的ジャンプ拡散運動 (図 3) と協調的原子ずり運動があることを明らかにした (図 4). 前者の時間スケールはナノ秒からマイクロ秒にも達し, このために分子シミュレーションによる研究が困難であるが, これに対して後者はそれよりも数百〜数千倍短い時間スルールで生じるので分子動力学シミュレーションによる研究が比較的容易である (図 5). この方法により β 緩和の本質を探ることが本研究の主目的である. これに関してまとめた論文 (Progress of Theoretical Physics Supplement, Kyoto, Japan, 2009) を以下に表す.

The study of the dynamical heterogeneity in the β-relaxation time regime: the two-dimensional molecular dynamics simulation with soft-sphere particles

Tadashi Muranaka[1], Jun Matsui[2], and Yasuaki Hiwatari[3] *)

[1]*Aichi Institute of Technology, Aichi, Japan,* [2]*Kyushu University, Fukuoka, Japan, and*
[3]*Toyota Physical & Chemical Research Institute, Aichi, Japan*

We study the dynamical propensity of the β relaxation using the two-dimensional molecular dynamics simulation of the binary soft-sphere model. The correlative motion of particles and the dynamical heterogeneity in the β relaxation time regime is studied in detail with the correlation function $CM_i(t)$, which has previously been introduced by us and found to be an effective measure of vector-like correlative motions of particles among surrounding particles. It is found that the correlation is enough long-lived and long-ranged to bring significant system-size dependence of the mean-squared displacements in the intermediate time region of our concern.

§1. Introduction

The study of the glass transition and the characteristic features for glassy states have been made over many decades from both static and dynamical points of view.[1)–12)] Through rather recent extensive considerations of the dynamical properties to those issues it became quite certain nowadays that there are at least two additional dynamical modes to the corresponding crystalline solids, which are conventionally called the α and β relaxations.[13)–18)] The dynamical feature of the α relaxation is mainly due to the jump motion,[13)–15)] which contributes to the self diffusion of particles and the viscosity of the system as well. Therefore the α relaxation corresponds to the longest characteristic time scales in glassy states. On the other hands the β relaxation is still more mysterious than the α relaxation is.[19)–28)] It has been well understood by experiments, computer simulations and the relevant theories that the β relaxation takes place in the time scales which are several tens times longer than the vibrations of particles (inverse of Einstein frequencies) and several hundreds times shorter than the α relaxation time.[18)] In the glass community there are problematic discussions about the definition of dynamical modes that may realize in glassy materials. Through the previous studies it has been made clear that the equimolar binary soft-sphere model glass, the same model as that we consider here, indicates two different dynamical modes in addition to the vibrations of particles (contributing to simple Debye-Waller factors).[29)–32)] With various investigations and analyses for those properties in our previous studies it is definitely certain that those two modes share well corresponding α and β relaxations in real glass materials.

The physical origin of the β relaxation is still not yet well understood in the same foot as the α relaxation in spite of a number of works done with computer simulations

*) The author to whom the correspondence should be: Riken-hiwatari@mosk.tytlabs.co.jp

typeset using $\mathcal{PTP}$TEX.cls ⟨Ver.0.9⟩

so far.[18),33)–37)] Then it is our intention here to focus on the study of the β relaxation by looking at the motions of particles carefully using the molecular dynamics (MD) simulation data for a number of different system sizes of ten thousands to more than a million of particles. The β relaxation takes place in the time scales of the order of or longer than 10 times τ, where the τ is the reduced unit of time. The period of vibrations of particles is about 0.4 τ(note that 1MD time step=0.001τ). This is a great advantage for us from points of the simulation study simply because of such time scales compared with the α relaxation, which is much longer. The purpose of the present study is to discuss and make clear as precisely as possible the feature of motions of particles in the glassy states of the 2-dimensional binary soft spheres model. We will carefully investigate the dynamical heterogeneity and abnormal fluctuations which may depend on the system size. The most interesting questions in relation to the β relaxation, which we will study here, are:

(i) What types of correlations in local displacements of particles are seen? The feature of local particles motions is typically studied with squared displacements of particles as a function of time. The spatial distribution of the magnitude of squared displacements of particles for any give time elapse from a given certain initial time is obtained by the computer simulations. The squared displacement of particles is a scalar quantity defined by the inner product of two same displacement vector of each particle. Therefore any correlation among the near-by particles, even if it exists, bases upon only an indirect origin. However the dynamical coefficient $CM_i(t)$ previously defined by us[33)] as represented below, is much better to see the collective/correlative motions among the near-by particles of each particle by a natural way:

$$CM_i(t) = \frac{\frac{1}{M}\sum_{j=1}^{M} d\mathbf{r}_i(t) \cdot d\mathbf{r}_j(t)}{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} d\mathbf{r}_i(t) \cdot d\mathbf{r}_i(t)} \tag{1}$$

This quantity is defined by the inner product of the two displacement vectors of the i-th particle and the surrounding j-th particles, where N and M are the numbers of i-th and j-th particles, respectively. Finally we take a summation (average) over the surrounding particles within an appropriate distance or any region, typically the first shell centered at the i-th particle. Therefore this reflects a direct correlation of motions among near-by particles: Such a summation becomes small enough when there is little correlation in directions of the displacements between the i-th particle and surrounding near-by particles, while it becomes larger when those directions are significantly correlated, such as for example nearly parallel. We will see if the parallel movement of particles happens in glassy states for intermediate time scales. The dynamical correlation defined above can easily be extended to see correlations between the i-th particle and any distant j-th particles by taking a sum over a corresponding distance or any region.

(ii) Is there any clear correspondence between the magnitude and spatial distribution of the squared displacements of particles and the dynamical correlation

$CM_i(t)$? We wish to know if there is any relation between these two dynamical quantities. This definitely provides us with more proper understanding of the reality and nature of the dynamical fluctuations and heterogeneity in glasses. We will see that our MD simulation data show clearly strong correlations between the magnitudes and the spatial distribution of the squared displacements of particles and the dynamical (vector-like) correlations in the intermediate time range approximately longer than 10 times the periods of vibrations of particles.

(iii) And what about the life time or memory time and spatial size of these dynamical correlations? Then we will discuss how long the dynamical heterogeneity lasts and changes into a new one. In studying these effects we first above all define the size of the heterogeneity with simulation outputs (configuration data at any time). For a given time interval t from an arbitrary chosen initial time we will compute $CM_i(t)$ for every i, assuming an appropriate range of the summation over the nearby particles within 2 σ_1, where the σ_1 is the diameter of small species. Then with these values of $CM_i(t)$ we will pick up top 30% out of all values (particles), which we will conventionally call correlated particles. Then with such correlated particles we will make a cluster analysis by finding out whether these particles can connect to each other within $1.6\sigma_1$. This analysis finds rather easy, but it turns out that the difficulty comes in studying how such clusters change according to the time. The clusters change rather frequently with increasing times, which make it difficult to determine literally the life time of such clusters. Therefore, we give up this analysis, and will do somewhat different analysis, which we will discuss in detail later.

(iv) Is there any clear origin between local static structures and the above dynamical correlations? This question may be one of the most difficult to answer in glassy states for the glass transition is naturally the dynamical transition, in which there is no change of the order parameter unlike usual phase transitions. There are few studies so far which have tried these problems. It is still unknown whether the dynamical heterogeneity found is related to any physical origin of static structures. Cooper and Harrowell[34] recently have computed the propensity of dynamics, vibrations and jump motions, for given static structures obtained by their MD simulations for a similar model to ours. They computed molecular motions with the same initial configuration but different velocities with a Maxwell-Boltzmann distribution. Through these calculations they have suggested a positive statement on a relation between the static structures and the heterogeneity in dynamics in a glassy state. This is the first time to describe it in a relatively clear way, and is interesting enough to suggest somewhat more mysterious science hidden in glassy states than those ever considered. We have also found in the present study a similar result as far as the relative relation between the relatively small displacements of particles (much less than an averaged nearest-neighbor distance) revealed by the squared displacements of particles in the time scales of the β relaxation and the jump motions allowing much larger displacements of particles (equivalent to an averaged nearest-neighbor distance), supporting that the jump motions are more likely to take place in the correlated particle clusters. Our preliminary results dictate that the jump motions in such correlated clusters are approximately three times more often to take place than the others,[33] though further studies are required to make this clearer. The

propensity of dynamics and heterogeneity may depend on both the static structures and velocity distribution. This is still an open question. It needs further studies how to specify the structural properties in parallel to the propensity of the dynamical heterogeneity.

We have ever made a number of works to try to find characteristic features of static structures, including the pair distribution function, the excess free-energy distribution,[38),39)] etc. Certainly these are not enough. One possible way to try these issues is to study both the dynamical heterogeneity with cluster analyses mentioned above and static propensities belonging to each cluster in parallel ways. We may expect some significant properties on such clusters such as local potential energies per particles, the distribution of velocities (local kinetic energies), the time reversal property of particle motions etc. These may be interesting tasks and we wish to study some of them in following works. Before doing it we like to understand more clearly the reality of the dynamical heterogeneity by use of vector-like correlations of particle motions in detail in a wide range of the time window, ranging from the shortest microscopic time scales (inverse of the Einstein frequencies) to some hundreds longer time scales, which is the main purpose of the present study. It should be noted that the binary soft-core model which we study is naturally different from any poly-disperse model and others, in which local crystalline structures are possibly found,[40)] but this is not the case in our model. Therefore we should be careful to distinguish both models, even though there may be shares otherwise.

§2. Model and MD simulation

We have carried out MD simulations for a simple model of fragile glasses, in which interactions between particles are given by the following equations:

$$U_{ij} = \varepsilon \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} \tag{2}$$

where, $\sigma_{\alpha\beta} = \dfrac{\sigma_\alpha + \sigma_\beta}{2}, r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$. The σ_α is the diameter of i-th particle, and σ_β is the diameter of j-th particle. We study equimolar binary soft spheres in two-dimension (2-D) with the particle-size ratio 1.4 ($\sigma_1 : \sigma_2 = 1.0 : 1.4$), which corresponds to a nearly double area-size difference, the same one as that we have previously studied. The ratio of mass is $m_1 : m_2 = 1 : 2$, $\varepsilon = 1.0$, and the reduced time $\tau = \sqrt{m_1\sigma_1^2/\varepsilon}$. The same model has been extensively studied with molecular simulations.[14)–16)]

This model provides the only one parameter Γ_{eff} to distinguish states instead of two (density and temperature) apart from the size-ratio.

$$\Gamma_{eff} = \Gamma(\frac{\sigma_{eff}}{\sigma_1})^2; \Gamma = \rho^* T^{*-\frac{1}{6}}, \sigma_{eff}^2 = \sum_\alpha \sum_\beta \chi_\alpha \chi_\beta \sigma_{\alpha\beta}^2 \tag{3}$$

where, the concentration $\chi_1 = \chi_2 = 0.5$, the reduced number density $\rho^* = N/S = 0.8$, and the reduced temperature $T^* = k_B T/\varepsilon$. Note that the glass transition of the present model takes place at $\Gamma_{eff} \sim 1.30$, and thus glassy states correspond to $\Gamma_{eff} > 1.30$. It has been found that this model exhibits dynamical behavior characteristic

to glassy materials like slow and fast processes and more interestingly does the dynamical heterogeneity as well. Therefore it is nice for us to take the same model in the present study, too and to investigate further dynamical propensities in fragile glasses.

§3. Results and discussions

In this paper the parameters are fixed at $\Gamma_{eff}=1.40$ and $T^*=0.3372$. Figure 1 illustrates the relative strength of the dynamical correlation $CM_i(t)$ with the darker marks for the stronger correlation. The figure (A) is for $t=1\tau$, and the figure (B) is for $t=10\tau$. It is clearly found that the largest and second largest clusters for the latter case become much larger than those for the former case, which extend to almost the full system size. (Note that the numbers of dark particles are the same for each.) This means that the dynamical heterogeneity of $CM_i(t)$ is significantly time dependent and the size of the heterogeneity reaches to the full system size almost around $t=10\tau$ for the present case. We have studied the same analysis with the squared displacements of particles. The results are quite similar to the results for $CM_i(t)$ shown in Fig. 1, suggesting similar heterogeneities for both. However there is a quantitative difference between these two in relative sharpness (resolution) of resultant darken clusters.

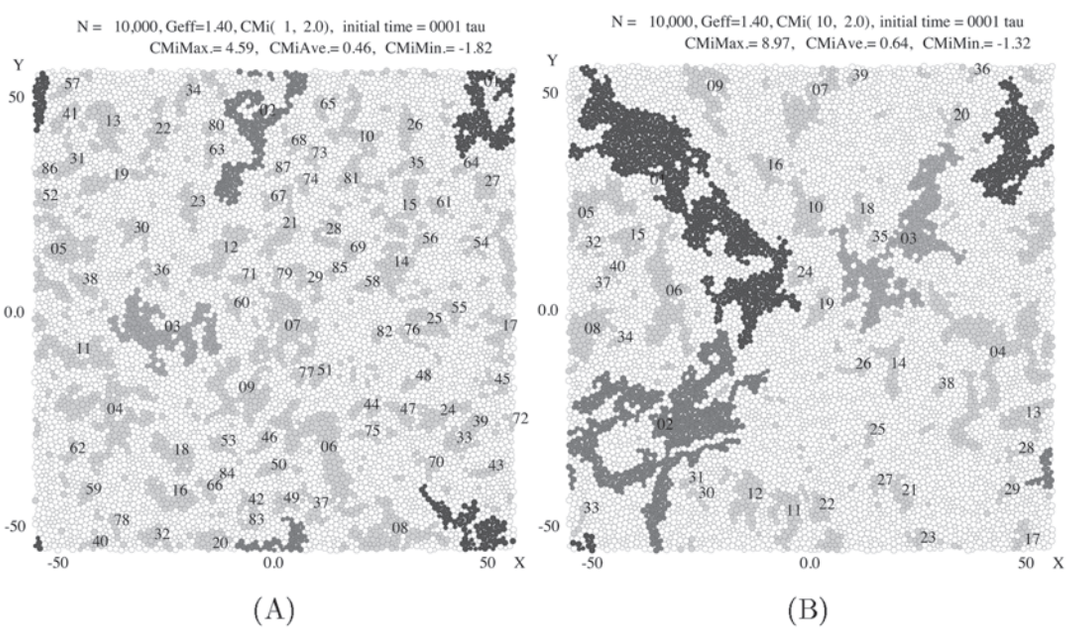


Fig. 1. The correlation motion of particles $CM_i(t)$ for $t=1\tau$ (A) and $t=10\tau$ (B).

Figure 2 shows averaged $CM_i(t)$ for the same system size as in Fig. 1. The curve (a) is averaged correlation over the surrounding near-by (nearest-neighbor) particles j of each (i) particle, then averaged over all particles (i). Finally it was averaged with different initial times. In (b) and (c) are shown $CM_i(t)$ averaged over j particles in the region indicated, otherwise averaged in the same way as in (a). These figures

clearly indicate that the dynamical correlation has a propensity remarkably long-lived and long-ranged. It is also noted that the shape of three figures in Fig. 2 looks similar except for their height, and the correlation function corresponding to each different outer region shifts somewhat to a longer time (to the right in this figure). The maximum of each curve appears nearly at the same time $t = 10\tau$ for the present case.

Figure 3 illustrate the mean squared displacement, averaged over all smaller species (the half of the total number N) and initial times, for several different system sizes. These curves are indicating a significant system-size dependence in the intermediate time region (β relaxation regime). Noting the fact that there is no significant system-size dependence in shorter times and such system-size dependence appears at longer times in accordance with the non-vanishing correlation $CM_i(t)$ to begin as we have seen in previous figures. Therefore it is strengthened that such significant system-size dependence may occur by the physical reason, neither by-happening nor just by computational error. In addition we do not have any physically meaningful system-size dependence for static properties such as radial distribution function. Our results suggest that the the crucial system-size dependence may be the most characteristic behavior for non-equilibrium systems like glasses.

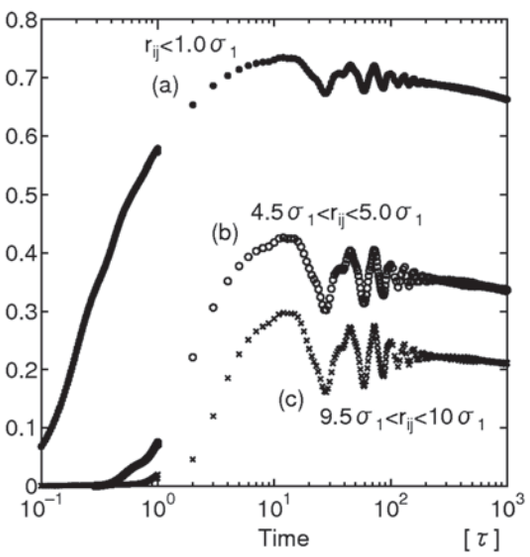


Fig. 2. The averaged $CM_i(t)$ as a function of t for the total number N=10,000.

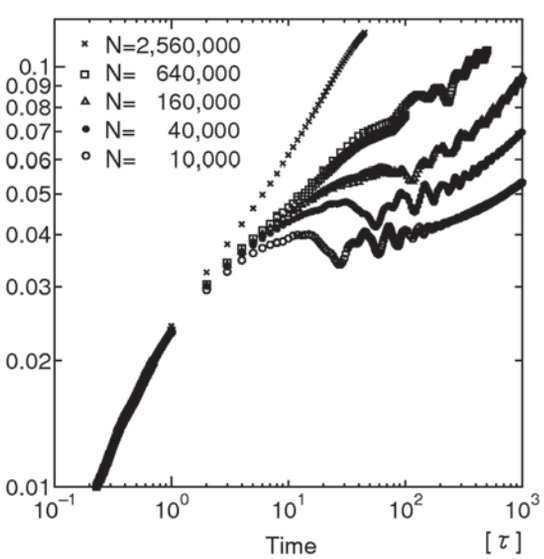


Fig. 3. The mean squared displacement for several different system sizes.

Since we have studied the 2-D soft-sphere model in this paper, the 3-D case may lead to different results. In 3-D fluctuations may occur more spherically rather than heterogeneously as we have seen the dynamical fluctuations to occur in the present study because of excess freedoms perpendicular to the plane restricted. However the essence of the dynamical properties which we have obtained in the present study may be largely unchanged, though a study for 3-D case is inevitable to see how much similar and how much different from the 2-D case.

§4. Conclusions

With MD simulation for a binary soft-sphere glass we obtained the following results on the dynamical propensity of the β relaxation. These dynamical properties may share those for real glassy materials, since our model shows many similarities to their experiments in both static and dynamic properties. The main results obtained by the present study are following:

We have shown that $CM_i(t)$, dynamical correlations introduced by us, are useful to see a relatively long time propensity of the dynamical correlation in the time scales of the order of 10τ or longer than it, being similar to that we see in squared displacements. However we should insist that the $CM_i(t)$ is a sort of vector-like dynamical correlations among different particles directly connected to each other. It shows how near-by particles move together to nearly parallel directions.

Clusters formed by the particles with relatively high magnitudes of the dynamical correlation $CM_i(t)$ change rather frequently with increasing times, which make it difficult to determine literally the life time of such clusters. Instead we have seen somewhat different views of relevant problems by looking at the time development of $CM_i(t)$. We have shown that the correlation function $CM_i(t)$ is remarkably long-lived and long-ranged. These features of the dynamical correlations in glassy states are very important in particular to discuss a significant and systematic system-size dependence of the dynamical quantities such as mean squared displacements of particles.

We have also observed a result suggesting a relationship between the relatively small displacements of particles (much less than an averaged nearest-neighbor distance) revealed by the squared displacements of particles in the time scales of the β relaxation and the jump motions allowing a relatively large displacements of particles (equivalent to an averaged nearest-neighbor distance). We have obtained that the jump motions are more likely to take place in the correlated particle clusters. Our preliminary results dictate that the jump motions in such correlated clusters are approximately three times more often to take place than the others, though further studies are required to make it clearer and conclusive.

The propensity of dynamics and heterogeneity may depend on both the static structures and velocity distribution. However this is still an open question. It needs furthermore studies how to specify the structural properties in parallel to the dynamical heterogeneity as we have investigated in this work. For the largest system-size case that we have studied in this paper (2.56 million particles) thermal equilibrium processes in a liquid state, after which it was quenched into glassy states, may not be enough to compare with other smaller system sizes. For this reason the glassy state for this case may differ from others. We need further detail considerations on this respect.

Acknowledgements

One of the author (Y.H.) is thankful to the Toyota Physical & Chemical Research Institute for financial support which made it possible to work this study.

References

1) H. Vogel, Phys. Z. **22** (1921), 645
2) G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. **8** (1925), 339
3) W. Kauzumann, Chem. Rev. **43** (1948), 219
4) G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43** (1965), 139
5) T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. A **41** (1990), 929
6) W. Goetze and L. Sjoegren, Rep. Prog. Phys. **55** (1992), 241
7) P. W. Anderson, Science **267** (1995), 1615
8) K. Binder and W. Kob, *Glassy Materials and Disordered Solids* (World Scientific, Singapore, 2005)

The following 4 papers are in Japanese.

9) T. Egami, BUTSURI **39** (1984), 505
10) Y. Hiwatari, H. Miyagawa, and T. Odagaki, BUTSURI **46** (1991), 90
11) T. Muranaka and Y. Hiwatari, Netsu Bussei **13** (1999), 92
12) R. Yamamoto and A. Onuki, BUTSURI **60** (2005), 602
13) H. Miyagawa, Y. Hiwatari, B. Bernu and J. P. Hansen, J. Chem. Phys. **88** (1988), 3879
14) H. Miyagawa and Y. Hiwatari, Phys. Rev. A **44** (1991), 8278
15) Y. Hiwatari, H. Miyagawa and T. Odagaki, Solid State Ionics **47** (1991), 179
16) R. Yamamoto and A. Onuki, Phys. Rev. E **58** (1998), 3515
17) P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, Nature **410** (2001), 259
18) J. Matsui, H. Miyagawa, T. Muranaka, K. Uehara, T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 2452
19) J. Jaeckle, in *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, edited by W. A. Phillips, (Springer, Berlin, 1981) p.135
20) M. I. Klinger, Phys. Rep. **94** (1983), 184; Phys. Rep. **165** (1988), 275
21) U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos and H. R. Schober, Phys. Rev. B **46** (1992), 2798
22) S. R. Elliott, Europhys. Lett. **19** (1992), 201
23) E. Duval, A. Boukenter and T. Achibat, J. Phys. :Condens. Matter **2** (1990), 10227
24) W. Goetze and M. R. Mayr, Phys. Rev. E **61** (2000), 587
25) T. S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi and P. Verrocchio, Nature **422** (2003), 289
26) H. R. Shober, J. Phys. :Condens. Matter **16** (2004), S2659
27) O. Pilla, S. Caponi, A. Fontana, J. R. Goncalves, M. Montagna, F. Rossi, G. Viliani, L. Angelani, G. Ruocco, G. Monaco and Sette, J. Phys. :Condens. Matter **16** (2004), 8519
28) W. Schirmacher, Europhys. Lett. **73** (2006), 892
29) R. Zeller and R. Poul, Phys. Rev. B **4** (1971), 2029
30) P. W. Anderson, B. I. Halperin and C. M. Varma, Philos. Mag. **25** (1972), 1
31) W. A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7** (1972), 351
32) A. Tolle, H. Zimmermann, F. Fujara, W. Petry, W. Schmidt, H. Schober and J. Wuttke, Eur. Phys. J. **B16** (2000), 73
33) T. Muranaka and Y. Hiwatari, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998), 1982
34) A. Widmer-Cooper and P. Harrowell, Phys. Rev. Lett. **96** (2006), 185701
35) L. Berthier and R. L. Jack, Phys. Rev. E **76** (2007), 041509
36) G. S. Matharoo, M. S. Gulam Razul and P. H. Poole, Phys. Rev. E **74** (2006), 050502(R)
37) A. Widmer-Cooper and P. Harrowell, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 135701
38) M. H. Cohen and D. Turnbull, J. Chem. Phys **31** (1959), 1164; G. Grest and M. H. Cohen, in *Advances in Chemical Physics*, edited by I. Prigogine and S. Rice (Wiley, New York, 1981) Vol. XLVII, p.455
39) Y. Hiwatari, J. Chem. Phys. **76** (1982), 5502
40) T. Kawasaki, T. Araki and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **99** (2007), 215701

量子コンピュータへの応用をめざした超低温, 高磁場における P-ドープした Si の ^{29}P 核のスピン・ダイナミクスの研究

水　崎　隆　雄*

^{29}P Nuclear Spin Dynamics in P-Doped Si at Very Low Temperatures and High Fields for Application to Quantum Computing

Takao MIZUSAKI

We have been studying ^{31}P nuclear spin dynamics of P-doped Si at very low temperatures (T～10 mK) and high fields (B～7 T) for application of quantum computing by Kane's model under the Japan-Korea Joint Project of JSPS.

1) We have studied NMR in high P-doped Si (metallic samples) and found new T_1 and T_2 mechanisms at low temperatures. The T_2 is dominated by the rigid lattice of dipole interaction between ^{31}P and ^{29}Si above 1 K and agree with other reported data. However, T_2 becomes rapidly shorten below 1 K and temperature-independent below 0.7 K. The magnetization is recovered by two steps and is explained by three-bath model. We found that the fast T_1 is due to coupling between P-nucleus and electrons by Korringa mechanism and a slow T_1 should be between electron system and helium bath. We determined the electron specific heat from NMR, which is about 3 times smaller than that of specific heat measured at zero field. This result is important to understand entanglements between Q-bits of ^{31}P nuclear spins. 2) We could not observed NMR signal in low P-doped samples (insulator samples) because of a long T_1 but observed photon echoes for samples with the critical concentration of the metal-insulator transition ($n_c = 4\times10^{18}/\mathrm{cm}^3$). We believe that the photon echoes may be caused by clusters of P-atoms near the critical concentration. The dissipation mechanism of the phonon echoes are due to ballistic scattering of quasi particles of helium bath to the powder sample. 3) We have been studying ESR in insulator samples. The ESR at high fields and low temperatures is non-linear. At low temperatures ESR spectrum of two hyperfine signals separated by 42 Gauss were asymmetric. The asymmetry may be caused by enhanced nuclear spin polarization created by the dynamic nuclear polarization.

1. は　じ　め　に

1.1. P-ドープ Si の物性

真性半導体の Si に, Si より価電子数が一つ多い 5 価の元素 (りん(P), ヒ素, アンチモン) を極微量添加すると, 結晶中に原子同士の結合に使われず余った電子 (自由電子) が生まれ, これが移動することによって電流が生じる. 電子は負 (negative) の電荷を持つので, P-ドープした Si を n 型半導体を言う. n 型半導体は, Si 中に 3 価の不純物を添加して出来るホール (正の電荷を持つ) が電気伝導を担う P 型半導体とのジャンクションをつくることにより, ダイオードやトランジスタが構成される. P-ドープの Si は, P 濃度を増加させていくと, 真性半導体から金属になり, 低温では絶縁体状態での半導体中の独立した不純物 P の問題から, ドープされた電子の波動関数が重なり不純物バンドを形成する金属状態まで濃度を変えることにより 種々の電子状態が実現するので, 固体物理として最も良く研究されている物質の一つである.

図 1. に P-ドープした Si の不純物の様子を模式的に示す. この系においてはスピンを持つものは電子以外に, ^{31}P と Si (^{28}Si と ^{30}Si は核スピンを持たない) 中の 4% を占める ^{29}Si 核スピンがある. ドープされた電子は Si 中でのボーア半径 a_B は 3 nm 程度広がっているので, 濃度 n が $1/(4\pi a_B^3/3)$ 程度以上になれば, 電子の波動関

2009 年 2 月 9 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
(京都大学名誉教授)

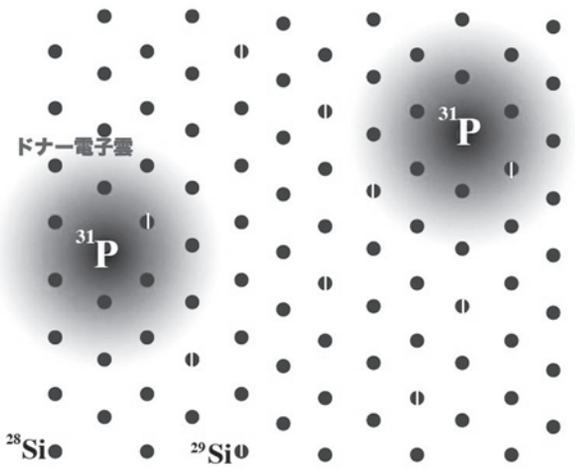


図 1. P-ドープした Si 中の電子状態と ^{31}P の核スピンと Si 同位体の 4%を占める ^{29}Si の核スピン.

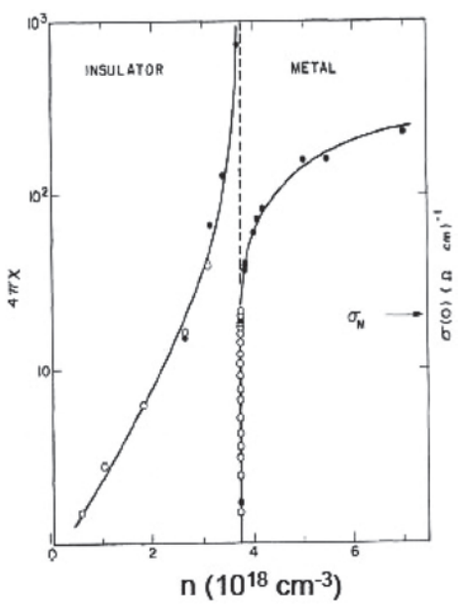


図 2. P-ドープした Si における金属—絶縁体転移 (Mott 転移)[1].

数が重なり, 金属的になる.

図 2. は Rosenbaum 等[1]によって調べられた, P 濃度を変えたとき (実際には圧力をかける) の帯磁率と電気伝導度の振る舞いから, 絶縁体—金属転移がある濃度で起こっていることを示すデータである. 金属—絶縁体転移を起こす臨界濃度は $n_c = 3.7\times10^{18}\mathrm{cm}^{-3}$ である. P 濃度 n で, $n < n_c$ の試料は絶縁体的, $n > n_c$ の試料は金属的である. P-ドープした Si 系は, ドープされた電子の ESR[2)3)]や, ^{31}P 核の NMR[3)4)5)]や Si 中で約 4%を占める ^{29}Si の NMR[5)6)], 比熱[7)]等非常に多くの精密な研究がある. この物質は固体物理学研究の教科書的な物質であり, 多数の文献があるが, 本稿ではその代表例を挙げるにとどめる.

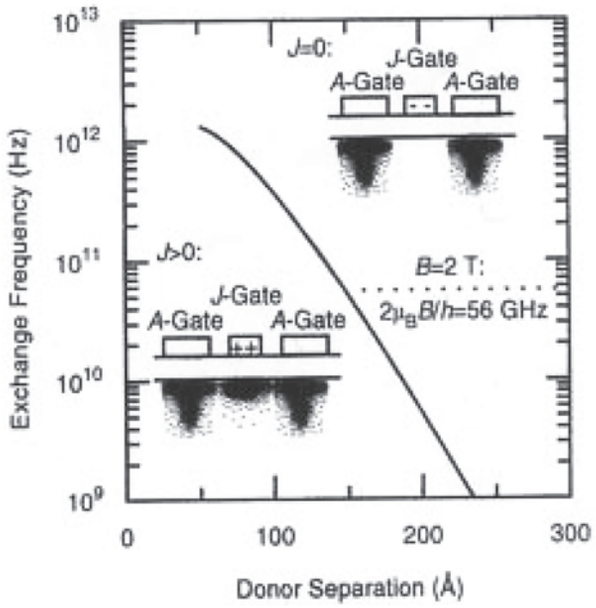


図 3. Kane モデルの量子コンピュータ[8].

1.2. Kane モデルの量子コンピュータ

最近 Kane[8)]によって P-ドープした Si 中の ^{31}P の核スピンを Q-bit にした量子コンピュータが提案され, 世界のいくつかの研究グループで Kane の量子コンピュータの実現を目指した P-ドープした Si の研究が再度, 活発に行われるようになった[9)]. Kane の量子コンピュータ実現のためにはどういう条件が必要で, どのような物性が解明, 制御されねばならないかを説明するために, Kane が提案したモデルによる量子コンピュータについて概略する.

図 3. に Kane モデルを示す. Kane モデルの量子コンピュータでは, 二つの P 原子の上に夫々 A-Gate をおき, P 原子の間隔は $2a_B$ よりも少し大きい 20 nm 程度離して置く. 図 1. に示したように, この場合波動関数の重なりはない. 夫々の P 原子の間に J-Gate を置き, J-Gate に正の電圧を掛けると電子は J-Gate に引きつけられて, 電子の波動関数はオーバーラップする. 図 2. 中には J-Gate が負の電圧にバイアスされた時と, 正にバイアスされた場合の電子の波動関数の様子が描かれている. 今, 低温 (100 mK よりも十分低温), 高磁場(数 T 程度)にして電子のスピンを完全に偏極させると, J-Gate が負の場合は, 夫々の P の核スピンは全く独立であり, 磁場中の核スピン (I=1/2) は夫々 Q-bit を構成する. この状態で J-Gate を正にすると, 電子の波動関数はオーバーラップするので, P 核スピンと電子間には超微細構造相互作用, 電子間には波動関数の重なりから来るホッピング伝導がおこり, 夫々の P 核スピン (I=1/2) の Q-bit には, それらの相互作用による量子力学的時間発展があり, entanglement が起こる. これが Kane モデルによる量子コンピュータの基本原理である.

Kane のモデルの前提は, 超低温, 高磁場下で電子のスピンを完全に偏極させて, 電子スピンの自由をなくし, 核スピンの自由度を Q-bit にすることが重要である. 核スピン状態の読み取りは電子の波動関数の軌道部分を読み取ることに依る. また, 夫々に Q-bit にアクセスするのは, A-Gate に電圧をかけて, Stark 効果を効かせて超微細構造の大きさを調整することにより磁気共鳴周波数を変えることによって夫々の Q-bit の状態を独立に変えることが出来る. 図 1. に示したように核スピンをもった ^{29}Si があると, ^{31}P と ^{28}Si の間に双極子相互作用が働くので, Kane モデルの量子コンピータを実現するには, ^{29}Si を除いた Si 試料を用いることが必要である[9].

本研究は P-ドープした Si の P の濃度を変えて, 磁場 7 T, 温度は 40 mK までの超低温において P 核スピンのダイナミクスを調べるために濃度が n_c よりも大きな金属状態の試料の NMR を観測した (§ 2). 濃度が n_c よりも小さな絶縁体試料では, NMR シグナルを観測できなかったが, フォトンエコーのシグナルを観測した. フォトンエコーの原因は, 濃度が n_c 近傍の絶縁体の試料で顕著な P 不純物原子のクラスターの存在に起因すると思われる (§ 4). 絶縁体の P 核スピンのダイナミクスを調べるために, 間接的であるが, 高磁場 (mm 波マイクロ波領域) の ESR を行った. ESR の共鳴に伴い, 核スピンが偏極する動的核偏極 (DNP) を観測した (§ 3).

2. 金属状態の P-ドープした Si の NMR

高磁場 (7 T), 超低温 (40 mK まで) の NMR の結果と解析を示す. 試料 S18 と S56 は, P-ドープ量 n で 18×10^{18} と 56×10^{18}cm^{-3} である. S18 と S56 の P-濃度は共に n_c よりも大きいので, 金属的試料である. 従来の NMR 測定の温度は 1 K 以上に限られ, また 7 T の強磁場の NMR はない. 試料は, 厚み 0.1 mm の板状試料と, 粒径 10 μm 程度の粉末試料を用意したが, ここに示す NMR の測定は全て, 粉末試料の場合である. 粉末試料は ^{3}He-^{4}He 混合液体中に入れられて, 希釈冷凍機で冷却される. スピン―格子緩和時間 (縦緩和時間 T_1) の測定は, π パルスで磁化を反転させた後, τ 時間待った後の磁化の回復 M (τ) を, $\pi/2$-π パルスを用いたスピンエコーで測定した (§ 2.1). スピン―スピン緩和時間 (横緩和時間 T_2) は $\pi/2$-τ-π-τ で観測されるスピンエコーを τ の関数で測定し, エコー強度が e^{-1} になる 2τ を T_2 として測定した (§ 2.2). エコーの減衰は厳密には 2τ に対して指数関数的ではない. § 2.3 に磁場を掃引したときのスピンエコー強度から測定した NMR スペクトルと示す.

2.1. 核スピン―格子緩和時間と Three-Bath モデル

図 4. (a) に試料 S18, (b) に S56 の試料に対して, π パルスの後の磁化の回復 M (τ) の様子を, 縦軸を $(M_0-M(\tau))/M_o$, 横軸 τ で示す. ここで, M_o は熱平衡状態の磁化の大きさである.

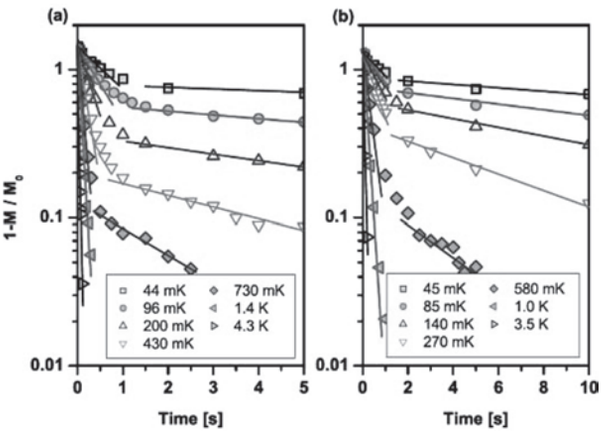


図 4. 磁化の回復とスピン―格子緩和時間.

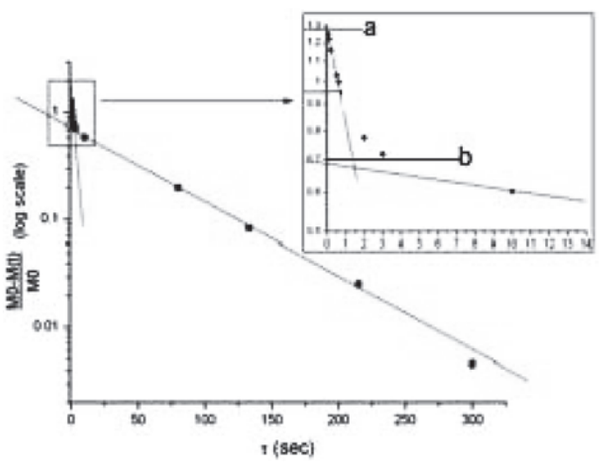


図 5. 低温での磁化の回復の 2 段の緩和と $T_{1\text{–fast}}$ と $T_{1\text{–slow}}$.

高温 (>1 K) では, 磁化の回復は一つの指数関数的減衰で表されるが, 600 mK 以下の温度では二つの指数関数的緩和が重なった回復が観測された.

図 5. に S18 の試料の $T = 96$ mk での磁化の回復の例を示す. 図 4. と同様に明確に磁化の回復は 2 段になっている. 磁化の回復を, 以下の式で記述し, $T_{1\text{–fast}}$ と $T_{1\text{–slow}}$ を定義する.

$$\frac{M_0-M(\tau)}{M_0} = (a-b)\cdot\exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\text{–}fast}}\right) + b\cdot\exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\text{–}slow}}\right) \quad (1)$$

ここで $a = (M_0-M(0))/M_0$ で, $M(0)$ は $\tau = 0^+$ の磁化である.

完全な π パルスの場合は $M(0) = -M_o$ であり, $a = 2$ であるが, rf-磁場の不均一性のため試料全体を一様に磁化反転出来ないので, a の値から実効的な $M(0) = \alpha M_0$ を求める.

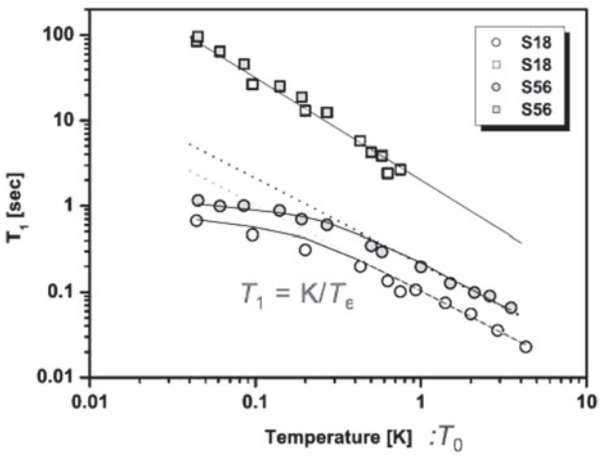


図 **6.** 縦緩和時間, $T_{1\text{–fast}}$ と $T_{1\text{–slow}}$ の温度依存性.

図 6. に (1) 式にフィットして求めた $T_{1\text{–fast}}$ と $T_{1\text{–slow}}$ の温度変化を示す.

図中に示した S18 と S56 の $T_{1\text{–slow}}$ (白丸が S18, 黒丸が S56) に対して引かれた点線と破線は夫々の試料で期待される Korringa 機構[3)5)]

$$T_1 = K/T \qquad (2)$$

で決まる T_1 の値である. ここで T は電子温度, K は Korringa 定数 (濃度に依存) である. 磁化の回復が 2 段回復をする温度域では, $T_{1\text{–fast}}$ は Korringa 則からずれて, 短くなる事が分かる. このことから, 高温では核の Zeeman エネルギーは伝導電子系に Korringa 則に従って緩和することが分かる. この NMR は高磁場, 低温で測定されたという事を考慮する必要がある. 伝導電子の比熱 C_{ele} は,

$$C_{ele} = Nk_B\left(\frac{\pi^2}{2}\frac{k_BT}{E_F}\right) \qquad (3)$$

で与えられる. 核スピンの Zeeman 比熱は,

$$C_N = Nk_B\left(\frac{\gamma\hbar H}{2k_BT}\right)^2 \qquad (4)$$

である. ここで, k_B はボルツマン定数, γ は P-核スピン磁気回転比である. $C_{ele}/C_N \sim T^3/H^2$ であるので, 高磁場, 低温では電子比熱が核比熱に比べて急速に小さくなる. 通常の NMR では伝導電子が熱浴であるが, 超低温, 高磁場では, 伝導電子は無限の熱容量を持つ熱浴として取り扱えなくなる. この結果, Korringa 則の T_1 で磁化が回復している過程で電子系の温度が上昇し, 次いで核スピン系と電子系が同じ温度で揃って, ^{3}He-^{4}He 混合液体の熱浴に $T_{1\text{–slow}}$ で緩和していく. 図 7. に磁化の 2 段の回復を説明する 3 つの熱浴, Zeeman 浴, 伝導電子浴と最終の ^{3}He-^{4}He 混合液体浴からなる Three Bath モデルと, それぞれを繋ぐ $T_{1\text{–fast}} = T_1$ (Korringa), $T_{1\text{–slow}}$ を提唱する.

$T_{1\text{–fast}}$ が Korringa 則からずれる事と, 式 (1) の b の温度変化について議論する. Bloch 方程式[3)5)]より, 磁化の回復は,

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} = -\frac{M(t)-M(T_e)}{T_1} = -\frac{M(t)-M(T_e)}{K/T_e} \qquad (5)$$

ここで T_1 は式 (4) の Korringa の式を使い, Korringa 定数 K は高温での実測値(点線と破線)を用いる. 上式の $T_e(t)$ は伝導電子の温度で, 時間の関数である事に注意する. 今 $T_{1\text{–fast}} \gg T_{1\text{–slow}}$ の場合は近似的に Zeeman 浴と伝導電子浴の間でエネルギー保存即は成立するので, 核スピン系の熱浴の温度と $T_N(t)$, 電子系浴の温度を $T_e(t)$ として, 式 (3), (4) を用いてエネルギー保存則 $C_N\delta T_N + C_{ele}\delta T_e = 0$ より,

$$(M(t)-M(0))\cdot H = \frac{1}{2}\gamma(T_e^2(t)-T_e^2(0)) \qquad (6)$$

が成立する. $M(0)$ は π パルス後の磁化の値であり, a の値より $M(0)=(1-a)M_o$ で与えられるので, 実測の初期値 $M(0)$ を用いて, 式 (5), (6) を連立させて解く事が出来る. 式 (1) の b の値は式 (5) の左辺をゼロとしたときの $M(\infty) \propto 1/T_N(\infty) = 1/T_e(\infty)$ の値, T はパルス入射前の試料の温度として, $T_e(\infty)/T = 1/(1-b)$ 与えられる. 図 5. より分かるように, 実験値より S18 に対しては $M(0) = -0.4\,M_o$, S 56 に対しては $M(0) = -0.3\,M_o$ である. 図 9. に示すように NMR の吸収スペクトルは温度変化しないので, この値は温度変化しない. この計算では, 比熱の比, C_{ele}/C_N, がパラメターになるが, C_{ele} を既知のゼロ磁場での C_{ele} の測定値[7)]の 1/3 にとると, 測定された $b(T)$, および図 6. に示した $T_{1\text{–fast}}$ の Korringa からのずれが説明出来る. 実線で示した値はそれぞれ S18 と S56 に対して, 上記のモデルで計算した磁化回復 $T_{1\text{–fast}}$ の計算値である. Korringa からのずれは, 7 T の高磁場では 600 mk ぐらいから C_N が C_{ele} と比べて無視出来なくなることが原因である. この温度になると電子系が熱浴でなくなり, Zeeman 浴から熱が流れ込むと T_e が上がり, T_1 (Korringa)$=$ K/T_e に従って実効的に T_1 が短くなる. 緩和過程は高温と同じ Korringa 機構である

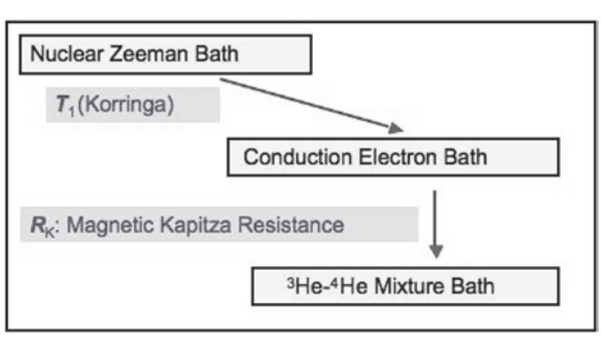


図 7. 磁化の 2 段回復と 3-熱浴モデル.

事が分かる.

次に, 低温の NMR で初めて観測された $T_{1\text{–slow}}$ について考察する. 図 7. に示したように, Zeeman と電子系の熱浴は一体となって（$T_N = T_{ele}$）緩和していく先の最終の熱浴は ^{3}He-^{4}He 浴である. 問題は, その間の熱流の抵抗のネックが何かという問題である. 通常, この様な低温では, ネックは液体と試料の界面熱抵抗である Kapitza 抵抗 R_K であると考えられる. $T_{1\text{–slow}}$ の過程においては, $T(t) = T_N = T_{ele}$ として,

$$(C_N + C_{ele})\frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{R_K}(T(t) - T) \qquad (7)$$

式 (7) の $T(t)$ の時間変化の特定数を $T_{1\text{–slow}}$ とすると,

$$T_{1\text{–}slow} = (C_N + C_{ele})\cdot R_K \qquad (8)$$

実験から $T_{1\text{–slow}}$ は濃度依存性にほとんど依存せず, 温度依存性はおよそ, $T_{1\text{–slow}} \propto T^{1.3}$ である. 比熱の項は P-濃度に強く依存しているのにもかかわらず, $T_{1\text{–slow}}$ は濃度に依存しない事は注目するべきである. このことは R_K が濃度に依存することを示しており, 磁気的 Kapitza 抵抗であると思われる.

高温では磁化の回復は $C_{ele} \gg C_N$ であるので電子系は熱浴として働くので, 磁化の回復は単一の指数関数で緩和し $T_{1\text{–slow}}$ は測定できないが, 高温でも $T_{1\text{–fast}} \gg T_{1\text{–slow}}$ が成立している. 金属的試料では, 熱緩和のネックは $T_{1\text{–slow}}$ 過程である. 高磁場, 超低温での Si 中の P の核スピンを量子ビットにした量子コンピュータの冷却には, T_1 が極めて大きくなる事が予想されるが, J-Gate をオンの金属状態で冷却することにより, 式 (8) で与えられる $T_{1\text{–slow}}$ の特定数での冷却が可能であると思われる.

2.2. 横緩和時間 T_2

核スピンのスピン・ダイナミクス, 特に T_2 は量子コンピュータのために重要な量である. ここでは, 個々の Q-bit のスピンの運動を観測している訳でないが, 絶縁体試料の T_2 は Q-bit のコヒーレント時間の問題と関連し, 金属的試料の T_2 は, entanglement 状態での 2 体スピン相関のアンサンブル平均した物理量と関係している. 金属体試料, S18 と S56 の T_2 の温度変化を図 8. に示す.

高温 (>1 K) の T_2 は, 点線で示されたように温度にも濃度にも依存しない. この高温域の T_2 は従来から報告されている[4] P 核と 4%の濃度で存在する ^{29}Si 核の双極子相互作用の Rigid Lattice[3)5)] 領域の T_2 の値と一致する. Rigid Lattice であるから温度変化しないし. P の周囲に 4%存在する ^{29}Si との双極子相互作用で決まるので P の濃度に依存しない. 温度 1K 以下になると T_2 は急激に短くなり, 500 mK 以下で一定値になることがこの実験で初めて観測された. P と ^{29}Si の双極子相互作用の Rigid Lattice 領域の T_2 は温度に依存しないことを考え合わせれば, T_2 は,

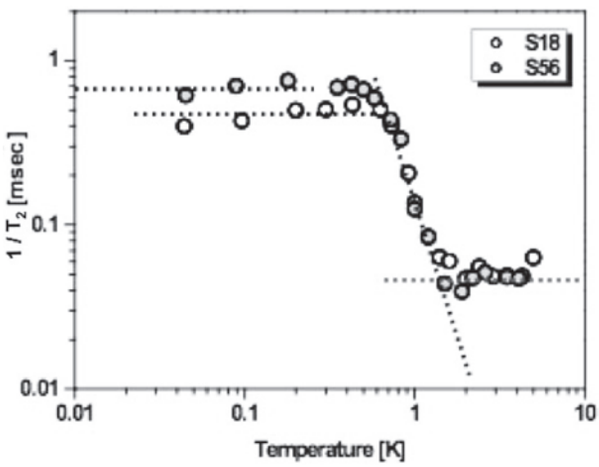


図 8. T_2 の温度依存性.

$$1/T_2 = 1/T_2(h) + 1/T_2(l) \qquad (9)$$

のように, 2 種類の T_2 の機構が競合していることは明らかである. ここで高温域で支配的な T_2 (h)は上で述べた P-^{29}Si の双極子相互作用の T_2 である. 低温域で支配的になる $T_2(l)$ は,

$$1/T_2(l) = M_2\tau \quad for\ 1K > T > 500\,mK \qquad (10)$$

ここで $\tau = \tau_0\cdot(T/T_F)^2$ である.

$$1/T_2(l) = \sqrt{M_2}\ for\ 500\,mK > T \qquad (11)$$

温度 500 mK 以上の高温域では Motional Narrowing[3)5)], 500 mK 以下の低温域では Rigid Lattice 領域になる. 1K 以上の温度では T_2 が P-^{29}Si の双極子相互作用が Rigid Lattice になっている事を考え合わせれば, この温度で高速で運動しているのは伝導電子である. 従って $T_2(l)$ は電子が介在した P-スピン間の相互作用が T_2 を決めている. P の核スピンと電子は超微細構造相互作用で相互作用しており, P-スピン間には伝導電子を介在にした RKKY 相互作用[3)5)]がある. 但し, 同種スピンの間の RKKY 相互作用は $I_i\cdot I_j$ のようにスカラー積の形をしているので T_2 には効かない. しかしながら § 2.3 で示すように, P・ドープ Si はランダム系であり, S18 や S56 の試料では超微細相互作用の大きさはかなり広い範囲で分布していることが分かる. この超微細構造相互作用の分布によって個々の P が異種スピンのように振る舞い, 実効的に RKKY は $I_{iz}\cdot I_{jz}$ の形をとり, T_2 に寄与するのではなかろうかと思われる. RKKY の大雑把な大きさと T_2 を比較すると,

$$\sqrt{M_2} \sim (hyperfine)^2/E_F \sim (120MH_Z)^2/10^{13}H_Z \qquad (12)$$

で与えられ, 1 msec のオーダーになり, 観測された $T_2(l)$ の rigid lattice の値と近い. 式 (11) の τ (T) の温度依存性から τ は電子系の 2 体のスピン相関時間と関係し, 強相関電子系に特有な短い相関時間によって, 高

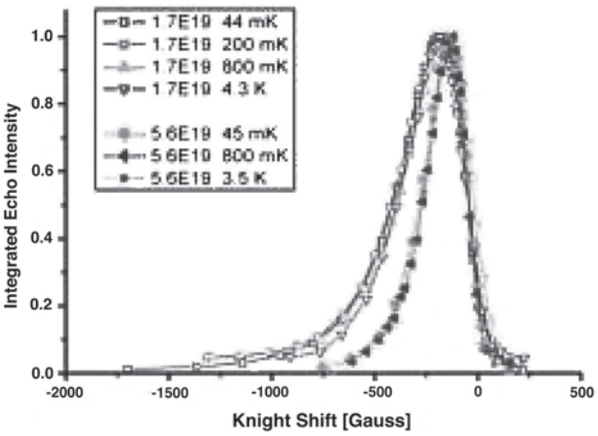


図 9. NMR スペクトルの温度変化.

温では RKKY による $T_2(l)$ に Motional Narrowing 領域が現れたものと考えられる.

2.3.　NMR 吸収スペクトルと超微細構造不均一性

図 9. に試料 S18 と S56 の NMR 吸収スペクトルをいくつかの代表的な温度で示す. このスペクトルはスピンエコーの強度を磁場を掃引して取ったものである. スペクトルは温度に依らなく, 従来から発表されているもの[4]と同じである. スペクトルの中心周波数はラーマ周波数から, Knight シフト[3)5)]している. 線幅は S18 で約 400 Guass, S56 で 200 Gauss である. 線幅はスピンエコーの減衰時間 T_2 から測定したものよりも 2, 3 桁大きいことから線幅は超微細構造相互作用の大きさの不均一性に依るものと考えられている.

濃度は低い方が線幅は広がるのは, n_c に近づくに従って P 不純物のクラスターの寄与が大きくなり, ランダム系の不均一からくる線幅に出てくる. 濃度を下げていくに従って線幅は急激に広がる. 尚, n_c 以下の絶縁体領域でも ESR の測定で多くのクラスターの存在が観測されている. 絶縁体試料での NMR は未だに観測されていないが, この試料の不均一性からくる線幅の増加が原因の一つである.

3. 絶縁体試料の ESR[10)]

絶縁体試料の NMR のシグナルを観測出来なかったので, P の核スピンの状態を調べるために ESR を調べた. 磁場は数テスラ (以下のデータは 4 T, ESR 周波数は 80 GHz), 温度は 1 K 以上である. 導波管中に厚み 0.1 mm の試料を入れ, 透過型でマイクロ波吸収を観測した. 磁場変調の下でのマイクロ波吸収シグナルをロックイン増幅器に入れて測定しているので, In-Phase, Out-of-Phase のシグナルは磁場変調に対して in-phase, out-of-phase である (マイクロ波に対する位相ではないので, 注意する).

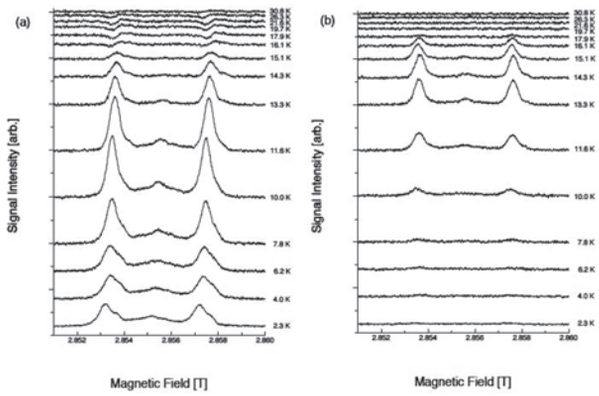


図 10. 磁場変調の ESR の吸収のスペクトルの温度変化.

3.1. ESR 吸収スペクトル

図 10. に P-濃度 n＝6.5×10^{16} cm^{-3} の絶縁体の試料の ESR の吸収スペクトルを示す. ESR の周波数は 80 GHz (B＝4 T), 磁場変調周波数は 16 kHz, 磁場変調の振幅は 13 μT, 温度は図中に示してある. 孤立したドナーの P の電子の ESR とし特徴的な 2 本の超微細構造で 4.2 mT 離れて分裂した 2 本の吸収線 (Hyperfine 分裂した (hf) シグナル)[2)] が見られる. 臨界濃度 n_c 近傍の試料に見られる 2 本の hf-シグナルの間にある P のクラスターからくるシグナル[2)]はほとんど見られないことから全てのシグナルは孤立したドープされた P の周りに局在する電子のシグナルである. 16 K 以上の高温度では, In-Phase シグナルのみ観測され, Out-of-Phase シグナルは全くない. 磁場変調でのシグナルであるので, 吸収スペクトルの微分になっている. 一方, 16 K 以下のシグナルは, In-Phase と Out-of-Phase の両方のシグナルが観測され, しかも両方共に吸収の微分波形でなくなっている. 図 11. にシグナル強度の温度変化を示した. 白丸 (in-phase) と黒丸 (out-of-phase) は低磁場側の hf-シグナル, 白四角 (in-phase) と黒四角 (out-of-phase) は低磁場側の hf-シグナルである.

図 (a) はシグナル強度 vs. 温度, (b) は in-phase のシグナル vs. 温度の逆数をプロットしている. 16 K 以上の高温ではキューリー則に従ってシグナルが変化しているが, 16 K 以下の温度でシグナルの急激な増加が見られる. 増強されたシグナルが 10 K ぐらいから急激に減少するのは, 今の rf-パワー H_1 (約 10 mG 一定で測定) で吸収が飽和し始める事が原因である. 高温は slow passage での通常の ESR の吸収のスペクトラムとして理解出来るが, 16 K 以下の低温の異常な吸収強度の増加は, T_1 が温度と共に急激に短くなる[3)]ので, slow passage から fast passage に移ったことが原因と考えられる. Fast Passage の成立する条件は,

$$\frac{1}{T_1} \ll \frac{1}{H_1}\left|\frac{dH_0}{dt}\right| \qquad (12)$$

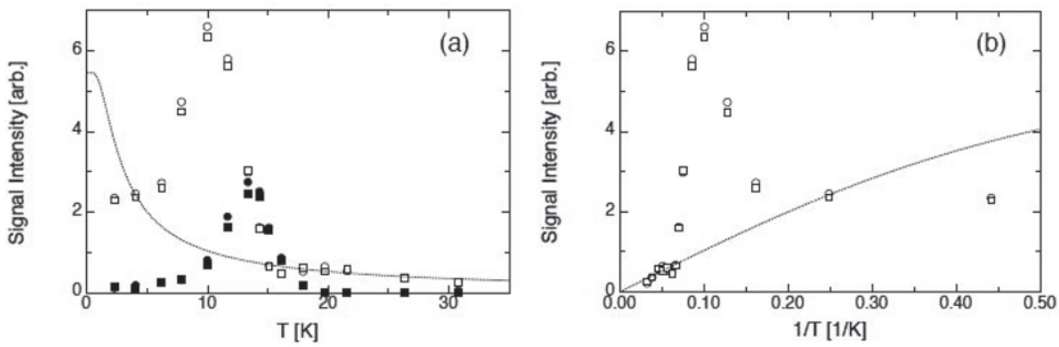


図 11.　ESR の吸収強度 (磁場変調に対する In-Phase と Out-of-Phase のシグナル) の温度依存性.

Feher 等[3]の X-バンドの T_1 の測定値を用いると, 上式が成立するのは約 15 K 以下になり, ESR シグナルの異常と符合している. Fast Passage 条件での ESR の吸収シグナルの解析は, 今後の検討課題である.

3.2.　動的核偏極 (DNP) と超微細構造スペクトルの非対称性

図 12. に, ほぼ同じ条件 (磁場変調周波数 1 KHz) でとった, 温度 1.56 K の ESR のシグナルを示す. 両脇の E_+ と E_- で示した 2 本のラインが hf-シグナルである. 強度は P の核スピンの偏極がなければ同じはずであるが, いつも E_+ が E_- よりも大きい.

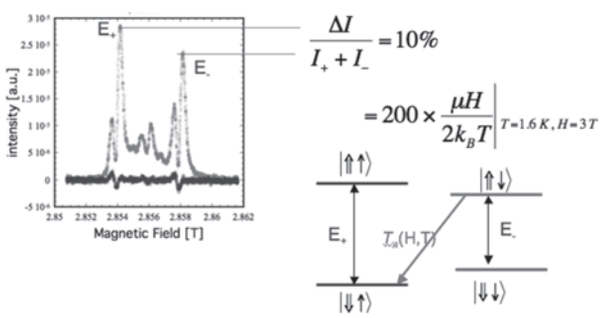


図 12.　2 本の Hyperfine 共鳴線の非対称性と DNP.

このデータから核スピンの偏極度を計算すると 10% にもなり, 熱平衡の核の偏極度の 200 倍に増強されている.

この核偏極は ESR のスペクトル観測のために磁場を掃引するたびに起こるようであり, 動的核偏極 (DNP) が起こったと推定される. 図中に 2 本の hf-ラインと DNP を起こすクロス緩和 $T_x(H,T)$ を示す. Feher 等[3]による DNP の実験が X-バンドで行われて, クロス緩和は非常に小さな値 (T_x が長い) であった. この実験では, ESR を観測するだけで大きな核偏極が起こるので, 100 GHz 程度の高磁場では $T_x(H,T)$ が短くなっているのではないかと推察される. いずれにしても, 100 倍 (多分条件をそろえればもっと大きい) の核偏極の増強があるので, DNP で核偏極された状態の絶縁体の初めての NMR の観測の可能性を示唆される.

4. 絶縁領域のフォノン・エコー

今まで述べてきたように, 絶縁体の NMR のシグナルをいまだ観測されていない. NMR の観測を試みたが成功しなかったが, 絶縁体試料で大きなフォノン・エコーが観測された[11]. ここで観測されたフォノン・エコーはスピンとは無関係な現象であるが, 臨界濃度近傍の濃度をもつ絶縁体の P-ドープ Si の特徴の一つであるので, 以下に概略する.

試料は, (1) NMR を観測した粉末の金属状態 S56 ($n=5.6\times10^{19}$ cm^{-3}), (2) 0.1 mm 厚の板状絶縁体試料 ($n=6\times10^{17}$ cm^{-3}), (3) 粉末状絶縁体試料 ($n=6\times10^{17}$ cm^{-3}) の 3 種類を調べた. 測定は NMR の測定と全く同じで, 周波数 120 MHz, $\pi/2$ パルス-τ-πパルス-τ でエコーを観測した. 但し, ここでは NMR のように $\pi/2$ とか π パルスという意味はなく, 前述の NMR に用いた大きさの rf-パルスを 2 個入れるという意味である. 上記の 3 種類の試料の内, エコーが観測されたのは (3) の試料であり, 他の試料はほとんどエコーは観測されなかった (2 桁ぐらい小さいシグナルは見える). ここでは (3) の試料の結果を示し, 議論する.

4.1. 絶縁体 P-doped Si におけるフォノン・エコー

図 13. にパルス間隔 $\tau=75$ μsec に固定したときの, 150 mk, 500 mK, 800 mK, 1.2 K の温度で, $t=2\tau$ で観測されるエコーの大きさを磁場の関数で示す. エコーの大きさは温度に強く依存するが, 磁場には全く依存しない. この試料は絶縁体であるので, 電子スピン, 核スピンが関係するエコーであれば, Zeeman エネルギーを通じて磁場に依存するので, このエコーはスピンの自由度と関係しないエコー, 即ちフォノン・エコーである.

図 14. に T＝150 mK と 500 mK で τ を変えた時のフォノン・エコーの大きさを示す. このエコーは $\tau\rightarrow0$ にするとゼロに近づき, エコー形成のための立ち上がり時間が必要であり, エコーの強度はマックスを通って後, 減衰する. このエコーの生成と減衰の振る舞いは典型的

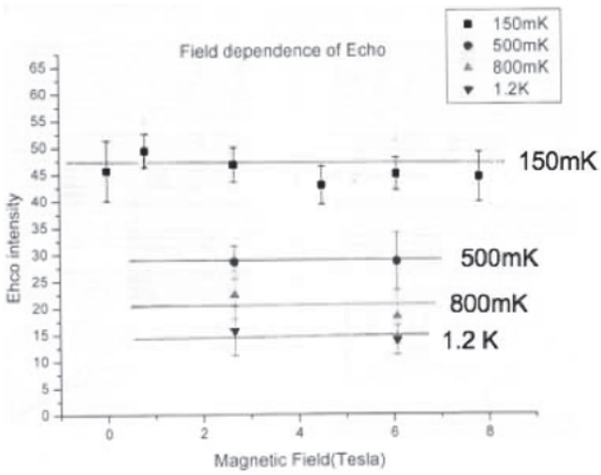


図 13. 磁場に依存しないフォノン・エコー.

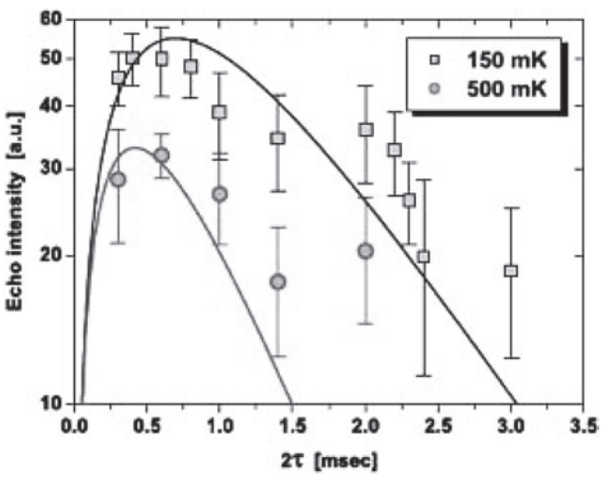


図 14. ダイナミカル・フォノン・エコー強度の τ 依存性.

な Dynamical Polarization Echo (DPE)である[12].
DPE の場合の格子の変形 (フォトン) の運動方程式は,

$$\ddot{S}-2\Gamma\dot{S}+\omega_0^2(1-\beta S^2)S=f(t) \qquad (13)$$

フォノン・エコーが形成されるのは, 弾性定数の非線形項 $\beta=c_4/2c_2$ (C_2 は格子変形の 2 次, c_4 は 4 次の項の係数) であり, 左辺は rf-パルスと誘電体がカップルして試料中に音波が生成される項である. 2 個のパルスの後の $t=2\tau$ で形成されるエコー強度は,

$$E(2\tau)\approx(T_2/2)\beta E_1E_2(1-e^{-2\tau/T_2})e^{-2\tau/T_2} \qquad (14)$$

ここで, $\Gamma=2/T_2$, E_1 と E_2 は第 1 と第 2 のパルスによって励起される音響パルスの大きさである. τ の関数としてエコー強度をフィットする時, βE_1E_2 と T_2 をパラメーターとしてデータにフィットしたのが図中の実線である. 実験では βE_1E_2 は温度に依存しないパラメーターであり, $T_2(T)$ は強く温度に依存する. エコーの τ 依存性の特異な振る舞いから, このフォノン・エコーを DPE とした[11].

図 15 (a), に $2\tau=150$ μsec に固定した時のエコーの強さの温度変化を示す. 図中には磁場 2.1 と 6.1 T のデータを載せているが, 磁場には依存しない事が確認出来る. 図 13 (b) に, (a)のエコーの強さの温度変化が $T_2(T)$ からくると仮定し, 式 (14) にフィットして求めた $T_2(T)$ を示す.

粉末試料は約 2%の ^{3}He-^{4}He 混合液体の中に入れられて冷却されるが, エコーは低温程大きく, 混合液の超流動転移温度 (T_λ)[13] に近づくにつれて急激に減衰し, T_λ 以上ではほとんど観測されない.

4.2. フォノン・エコー生成の機構とその減衰機構

DPE の運動方程式[12]に出てくる T_2 は, エコーの減衰時間を NMR の横緩和との対応から T_2 と呼んでいるが, 式 (13) から分かるように (Γ の項) エネルギ散逸からくる項である. エコーは常流動状態では減衰がはげしく, 超流動になって初めて観測され, 低温に行くにしたがって減衰が小さくなることから, 超流動の常流動成分が粉末の音波による振動に散逸機構として働いている事は明白である. 以下の粒径が超流動 He の常流動を担っている準粒子の平均自由行程よりも長いとして (Knudsen 領域), 準粒子が半径 a の粒子に衝突した時の力を求めることが出来る. その力は式 (13) の減衰項 $2\Gamma\dot{S}$ に対応しているので,

$$\Gamma=\frac{2}{T_2}=\frac{A\rho_n v_n}{a\rho} \qquad (15)$$

ここで, A は試料形状による 1 のオーダーの定数, a は粒子の半径, ρ は液体の密度, ρ_n は常流動密度, v_n は準粒子の典型的な速度で, 準粒子がフォノンの場合は音速, 混合液の ^{3}He が常流動 ρ_n を担っているときは, フェルミ速度をとる. 図 13 (b) に, 黒丸で実測された ρ_n の値[14]を, 実線は低温までの外挿値を示す. 混合液では, 低温 (1.5 K 以下) になると ^{3}He が ρ_n を担っているので, ρ_n は低温で一定値に近づく. 250 mK 以下では ^{3}He はフェルミ凝縮するので $\rho_n(T)\sim\rho_{3He}\cdot(T/T_F)$ とした. 式 (14) は未知のパラメーターがあるが温度変化するものは ρ_n だけとして, 縦軸 $\ln(\rho_n/\rho)$ を適当にずらして $1/T_2$ と比較する. $1/T_2$ の温度変化と ρ_n の温度変化は極めて良く一致しているので, エコーの散逸機構は, 粒子と超流動の常流動成分との散乱である.

4.3. フォノン・エコーと試料に評価 —P 不純物分布の不均一性

試料 (1)〜(3) の試料の内, フォノン・エコーが観測されたのは, (3) の試料である. 純粋な Si は音響的に不活性であり, 圧電性はない. 試料 (1) の電子は, 伝導電子として非局在化しており, 圧電性はない. 絶縁試料の電子は孤立 P 不純物の回りにボーア半径程に広がった S 状態であり, 圧電性はないと思われる. 一方, 臨界濃度近傍

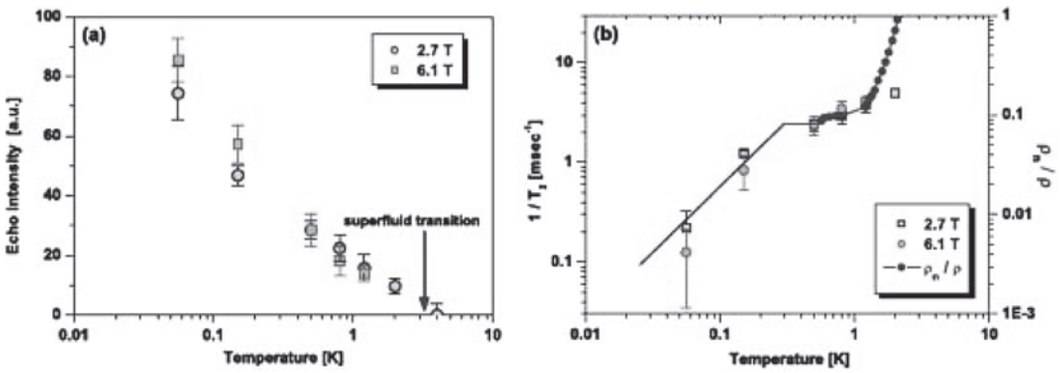


図 15. フォノン・エコー強度と T_2 の温度依存性.

の絶縁体試料は非常に多くの P 不純物の 2 個や 3 個からなるクラスターが存在することが ESR のスペクトルから観測されている[2]. 濃度が 10^{17}cm^{-3} のオーダーの試料の ESR のスペクトルでは, 独立したドナーよりクラスターからくるシグナルの寄与が大きい. クラスターは電子の波動関数の対称性から電界と強くカップルすることが期待される. フォノン・エコーが観測された試料は絶縁体試料で濃度は n_c から一桁ぐらい小さいので, 多量のクラスターの寄与が予想されるサンプルであり, フォノン・エコーが励起される原因であると考えられる. P-ドープした Si 系においては, ドナーの分布 (ランダムネス) が n_c 近傍の金属と絶縁体の性質に需要な役割を果たしている事が分かった.

同じ濃度 n＝6×10^{17}cm^{-3} を持つ (2) の試料 (0.1 mm 厚の板状の試料) ではエコーは観測されなかった ((3) に比べて 2 桁ぐらい小さい). このことは, Si 中の音速と厚みから類推して, 音波の共鳴は 10 MHz 程度にあると考えられる. 粉末の粒径は 10 μm 程度で, かつ粒度分布により低い Q 値をもつことから, 100 MHz の rf-パルスとの結合が良い事 (式 (14) の E_1 と E_2 が大きい) が, (2) の試料に見えずに, (3) でエコーが見えた原因であると考える.

基本的に p-ドープした Si はランダム系であり, 不純物 P に分布がある. ある種の物理量を考えるときに P 不純物の分布の効果は考えて評価する必要がある.

6. ま　と　め

1) 報告書は, Kane の提案した量子コンピュータのモデルに触発され, Si 中にドープした ^{31}P 核の NMR を測定し, 核スピンのダイナミクスを調べた. 本研究は, 量子コンピュータへの応用への要請から, 強磁場 (7 T), 低温 (40 mK) の NMR を測定したのが特徴である. 金属的試料の NMR の T_1 測定からエネルギー・フローのネックは核スピン―伝導電子ではなくて, 電子と ^{3}He-^{4}He の間の Kapitza 界面抵抗に依る事を明らかにした. T_2 の測定からは, 1 K 以下で初めて有効になる新しい横緩和機構を見いだした. これは核スピンと電子の間の超微細構造構造と伝導電子を通した相互作用 (RKKY 型) が超微細構造相互作用の不均一性によって T_2 に寄与したものと考える.

2) 絶縁体試料の NMR の観測が出来なかったので, 高磁場での mm 波マイクロ波の ESR を観測した. 低温で ESR 観測に伴って P-核スピンが偏極する (10% 程度). 動的核偏極 (DNP) が起こっている.

3) 絶縁体試料の NMR 観測の時に, NMR シグナルではなくてフォトン・エコーのシグナルを観測した. Dynamical Polarization Echo である. 試料が rf-パルスとカップルするのは, P-不純物の分布の不均一性からくるクラスターの存在が圧電性に関与している.

謝辞　この研究は 2006 年 6 月～2008 年 6 月の 2 年間, 日本学術振興会の日韓 2 国間共同研究事業のもとに,「NMR Study on Phosphorus-Doped Si Crystal for Application to Quantum Computing」のテーマで行ったものである. 日韓共同研究の日本側参加者, 福井大, 千葉明朗, 光藤清太郎, 京都大学, 上野智弘, 松原明と韓国側参加者, 韓国先端理工学大学 (KAIST), Soonchil Lee, Minki Jeong, Myeonghun Song 並びに Byeongki Kang との共同研究である.

引 用 文 献

1) T. F. Rosenbaum et al., Phys. Rev. **B 27**, (1983) 7509.
2) G. Feher, Phys.Rev. **114**, (1959)S 1219, G. Feher, R. C. Flecher, and E. A. Grere, Phys. Rev. **100**, (1955) 1784, G. Feher and E. A. Gere, Phys. Rev. **114**, (1959) 1245, S. Maekawa and N. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn, **20**, (1965) 1447, K. Morigaki and S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn, **32**, (1972) 462, M. Chiba and A. Hirai, J. Phys. Soc. Jpn, **33**, (1972) 730, K. Morigaki and M. Rosso, J. Phys. **36**, (1975) 1131.

3) A. Abragam, The pronciple of Nuclear Resonance (Oxford University Press. 1961).
4) M. N. Alexander and D. Holcomb, Rev. Mod. Phys. **40**, (1968) 815, G. P. Caver et al., Phys. Rev. **B 3**, (1971) 4285, G. C. Brown and D. Holcomb, Phys. Rev. **B 10**, (1974) 3394, S. Ikehara et al., J. Phys. Soc. Jpn. **39**, (1975) 1492, H. Alloul and P. Dellouve, Phys. Rev. Lett. **59**, (1987) 578, E. M. Meitjes et al., Phys. Rev. **B 71**, (2005) 036114, M. J. R. Hoch and S. F. Holcomb, Phys. Rev. **B 71**, (2005) 035115.
5) C. P. Slichter, Principle of Magnetic Resonance (Springer-Verlag 1989).
6) W. Sasaki et al., J. Phys. Soc. Jpn., **36**, (1974) 1377, S. Kobayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn., **45**, (1978) 1276, M. A. Paalanen et al., Phys. Rev. Lett. **54**, (1985) 1295, M. J. Hirsch and D. F. Holcomb, Phys. Rev. **B 33**, (1986) 2529, M. J. R. Hoch and D. F. Holcomb, Phys. Rev. **B 38**, (1988) 10550.
7) J. R. Marko et al., Phys. Rev. **B 10**, (1974) 2448, N. Kobayashi et al., Solid State Comm. **1 24**, (1977) 67, N. Kobayashi et al., Solid State Comm. **32**, (1979) 1147, G. A. Thomas et al., Phys. Rev. **B 24**, (1981) 4886, M. A. Paalanen et al., Phys. Rev. Lett. **61**, (1988) 597, M. Lanker et al., Phys. Rev. **50**, (1994) 17064.
8) B. E. Kane, Nature **393**, (1998) 133.
9) A. M. Tyryshkin et al., J. Chem. Phys. **124**, (2006) 234598, J. J. L. Morton et al., Nature **455**, (2008) 1085, A. R. Stegner et al., Nature Physics **2**, (2006) 835.
10) M. Song et al., J. Phys.: Conf. Ser. **150,** 022078 (2009)
11) M. Jeong et al., J. Phys.: Conf. Ser. **150,** 042078 (2008).
12) K. Kajimura et al., Phys. Rev. Lett. **37**, (1976) 1151, 梶村皓二, 固体物理 **12**, (1977) 253.
13) J. Wilks, The Properties of Liquid and Solid Helium (Clarendon Press, 1967).
14) V. I. Sobolev et al., Sov. J. Low Temp. Phys. **5**, (1979) 269.

ジアリールエテン単結晶のフォトメカニカル機能

入　江　正　浩*

Photomechanical Effect of Diarylethene Single Crystals

Masahiro IRIE

Although in biological systems molecular-scale shape changes of proteins are successfully linked to macro-scale motion of muscles, man-made molecular devices fail to link the shape changes of molecules to large scale motion of materials. Here we report that molecular crystals based on photochromic diarylethene chromophores with the size of 3〜4 mm exhibit rapid and reversible macroscopic shape changes by alternate irradiation with ultraviolet and visible light. The crystals can move objects, making them promising materials for possible light-driven actuator applications.

1. はじめに

これまでに多くの分子機械あるいは分子モーターと称する分子あるいは超分子が合成され，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，それらの多くは溶液中においてNMRなどの手段により確認されたのみで，実際にマクロなレベルにおいて真の力の発生を検出した例はない[1]．唯一の力を検出しようとした試みは，J. F. Stoddartらによるロタキサンを用いた「Artificial molecular muscles」であるが，その変形はAFM光学系でようやく検出できる程度であり，マクロレベルの力の発生とは言いがたい[2]．生物においては，アクチン—ミオシン分子の変形が，実際の筋肉の動きとして取り出されているが，人工分子系においてそのことは実現していない．分子レベルの動きとマクロレベルの動きとを結びつける仕組みは，いまだ不明のままである．光エネルギーを直接力学エネルギーに変換する試み（フォトメカニカル機能）も同様であり，分子レベルでの光誘起幾何構造変化を直接マクロレベルでの材料の動きに結びつけた真のフォトメカニカル機能はいまだ実現していない．本報告では，光照射による分子の幾何構造変化をマクロなレベルでの材料の動きへ結びつける一つの試みを述べる[3)〜5)]．この試みによりこれまで有機合成分子材料が持ちえなかったマクロレベルにおいて光で動くという特異な機能を実現することができた．

分子結晶は，分子が密に組織化された自己集積体の一形態ととらえることができる．分子の幾何構造，またその電子構造を反映して，さまざまな形態の分子結晶が得られている．自由体積の大きい高分子フィルム系と異なり，この密な集積体においては，構成分子の幾何構造がわずかでも変化すれば，バルクの形状も変化すると期待される[3]．結晶バルクの形状を光変化させるには，① 結晶全体が均一に光反応すること，② 光反応した分子が相分離しないこと，③ 反応がランダムに起こることが要求される．そのためには，サイズの小さい結晶が望ましい．10〜100 μm サイズの種々のジアリールエテン分子単結晶を作製して，その光応答挙動を顕微鏡下において観察した（図1）．1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene (1) 単結晶では，紫外光照射前の無色正方形の結晶が，紫外光照射により青く着色し，それとともに菱形に変形することが認められた[4]．この青色の菱形結晶は，可視光を照射すると元の無色の正方形結晶にもどった．1,2-bis(5-ethyl-2-phenyl-4-thiazolyl) perfluorocyclopentene (2) 単結晶は，紫外光照射により赤色に着色する．この単結晶も (1) と同様に，紫外光照射により正方形から菱形に変形することが認められた．

ジアリールエテン (1) はアリール部位にチオフェン環を，ジアリールエテン (2) はチアゾール環を持ち，その電子状態は全く異なることから，光閉環したときの色変化は異なり，前者は青色に後者は赤色に着色した．それにもかかわらず，両者は同様の光誘起変形挙動を示した．両者に共通の光誘起変形の原因を明らかにするために，X線構造回折により両者の結晶構造を解析した．その結果を，図2に示す．両者は，類似の分子パッキングをしている．この結果は，光誘起変形は，電子状態ではなく分子配列に依存して起きていることを明確に示している．

これまで光誘起変形が認められたのは，いずれもマイクロメートルスケールの微細晶であり，ミリメートルサ

2009年2月4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)

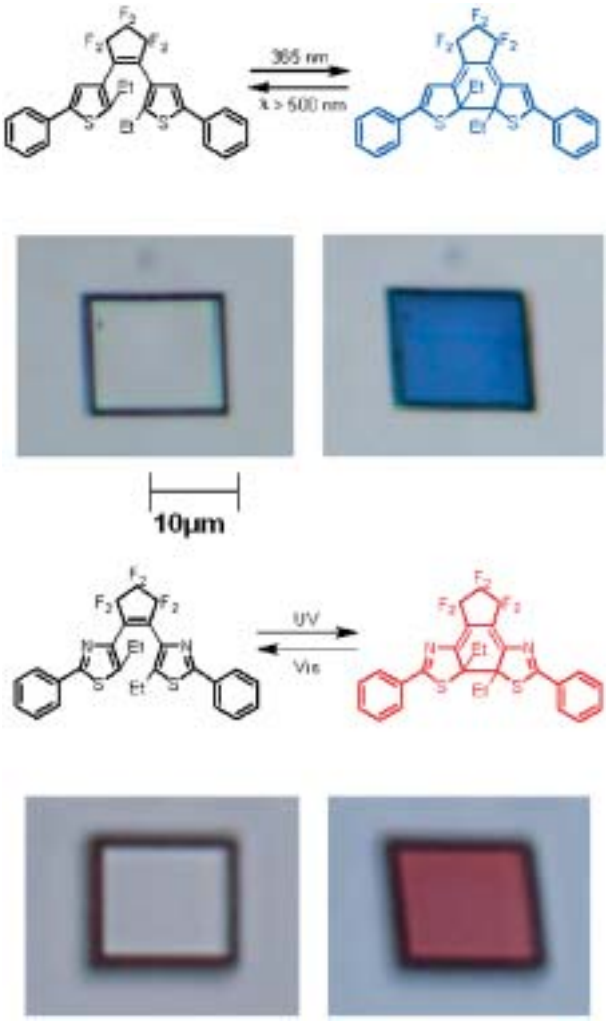


図 1. ジアリールエテン (1) および (2) の光誘起変形.

イズの結晶では光誘起変形は認められていない. それは, サイズが大きくなると均一な光照射が困難になり, 表面の結晶剥離が起こり結晶全体の変形を誘起することが出来なくなるためである. 大きなサイズでの光誘起変形を実現するためには, 結晶がより強固であることが求められる. 結晶内での分子間力を大きくする目的で, 図 3 に示す co-crystal を作製し, その光誘起変形を検討した. ペルフルオロベンゼンとベンゼンとは相互作用することが知られている. 同様に, ペルフルオロナフタレンとナフタレンとにおいても, 相互作用が期待される. 実際, ペルフルオロナフタレンとナフチル基をもつジアリールエテンとは, 溶液からの再結晶により 2 : 1 の co-crystal を生成することが認められた. X 線構造解析から, この co-crystal ではジアリールエテンのナフチル基とペルフルオロナフタレンとが, 交互にスタックしていることが確認されている. 図 3 に示すように, 溶液からの再結晶により 3〜4 mm サイズの結晶が得られ, それらが紫外光と可視光の交互照射により可逆に光誘起屈曲することが認められた.

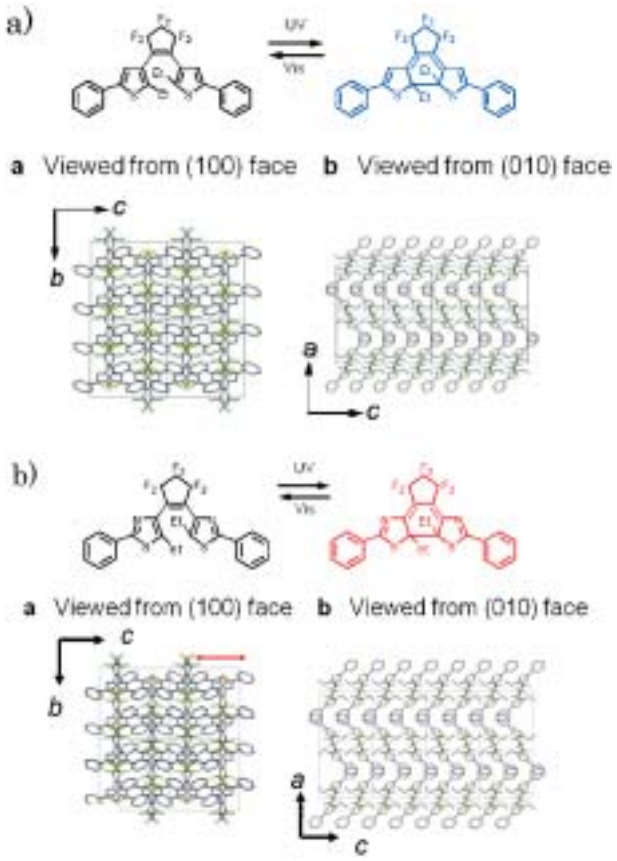


図 2. ジアリールエテン (1) および (2) の結晶構造

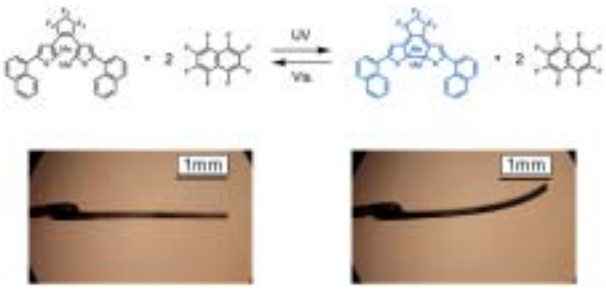


図 3. ミリメートルサイズの光誘起変形.

紫外光の照射により, 光源から遠ざかる方向に屈曲し, 可視光により元の真直ぐな形にもどる. この屈曲の機構を明らかにする目的で, 結晶外形と分子のパッキングとの相関を調べた. その結果を図 4 に示す.

紫外光の照射により屈曲すると言うことは, b 軸が伸長することを意味する. 実際, X 線構造解析によっても, b 軸が紫外光照射により伸長することが確認された. b 軸は結晶を構成するジアリールエテン分子の高さ方向に対応しており, ジアリールエテン分子は紫外光による閉環反応により高さが高くなることを反映していると考えられる. 図 5 に, 分子軌道計算から求めれた閉環反応に伴う分子の幾何構造変化を示す. 確かに, 分子の高さが閉環に伴い長くなっている. これが, b 軸の伸長を誘起したと考えられる.

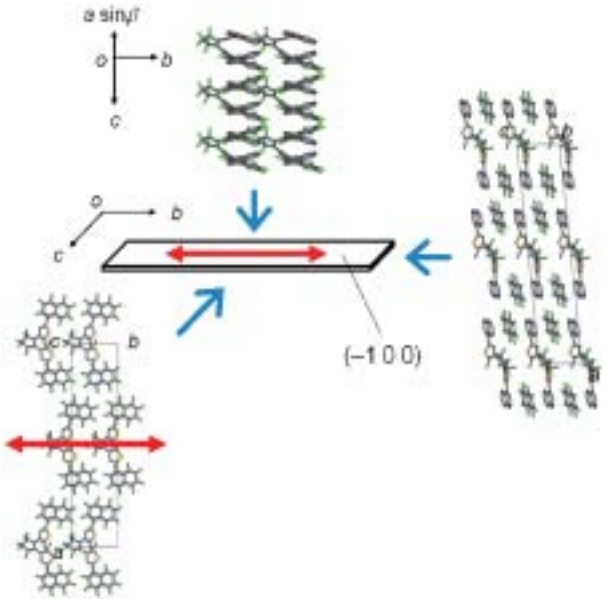


図 4. 結晶外形と分子のパッキングとの相関

分子レベルでのジアリールエテンの幾何構造変化が，直接に結晶の変形を誘起したことになる．光照射された面において伸長が誘起されたため，バイメタルと同様の原理で屈曲したと考えられる．この結晶は，単に光誘起変形するだけでなく，ものを持ち上げることができる．自重の 30 倍ものビーズを持ち上げることができた．この発生応力は，生体筋肉の 100 倍以上にもなる．

これらの実験により，自己集積体の一形態である分子単結晶を用いれば，分子の幾何構造変化をマクロなレベルでの形状変化につなげることが可能であり，真の力の発生を達成することが出来た[5]．

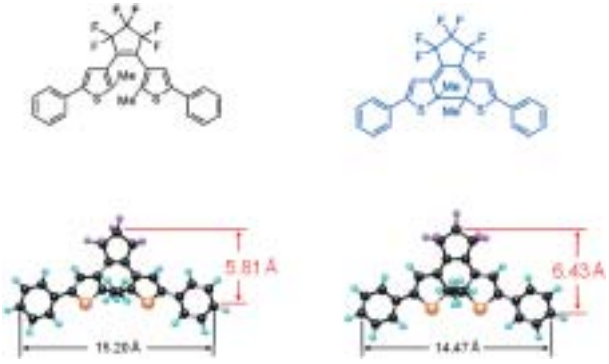


図 5. 分子幾何構造の光誘起変化．

文　　献

1) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 72.
2) Y. Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 9745.
3) M. Irie, S, Kobatake, M. Horichi, *Science*, **291** (2001) 1769.
4) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*, **446** (2007) 778.
5) M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **81** (2008) 917.

化学反応における対称性の破れの理論 (1)
—酸素分子のエチレンへの付加反応再訪—

山口 兆* 磯部 寛** 山中秀介**

Breaking of Orbital, Spin and Charge Symmetries in Chemical Reactions (1)
—(2+2) Reaction of Molecular Oxygen with Ethylene Revisited—

Kizashi YAMAGUCHI*, Hiroshi ISOBE** and Syusuke YAMANAKA**

Symmetry and broken symmetry (BS) in molecular orbital descriptions of transition structures and intermediates in oxygenation reactions have been examined to elucidate states correlation diagrams and mechanisms for addition reactions of molecular oxygen to C=C double bonds. Relative stabilities between diradical (DR) and perepoxide (PE) intermediates were thoroughly investigated by several BS hybrid DFT (HDFT) methods and BS CCSD (T) method with and without spin projection. It was found that spin correction, namely eliminating spin contamination from the BS solutions, is crucial for elucidation of reasonable state correlation diagrams and energy differences of the key structures in the oxygenation reactions because the singlet-triplet energy gap for molecular oxygen is 22 kcal/mol. The BS HDFT followed by spin correction reproduced activation barriers for transition structures along both DR and PE reaction pathways by the CASPT2 method. Basis set dependence on the relative stability between PE and DR intermediates were also examined thoroughly. Solvation energies for DR and PE intermediates were further examined by the self-consistent reaction field (SCRF) and SCIPCM procedures. Both BS HDFT and CASPT2 have concluded that the DR mechanism is operative for addition reaction of singlet oxygen to ethylene, supporting our previous conclusions. Thus the BS HDFT with spin correction is useful enough for theoretical investigations of mechanisms of oxygenation reactions.

1. 序 論

酸素分子の炭素—炭素二重結合への付加反応によるジオキセタンおよびジオキセタノン骨格の形成過程は化学発光の前段階反応として永年実験および理論の両面から数多く研究されて来ている. 蛍などに見られる生物化学発光過程ではこの骨格に含まれる酸素—酸素化学結合エネルギーは光エネルギーに効率よく変換されている[1]. 基本的には化学発光は化学結合エネルギーを光エネルギーに変換するプロセス (光合成は光エネルギーを C-C あるいは P-O 結合エネルギーへ変換する逆過程) であるが, 電子移動過程を媒介にしているのでホールと電子の再結合を媒介にして,電気化学エネルギーを光エネルギーに変換している有機 EL と良く対応している. 報告者らは2008 年度の研究報告会において現在までの化学発光に関する実験および理論に関する簡単な纏め行い, 今後の研究課題についても触れた. 酸素分子の C=C2 重結合への付加反応はウッドワードホフマンによる軌道対称性保存則によれば (2s+2a) 型の対称許容反応と位置つけられるが, 実験的には大別して 5 種類の反応機構が提案されて来ている (後述). また, 理論的にも数多くの研究が行われてきているが, その結果は現在ようやく収束を迎えている状況にある. その原因はこの反応では所謂電子相関効果と言われる電子間の反発効果が大変重要となりその効果の定量的理論的評価はそれほど容易な問題ではないことに求められよう. 本報告ではまず第一回目として酸素分子のエチレンへの付加反応に関する報告者らの理論計算の結果について述べる.

2009 年 2 月 2 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
(大阪大学極限量子科学研究センター)
** 大阪大学極限量子科学研究センター

2. 理論的背景

第一回目の報告書なので理論的研究の背景の簡単な説

明から始めます. 本研究で対象とする活性酸素種などは, その電子状態を記述するために軌道, スピン, 電荷の自由度をあらわに考慮する必要があるため強相関電子系と呼ばれ分子科学のみならず最近では物性物理の方面からからも注目を集めています. 衆知のように化学物質の分子軌道計算を行うと結合性の軌道 (その中で最もエネルギー的に高い軌道を最高被占軌道 (HOMO) と言う) と, 反結合性軌道 (その中で最もエネルギー的に低い軌道を最低空軌道 (LUMO) と言う) が得られる. 通常の安定分子では, HOMO と LUMO のエネルギーギャップが大きいので上および下向きスピンは HOMO にペアで入り閉殻状態と言われる電子配置を形成します. 従って, 閉殻状態では HOMO から LUMO へ電子を励起することは熱的エネルギーのレベルでは不可能であり光のエネルギーによる励起が必要となります (図 2A 参照). しかし, 活性酸素などと言われる不安定化合物ではしばしば HOMO と LUMO のエネルギーギャップが小さくなる場合があり, HOMO と LUMO に一つずつ電子を平行に入れた配置 (3 重項状態という) の方が閉殻配置よりも安定に成る場合が出て来ます[2]. 例えば Gaussian 2003 ソフトウエアを使用してオゾン (O_3) 分子の閉殻構造に対応する全エネルギーを制限型ハートリーフォック (RHF) 分子軌道 (MO) により求め, 3 重項状態に対応する非制限型ハートリーフォック (UHF) 分子軌道 (MO) による全エネルギーと比較しますと, 図 2B に示しますように後者の方がより安定になってしまいます[3]. このような状況を量子化学理論では RHF 解の 3 重項不安定性と言います[2]. このような場合には, 図 2B に示しました様に RHF 解は変分法により求められるエネルギー曲面上の不安定点 (2 次微分が負) となり, 其の結果 HOMO と LUMO の混合 (図 2 C 参照) を伴いながら安定な一重項 UHF 解 (2 次微分が正) に変換され (安定化し) て行きます. HOMO—LUMO の混合 (Gaussian 2003 ソフトウエアでの MIX に相当) により得られた非制限型の分子軌道は図 2D に示すように右左に局在した形をしており, 図 2A に示した HOMO と LUMO のように対称性を保持していない (対称性の破れ) ことが分かります. このようにして得られた 1 重項 UHF 解では上あるいは下向きスピンを持った電子がそれぞれの軌道に一つずつ入りますのでこの電子構造は化学的には一重項開殻 (ビラジカル) 状態 (DR) に対応しています. 実際, オゾンは気相ではビラジカル的な反応をする場合があります.

一方, HOMO と LUMO のエネルギーギャップが小さくなる場合には, HOMO と LUMO に一つずつ電子を反平行に入れた配置 (1 重項状態という) の方が閉殻配置よりも安定に成る場合も出て来ます[2]. この場合 (1 重項不安定性という) にも, HOMO—LUMO の混合がおこりますが, 生成した局在した分子軌道の一つに上および下向きのスピンがペアで入りますので, 電荷の偏りの著しい双極イオン (ZW) といわれる閉殻電子構造になります (図 2D 参照). この一例でも分かりますように, 分子軌道法の不安定性, HOMO—LUMO の混合, 軌道対称性の破れ, という理論的概念とビラジカル性や双極イオンなどの化学的概念が相互に関係しています. このように, 不安定性を内包する電子系では反応場の効果により軌道, スピン, 電荷の自由度が自在に変化しうる可能性が有ります (図 1 参照). 上記の対応関係は Kohn-Sham 型の密度汎関数法でも単一スレーター行列式を基礎においてい

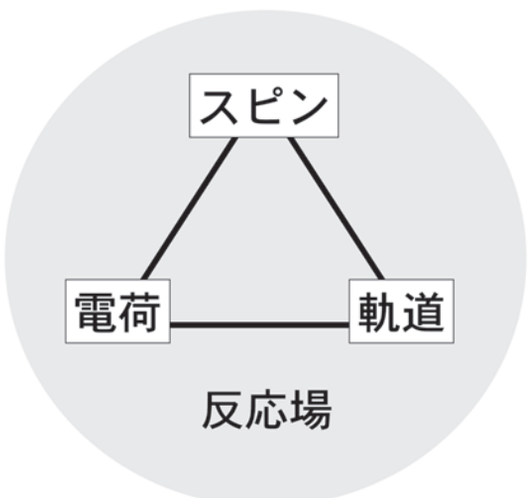


図 1. 強相関電子系における軌道, スピンおよび電荷の自由度.

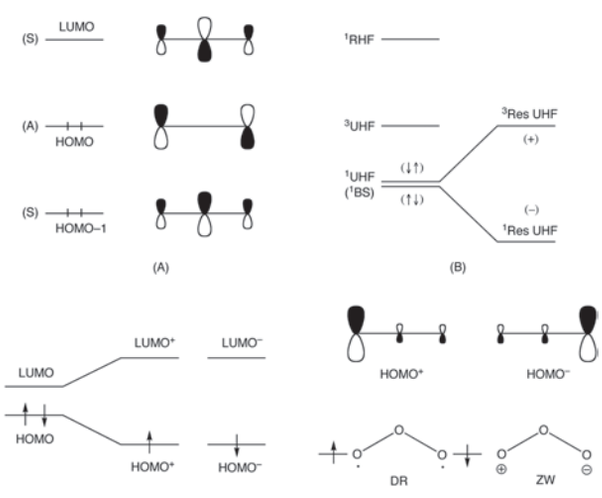


図 2. オゾン (O_3) の電子構造: (A) 閉殻分子軌道と電子配置, (B) 各解の相対安定性と共鳴効果, (C) HOMO-LUMO 混合, (D) ビラジカル (DR) および双極イオン (ZW).

ますので同様に成立します.

2008 年 12 月 3 日の非常勤フェローの研究発表会で報告いたしましたように, 報告者らは 1973 年に化学反応機構の理論的解析を目的として,「分子軌道の対称性

の保存」という考え方 (x 軸) に,「分子軌道の不安定性と対称性の破れ」という考え方 (y 軸) を加えることにより, 図 3 に示しましたように 4 種類の反応機構を統一的に表現しうる分子軌道理論が可能であることを示しました. この理論は実験的に提唱されてきた, 1) 協奏反応, 2) イオン反応, 3) ラジラル反応, 4) イオンーラジカル反応, と良く対応しておりましたのでこれらの反応機構の電子論を分子軌道理論で取り扱う事が可能になりました. 特に対称性の破れを許容する理論計算では電荷密度とスピン密度の両方が得られるので 4 種類の反応機構と良く対応しています. その後, 小生らはこの理論の検証と改良を行いながら化学反応機構の研究を行って来ました. 最近では, 密度汎関数 (DFT) 法や, HF と DFT のハイブリッドによる HDFT 法を含めて, 上記 2 つの基準を含む理論は「 Broken-symmetry (BS) 法」と呼ばれて広く化学分野の計算に普及をしてきました. 特に, BS HDFT 法は遷移金属を含む複雑電子系にも比較的容易に適用出来ますので数多くのグループにより使用されつつあります. この前の発表会では自己紹介も兼ねて,「対称性の保存」と「対称性の破れ」の考え方が, 分子科学のみならず, 素粒子理論, 原子核物理, 凝縮系物理学, にも共通する基本概念であることを紹介することをさせていただきました. 例えば, 今年度話題になった素粒子論における 2 つのクオークの混合 (これはカビボ混合行列といい, 図 2C における HOMO—LUMO の混合と対応する) はその一例です.

ところで, 図 2B に示すように BS 電子配置は全スピン角運動量の正確な固有関数にはなっていなく, 図 3 に

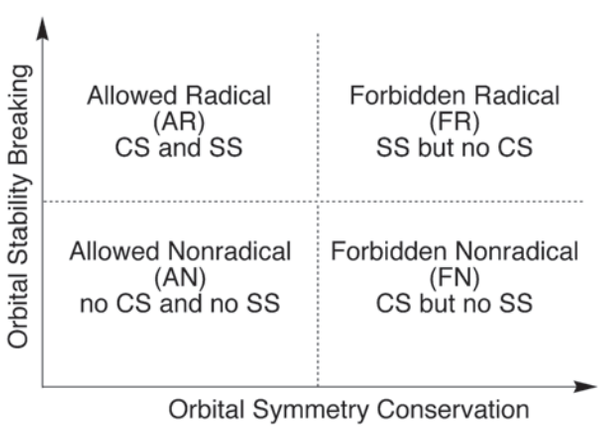


図 3. 軌道対称性の保存および破れの基準による化学反応機構の分類; CS: 電荷分離, SS: スピン分極.

示すように一重項状態でもスピン密度が出現している. 実は図 2B に示すようにスピンの配置を入れ替えた BS 電子配置も同じエネルギーをもっており, 2 つの配置は縮重している. このような状況では両配置の量子力学的共鳴が可能であり, 其れらの＋あるいは－型に連結した状態が得られることになる. これらの状態はそれぞれ正確なスピン固有関数になっており 3 および 1 重項状態に対応する. 共鳴 1 重項解を軌道混合パラメータで展開すると基底配置と 2 電子励起配置の線形結合で表されており, 結果的には配置間相互作用 (CI) 法の形になる. CI 法のレベルでは 1 重項状態ではスピン密度はなくなるので, 一次の密度行列を対角化して得られる自然軌道とその占有数を用いて不対電子密度を定義してスピン密度の代わりに用いることが出来る. さらに, 二次の密度行列を用いて, スピン相関関数を求めるとスピンの結合の様式 (つまりスピンの符号) も求まることになる. ところで, 共鳴型の計算では 2 つのエネルギー的に縮重した電子相関を取り入れた BS CCSD 解の線形結合をとることも可能なので通常の CI 法に比較すれば使用する配置の数は激減し, 化学的に意味づけが可能なものに限定することも可能である. 一方, より簡便法としては BS 型 1 重項解に含まれるている 3 重項成分を取り除く手法も可能である. この場合にはより簡便法として BS 3 重項解を此の目的に使用可能であり, 近似スピン射影を呼ばれる. 本計算では相対エネルギーの計算には常に近似射影を行っている.

最近の BS 法の普及にはジャガー (Jagar 7.0 softwere) など汎用計算ソフトが開発され, 量子化学が専門でない人達にも使いやすくなったことがその背景にあります. 特にこのソフトウエアでは種々の BS 解を構成するための試行関数の取り方 (軌道混合法) が工夫されています. Jagar は大変高価ですが現在国内外の主流の研究グループはこれを購入し使用している場合が多くなって来ました. しかし, 現在市販のソフトウエアは BS 法のなかでも, 化学反応におけるスピンの回転 (例えば一重項から三重項への変換) あるいは「スピン対称性の破れ」(素粒子論ではスピンの向きの反転はパリティ対称性の破れの一つ) の問題までを扱えるものではありません (この場合は HOMO—SOMO—LUMO の 3×3 の混合 (小林—益川行列) に対応する). 一方, 小生らのソフトウエアでは 2 成分スピノールの形の分子軌道 (General spin orbitals (GSO)) も許容しますのでスピン回転 (スピンクロスオーバー) の問題も扱えます. 酸化反応では酸素分子が基底状態で三重項であるのでスピン変換の問題は化学発光などの有機反応のみならず生体内酸化反応などでも度々重要な場面に顔を出します. 2008 年度の報告会では最近話題になりました蛍の光 (化学発光) を例にとり, 軌道の対称性の保存, 破れ, スピン対称性の破れ, の 3 因子が反応機構を決めるうえでどのような役割をしているのかについて話をしました. これらの因子が種々の遷移金属酵素による酸化還元反応の機構にどのように影響し, その変化を支配しているかについて本シリーズで報告出来る成果が出れば幸いです.

3. 酸素分子のエチレンへの付加反応機構の理論計算

3.1. ビラジカル反応経路における遷移状態および中間体

図 4 に現在提案されている酸素分子のエチレンへの付加反応機構を示す. まず, 図 4 のビラジカル (DR) 反応経路における遷移状態および中間体の分子構造を解明するために非制限型ハイブリッド型密度汎関数 (hybrid density functional method (HDFT)) の一種である B3 LYP/6-31G+(d) 手法により構造最適化を実行した. 結果を図 5 に示す. まず, ビラジカル型の付加反応の遷移状態で唯一つの負の振動数を持つもの (この場合を一次遷移構造という) はゴーシェ型の構造を有する TS1 であった. TS1 を経由してビラジカル中間体 (DR) が得られるがこの構造では負の振動数は存在しなく真の不安定中間体であることが判明した. DR 中間体から生成物のジオキセタン (DO) に閉環する経路に存在する遷移状態 (TS2) も一次遷移構造であることが分かった. これらの遷移状態および中間体における結合距離および結合角は種々の実験値と比較して妥当なものであると言える. この計算では通常よく使われるベッケによる B3 LYP 法を使用したが, B3LYP 法は閉殻分子系の計算に適切なハイブリッドパラメターが使用されていることから, ビラジカル反応の反応障壁が過小評価されている可能性がある.

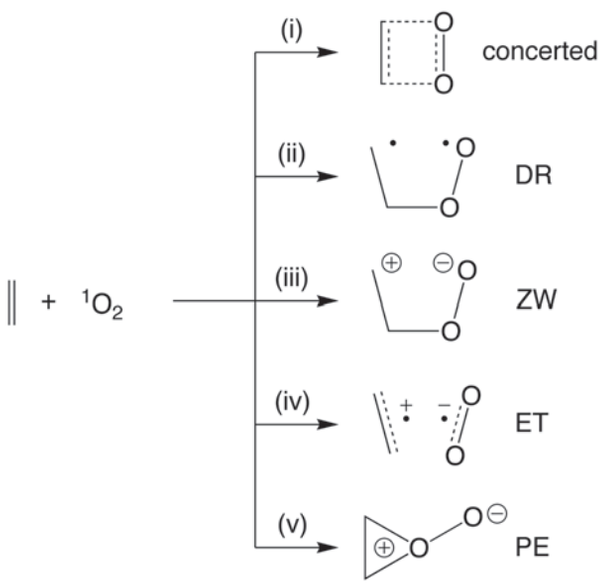


図 4. 酸素分子のエチレンへの付加反応機構.

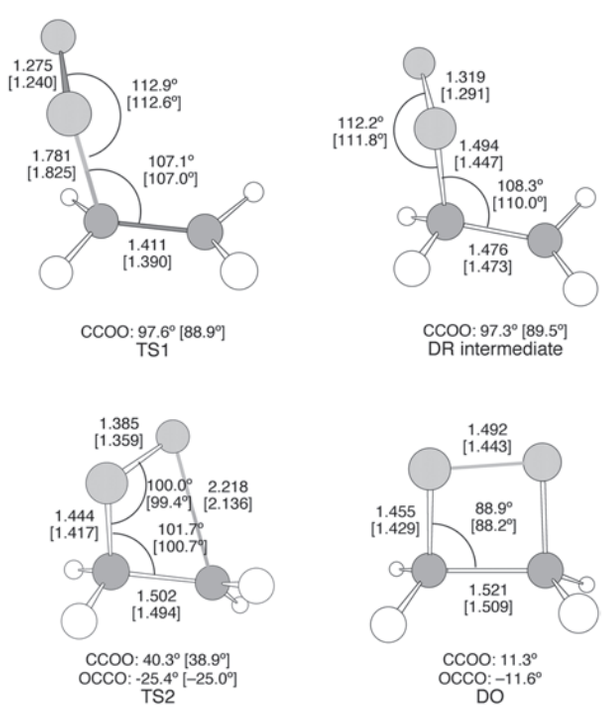


図 5. ビラジカル型反応経路における遷移状態および中間体の B 3 LYP 法による最適化構造 (括弧内は MPW 1 K 法による値, 結合長の単位は Å).

最近トルーラーらはビラジカル反応など開殻型分子に適切な HDFT 法の一種として MPW1K 法と言われる新しい汎関数系を開発している. B3 LYP 法との比較のために, カッコ内に MPW 1K 法のよる最適パラメータを示す. TS1 の構造では C-O 結合距離が 1.825 Å となり, B3LYP 法の値 (1.781 Å) より長くなっている. このことは MPW1K 法の方が付加反応の早めの段階で遷移状態に到達することを示している. 早めの遷移状態 (TS1) は分子線の実験と良く対応している. その他の結合距離パラメータは MPW1K の方が相対的に短めに計算されている.

3.2. ビラジカル経路におけるポテンシアル曲面と状態相関図

B3LYP や MPW1K 法により決定された遷移状態や反応中間体の分子構造は妥当なものであるが, それらの相対エネルギーは使用した汎関数に強く依存する可能性がある. 本計算では B3LYP 法による最適構造を仮定して, HF, B2 LYP, B3 LYP, BLYP, CCSD(T)/6-31 G+(d) 計算を実行し零点補正エネルギーを含めた相対値を求めた. 幸いこの反応系では 10 電子, 10 軌道を用いた CASSCF, CASPT2 計算結果も報告されているのでその結果も比較の対象とした. 詳細な数値は省略するが, 図 6 には B2LYP, CASPT2, CCSD(T), MPW1K 法による状態相関図を示す. 図 6 より, MPW1K 法が CASPT2 法の結果を良く再現しており, トルーラーらの主張を支持している. また, B2LYP 法による結果は CASPT2 法のそれを再現している. 一方, B3LYP 法の結果は全体に相対エネルギーを小さめに見積もっているが, 此の結果はビラジカル型の反応経路ではいわゆる静

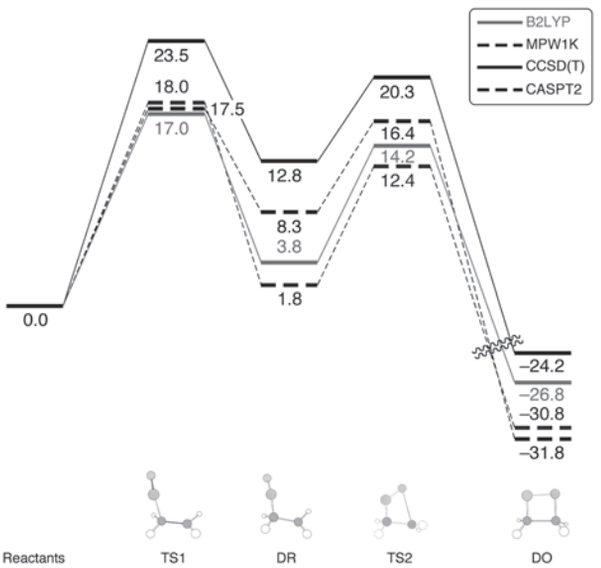


図 6. ビラジカル型反応経路における状態相関図（単位は kcal/mol): A) B2 LYP, B) MPW1K, C) CCSD(T), D) CASPT2.

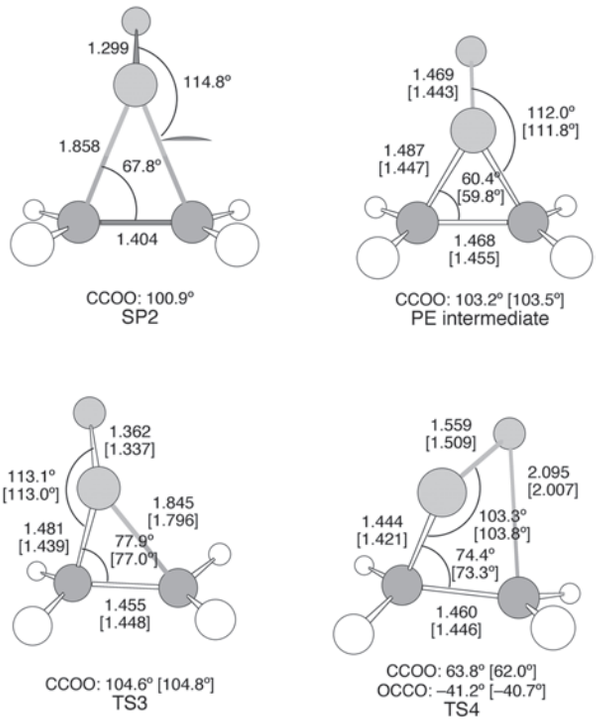


図 7. パーエポキシド型反応経路における遷移状態および中間体の B3LYP 法による最適化構造 (括弧内は MPW1K 法による値, 結合長の単位は Å).

的電子相関効果の寄与が相対的に大きいことを示すものであろう. 一方, 単一参照型 (SR) CCSD(T) 法は反応障壁を比較的大きく見積もっている. ビラジカル状態は 2 電子励起配置の寄与が大きいので, 基底配置からみて 4 電子励起の寄与を取り込む必要があるので, 単一参照型 (SR) では CCSDTQ 法, 多配置参照 (MR) 型では CCSD が定量的計算には必要であることを示唆しているものと思われる.

3.3. パーエポキサイド型反応経路における状態相関図

図 4 に示したパーエポキサイド (PE) 型反応経路 (C_{2v} 型の対称性を仮定) 上における遷移状態および中間体の分子構造を解明するために制限型 HDFT である B3LYP/6-31G+(d) 手法により構造最適化を実行した. 結果を図 7 に示す. まず, PE 型の付加反応の遷移状態では負の振動数が 2 個出現し, いわゆる 2 次遷移状態 (second-order saddle point; SP2) に相当することが判明し, 真の遷移状態ではない事が結論された. 一方, SP2 を経由して PE 型中間体に至ると, 此の場合には負の振動数は存在しなく真の不安定中間体であることが判明した. PE 中間体から生成物のジオキセタン (DO) に閉環する経路に存在する閉殻型遷移状態 (TS4) も一次遷移構造であることが分かった. しかし, TS4 の反応障壁は高く, PE 中間体から DR 中間体に転移する遷移状態 (TS3) のほうが低いのでこの転移反応の方が優先する可能性が高い. なお, TS3 は一次遷移状態に相当することが判明した. PE 型の反応経路上の遷移状態および中間体における結合距離および結合角は種々の実験値と比較して妥当なものであると言える. これらの構造は閉殻電子系を持つので B3LYP 法の結果が十分信頼出来るのであろう.

図 8 にパーエポキサイド (PE) 型反応経路に対する状態相関図を示す. 図 8 より B3LYP 法による反応障壁は CASPT2 法の結果を良く再現している. また, CCSD(T) 法による結果も閉殻構造を反映して妥当なものになっている. 閉殻型の TS4 の反応障壁の高さから判断して, 全体として PE 型反応様式は不利であると考えられる.

3.4. PE および DR 型中間体の相対安定性の基底関数および溶媒効果依存性

一般に閉殻電子構造と開殻電子構造を持つ遷移状態や反応中間体の相対安定性を定量的に計算することは静的および動的電子相関効果を精度よく見積もる必要がある事より容易ではない. 本研究の対象である PE および DR 型中間体の相対安定性はその一例である. まず, 基底関数依存性を検討するために, 幾つかの基底関数を使用して B3LYP 計算を実行した. 表 1 にジオキセタンを基準にした相対エネルギーをまとめた. 表 1 より DR 構造の安定化には d 型分極関数の効果が大切であることが理解される. 6-31G(d) 基底関数は cc-pVTZ 基底関数による値を再現している. 一方, PE 型中間体の場合には基底関数依存性が変動しているが 6-31G+(d) 基底関数が cc-pVTZ 基底関数の結果を再現する傾向にある.

PE 型の中間体の双極子モーメントは 5.8 D であり, DR 型中間体のそれは 3.8 D である. 従って, 両者の相対安定性は溶媒の極性に大きく依存する可能性がある. そ

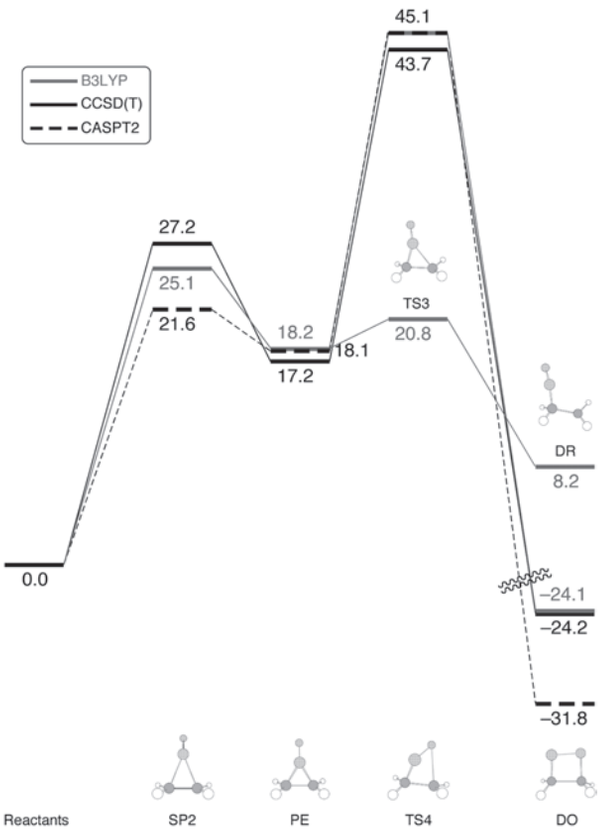


図 8. パーエポキシド型反応経路における状態相関図 (単位は kcal/mol): A) B3LYP, B) CCSD(T), C) CASPT2.

こで, self-consistent reaction field (SCRF) 法を用いて溶媒効果を取り入れて PE および DR 型中間体とジオキセタン (DO) の構造最適化を実行した．溶媒を DMSO (ϵ =45) に設定した場合の結果を図 9 に示す. 図 9 より SCRF 法のレベルでは溶媒効果による構造変化は大きく

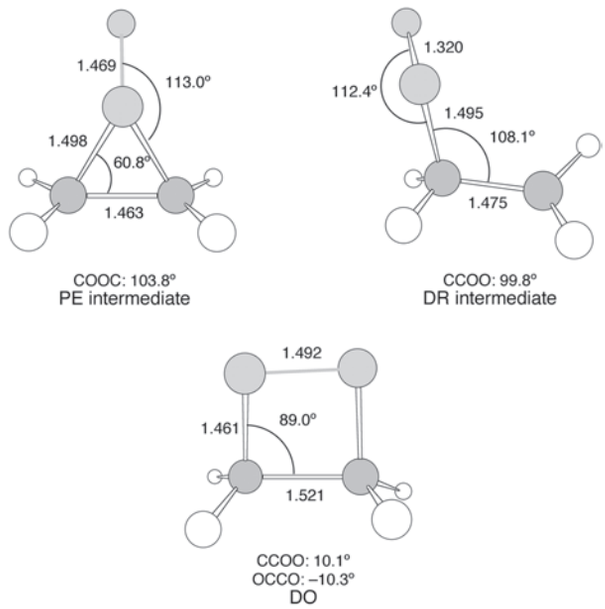


図 9. 極性溶媒 (DMSO) 中における B3LYP 法による最適化構造 (結合長の単位Å).

ないと言える. さらに, self-consistent isodensity polarizable continuum model (SCIPCM) 法により溶媒効果によるエネルギー安定化効果を取り入れた相対安定性を表 2 に示す. DR 中間体は極性溶媒による安定化は小さいが, PE 型中間体のそれは大変大きいと言える. しかし, PE と DR 型中間体の相対安定性が逆転する状況にはない. 然し, この程度のエネルギー差では極性置換基を導入すれば逆転が容易になる可能性が高い. 一方, TS4 の DMSO (ϵ =45) 溶媒による安定化は 8.1 kcal/mol であり, TS4 と TS2 のエネルギー差はいまだ 16 kcal/mol 以上あることが分かった. 従って, 極性溶媒中

表 1. PE および DR 中間体の相対的安定性の基底関数依存性[a]

	6-31G	6-31+G	6-31G(d)	6-31+G(d)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
DR	27.6 (26.8)[b]	26.2 (25.4)[b]	34.5 (33.5)[b]	33.3 (32.3)[b]	32.3 (31.4)[b]	33.6 (32.6)[b]
PE	43.5	37.9	47.7	42.3	47.0	43.8
DO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[a] Relative stabilities including zero-point corrections are given in kcal mol^{-1}. [b] Values in parentheses are after spin corrections.

表 2. PE および DR 中間体の相対安定性に関する SCIPCM 法による溶媒効果[a]

	vapor	benzene (ε = 2.3)	DMSO (ε = 45.0)
DR	33.3 (32.3)[b]	33.8 (32.7)[b]	34.6 (33.3)[b]
PE	42.3	39.5	36.4
DO	0.0	0.0	0.0

[a] Relative stabilities including zero-point corrections are given in kcal mol^{-1}. [b] Values in parentheses are after spin corrections.

で TS2 を経由する反応経路が優先すると結論される.

4. 結　　論

以上の計算結果より, 一重項酸素分子とエチレンとの付加反応には図 10 に示すように, TS1 から TS4 までの 1 次, 2 次遷移状態と DR および PE 型反応中間体が存

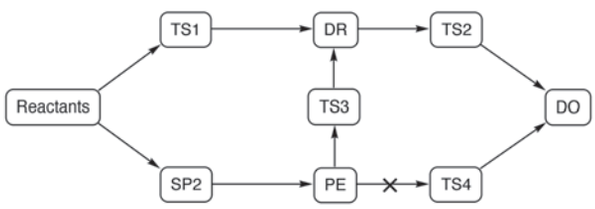


図 10. 酸素分子のエチレンへの付加反応経路.

在することが結論された. 一重項酸素分子がエチレンに DR 型の付加型遷移状態 (TS1) を経由して DR 中間体の形成に至り, さらに DR 中間体が DR 型の閉環型遷移状態 (TS2) を経て生成物のジオキセタン (DO) に至ることが結論される. 一方, PE 型の付加反応の遷移状態は 2 次の遷移状態 (SP2) であるが, 反応障壁がそれほど高くないので PE 型の中間体の形成は可能である. しかし, PE 型中間体からジオキセタン (DO) に閉環する遷移状態 (TS4) の反応障壁が高いので PE 型の反応経路は不利である. 一方, PE 型中間体から DR 中間体に至る遷移状態 (TS3) は TS4 に比較すれば低いのでその転移反応は可能である. 溶媒効果を考慮すると PE 型中間体の方が DR 型中間体よりも安定になりうる場合もあるが, この場合でも閉環型遷移状態 (TS2) を経由してジオキセタン (DO) に至る経路には変更がないと言える. このように, ハイブリッド型密度汎関数法 (HDFT) は CASPT2 法と比較して遜色のない計算結果を与えることが理解される.

HDFT 法の利点は CASPT2 法や CCSD(T) 法などの高精度計算が適用不可能あるいは適用可能にしても高価すぎるような大きい分子系にも適用可能であるところにある. 例えば, 2008 年度の研究報告会で発表した化学発光物質セレンテラジン類への酸素分子の付加反応などは分子のサイズから判断して HDFT 法を用いた解析が有利である. 特にこの場合には基底状態 (3 重項) 酸素の付加反応の進行過程でスピン反転が起こり 1 重項酸素の反応経路の乗り移り最終的には蛍光を発することになるので反応機構は複雑になる. これらの系の計算結果についてはすでに参考資料として事務局に提出してあるので本報告ではその詳細は省略した. また, 生体反応解析などで, 自由エネルギー計算や分子動力学法と連結して反応動力学を実行する場合には量子化学計算 (QM) 部分の計算があまりにも重すぎると実用的には使用不可能になる. 従って, 遷移金属を含むような反応系の計算には BS HDFT 法による計算が数多く行われつつある. 然し, BS 法にはスピンの混じりものに起因する誤差も存在するのでそれを定性的にであれ取り除いておく (近似スピン射影という) ことも必要となる. 最近では近似スピン射影後のエネルギー勾配やヘシアン (2 次微分) を求める手法も開発されているのでこの問題も改善されつつある. 勿論, 当面する問題がどの程度の計算精度を必要とするかについて判断することが必要であり, 経験を深めることも重要であろう. 本報告で基礎的問題への適用例を述べ概念的に重要な点を報告したので今後は, エネルギー問題, 環境問題, 触媒開発など, 応用面への出口の広い問題へ HDFT 法の展開を考えている.

文　　献

1) H. Isobe, S. Yamanaka, S. Kuramitsu and K. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. **130, 132** (2008).
2) K. Yamaguchi, T. Fueno and H. Fukutome, Chem. Phys. Lett. **22, 461, 466, 471** (1973).
3) K. Yamaguchi, J. Molec. Structure (Theochem) **103, 101** (1983).

生細胞における可視化プローブ

梅　澤　喜　夫*

Shining the Chemical Processes in Living Cells

Yoshio UMEZAWA

This is the first year of the Toyota fellow report. In this review, 1) nuclear receptor and coactivator/corepressor interactions, 2) imaging dynamics of endogeneous mitochondrial RNA, and 3) signal sequence in mitochondrial intermembrane space are reported. The other signaling pathways in the cells, e.g. second messengers, phosphatydyl inosytol-3,4,5-trisphosphate will be reported the year to come. STM molecular tips will be reported in the third year.

The intracellular signaling can be monitored in vivo in living cells by genetically encoded intracellular fluorescent probes. In this review, three examples of such probes were introduced; 1) nuclear receptor and coactivator/corepressor interactions, 2) imaging dynamics of endogeneous mitochondrial RNA, and 3) signal sequence in mitochondrial intermembrane space. These probes are of general use not only for fundamental biological studies, but also for assay and screening of possible pharmaceutical or toxic chemicals that facilitate or inhibit cellular signaling pathways.

INTRODUCTION

The intracellular signaling can be monitored in vivo in living cells by genetically encoded intracellular fluorescent and/or bioluminescent probes, which include second messengers, protein phosphorylation, protein-protein interactions, and protein localizations. These probes are of general use not only for fundamental biological studies, but also for assay and screening of possible pharmaceutical or toxic chemicals that facilitate or inhibit cellular signaling pathways. This article is not an encompassing review but rather presents highlights of the authors' research on three illustrative examples that were originally reported from the author's laboratory. First, our fluorescent probes are capable of distinguishing among agonists, antagonists, and selective nuclear receptor modulator (SNRMs), and can therefore serve as versatile molecular sensors that predict the pharmacological character of ligands, which is important for an accurate cure of a disease. Second, a genetically encoded fluorescent RNA probes for charactering location and dynamics of mitochondrial RNA (mtRNA) in single living cells. The probes consist of two RNA-binding domains of PUMILIO1, each connected with split fragments of a fluorescent protein capable of reconstituting upon binding to a target RNA. We designed the probes to specifically recognize a 16-base sequence of mtRNA encoding NADH dehydrogenase subunit 6 (ND6) and to be targeted into the mitochondrial matrix, which allowed real-time imaging of ND6 mtRNA localization in living cells. Finally, to identify the IMS (mitochondrial intermembrane space)-targeting sequence, we developed a simple genetic screening method to discriminate the proteins localized in the IMS from those in the mitochondrial matrix, thereby revealing the minimum requisite sequence for the IMS targeting.

2009年1月27日 受理
*豊田理化学研究所フェロー

1. NUCLEAR RECEPTOR AND COACTIVATOR/COREPRESSOR INTERACTIONS

Nuclear receptors (NRs) are transcription factors that are essential for embryonic development, the

maintenance of differentiated cellular phenotypes, metabolism, and apoptosis[1]. NRs are well-established therapeutic targets for the treatment of several diseases including diabetes and cancers, and drug development is focused on the ligands that either promote or block the NRs activities. A pure antagonist, when used as a drug, blocks the activity of its receptor in the target tissue as well as in other tissues of the body, which might cause side effects; for example, a pure estrogen receptor (ER) antagonist, ICI 182,780, effectively blocks the ER activities in the breast tissue to treat breast cancer, but at the same time it can cause osteoporosis by inhibiting the estrogen actions in bones[2]. By contrast, a selective nuclear receptor modulator (SNRM) is able to block the receptor activity by acting as an antagonist in a target tissue, but promotes the activity of the same receptor in other tissues of the body by acting as an agonist. Therefore, SNRMs that have mixed agonistic/antagonistic activities depending on the cell type, are beneficial pharmaceuticals for NR-related diseases[3)4)]. There is mounting evidence that explains how SNRMs exhibit their tissue-specific effects [3)~6)]. Ligand binding to the NR induces a conformational change in the NR LBD that allows the ligand-bound NR to interact with coregulator proteins[7)~9)]. Coactivator binding to the NR results in the activation of gene expression that is related to the NR functions, however, co-repressor binding to the NR suppresses the gene expression in the cell. Pure agonists recruit coactivators to NRs, while pure antagonists inhibit the recruitment of coactivators to NRs or recruit corepressor proteins to NRs[8)10)11)]. However, in the case of SNRMs, the ligands can recruit both coactivators and co-repressors to NRs[3)4)]. In addition, the expression levels of coactivator and corepressor proteins are known to be very different between tissues[5)]. The dose of SNRMs thus results in the tissue-specific recruitment of coactivators or corepressors to NRs. This explains the tissue-specific curing effect by SNRMs, but not by pure agonists and antagonists. The molecular basis of the SNRM function provides us with an idea for a rational method for high-throughput screening of SNRMs. Here, we describe indicators for the screening of SNRMs by using the NR LBD and the peptide sequence from NR-interacting coactivator or corepressor protein that is expressed in the target tissue. The principle of the indicators is shown in Figure 1. The progesterone receptor LBD (PR LBD)[12)] a member of NR superfamily, is attached with a coregulator peptide, either a coactivator or a corepressor[9)13)], via a flexible linker sequence. The resultant protein was inserted between cyan and yellow fluorescent proteins (CFP for the donor, and YFP for the acceptor fluorophore) in such a way that the excitation and emission spectra of CFP and YFP are suitable for fluorescence resonance energy transfer (FRET) from CFP to YFP. This fusion protein (*conpro*) functions as a fluorescent indicator in an intramolecular FRET fashion, to visualize the ligand-induced *con*formational changes in the *pro*gesterone receptor that are necessary for the NR to interact with the coactivator peptide in live cells[14)~17)]. Another indicator in which a corepressor peptide is used in place of a coactivator peptide was called *conpro* 1. The addition of an agonist to cultured cells expressed with *conpro* promotes the interaction between the PR LBD and coactivator within *conpro;* this results in an increase in the FRET from the CFP to the YFP. By contrast, an antagonist inhibits the PR LBD-coactivator interaction within *conpro*. The addition of an SNRM ligand that has mixed agonist/antagonist character promotes the PR LBD interaction with the coactivator, as well as the interaction between the corepressor within *conpro* and *conpro* 1, respectively, to increase the FRET response. This strategy was used to discriminate among NR agonists, antagonists and SNRMs. Knowledge about the conformational change(s) that are induced by a ligand in the NR LBD, which in turn enables the interaction with coregulator proteins is crucial for the understanding of the physiological action of the ligand, and would be useful for the development of NR ligands to use as therapeutic agents for an accurate cure of diseases.

In contrast to previous assay methods such as receptor binding assays, which cannot discriminate among agonists, antagonists and SNRMs, and reporter gene assays, which take over 24 h to perform, the present indicators can classify ligands into agonists, antagonists, and SNRMs within a few minutes in intact living cells, without the need for a laborious protein purification step. The present

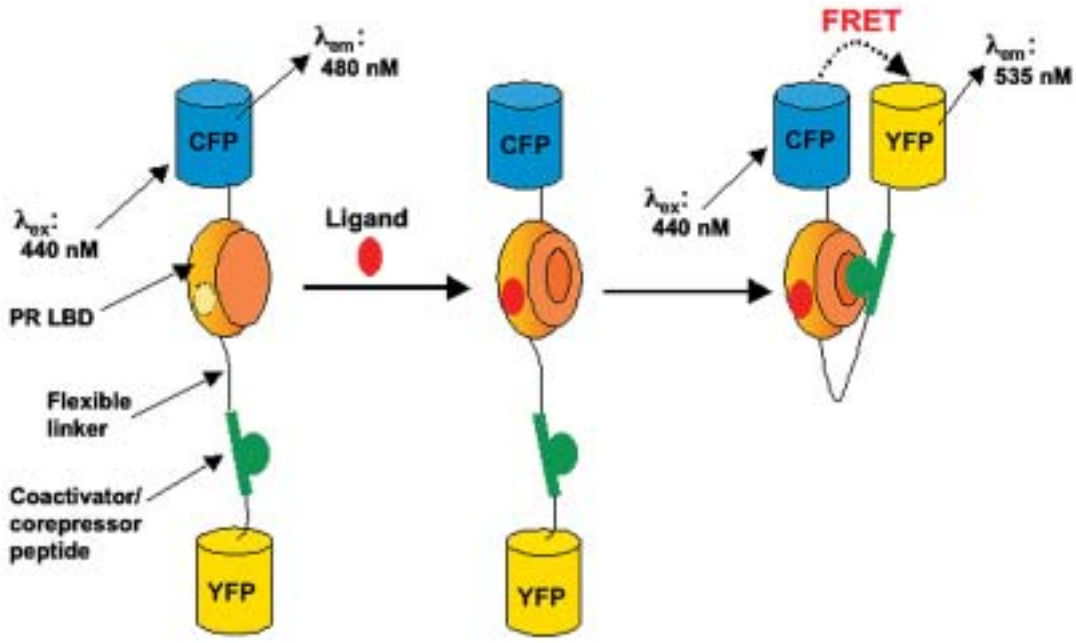


Figure 1. Fluorescent indicator for the ligand-induced coactivator/corepressor recruitment to the PR LBD in living cells A) Principle of the conpro, based on intramolecular FRET, to visualize the ligand-dependent interaction between the PR LBD and the steroid receptor coactivator 1 peptide (SRC-1)/silencing mediator for retinoid and thyroid hormone receptor (SMRT). Upon ligand binding, the PR LBD and coactivator/corepressor interact with each other. Consequently, YFP is oriented in close proximity to CFP; this results in an increase in the FRET response. The magnitude ofthe FRET increase strongly depends on the relative orientation and distance between the donor (CFP) and acceptor (YFP) fluorophore[17].

assay, which is carried out in the physiological environment of living cells, provides an insight into the importance of ligand-induced conformational change(s) to the recruitment of coregulatory proteins whose cellular concentrations influence the stimulatory or inhibitory behavior of a SNRM, and in turn, the regulation of the transactivation of a NR. The conpro assay is not intended as a read-out of the binding affinity of a drug, but rather it probes the drug's efficacy as an agonist, antagonist, or SNRM in living cells. The permeability of a drug into cells and the conformational changes that are induced in a receptor to regulate the interaction between the receptor and coactivator and/or corepressor proteins all determine the efficacy of a drug much more than a simple binding assay. The LBD of all NRs have a common overall three-dimensional structure. Therefore, the present strategy can be applied to all NRs, including orphan receptors, and it could play an important role in preclinical drug development for the treatment of several diseases.

2. IMAGING DYNAMICS OF ENDOGENEOUS MITOCHONDRIAL RNA

Localization of mRNA has an essential role in the regulation of protein expression at particular sites in living cells[18]. This function is controlled temporally and spatially by stability of the mRNA, gene expression and directed mRNA transport. In a single human cell, mitochondria contain 10^3–10^4 copies of the mtDNA, which encodes two ribosomal RNAs (rRNAs), 22 transfer RNAs (tRNAs) and 13 genes encoding polypeptides that form parts of the respiratory chain located in the inner mitochondrial membrane[19]. A noncoding regulatory region includes an origin of replication and two promoters. Transcription from these promoters generates L and H strands, which are polycistronic transcripts that are processed to produce mature rRNAs, tRNAs and mRNAs. Protein-coding regions of the resulting RNAs are translated into proteins by ribosomes in the mitochondrion. The mechanism of mitochondrial gene expression has been well studied by biochemical analysis with large populations of cells, but little is known about the dy-

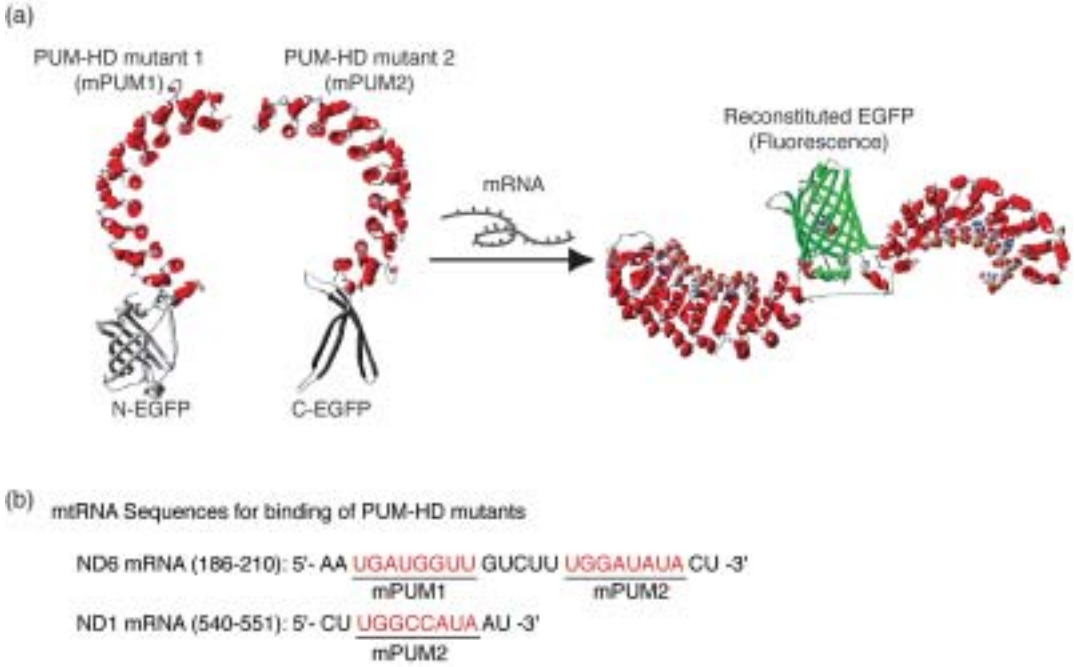


Figure 2. Detection of a target mRNA based on complementation of split EGFP fragments. (a) Schematic of the basic strategy for detecting target mRNAs. Two RNA-binding domains of PUM-HD are engineered to recognize specific sequences on a target mRNA (mPUM 1-RNA and mPUM 2-RNA). In the presence of the target mRNA, mPUM 1 and mPUM2 bind to their target sequences bringing together the N- and C-terminal fragments of EGFP, resulting in functional reconstitution of the fluorescent protein. (b) Sequences of mtRNAs that are recognized by PUM-HD mutants[25].

namics of the mtRNAs in single living cells. Methods for real-time visualization of mRNA offer essential information on RNA synthesis, processing, transport and protein expression in response to external stimuli. mRNAs labeled with molecular beacons have been used to map localization of target mRNAs[20]. The beacon is a way to specifically recognize a target RNA via Watson-Crick base paring. Potential drawbacks of using this method are that injection of beacons into living cells can damage the cells, and it is difficult to target the beacons to a distinct intracellular organelle. GFP tagging to mRNA-binding proteins is another approach to visualizing dynamics of mRNAs that function in the nucleus[21], upon generation of cellular polarity[22], asymmetric segregation in oogenesis[23] and cell migration[24]. A drawback of this approach is that it is difficult to distinguish the GFP-tagged protein bound to mRNA from the one unbound to mRNA. Additionally, the approach requires identification of a particular protein that binds uniquely to the specific mRNA of interest. To analyze the dynamics of mtRNAs, we developed genetically encoded fluorescent probes, the recognition sequences of which can be tailor-made based on a 16-base sequence of target mtRNAs. We targeted these probes into the mitochondria by connecting them to a peptide sequence of mitochondrial targeting signals. Using the probes, we visualized mtRNA of NADH dehydrogenase 6 (ND6) in single living cells. We revealed that under normal conditions the mtRNA is localized, but oxidative stress causes the mtRNA to disperse in mitochondria[25].

The basis for the RNA probe is reconstitution of split fragments of enhanced GFP (EGFP)[26][27]. Each of the fragments is fused to a sequence-specific RNA-binding domain, Pumilio homology domain 3 (PUM-HD) of human PUMILIO1 (Fig. 2a, 2b). PUM-HD is composed of an array of eight elements (repeats 1–8) that recognize the RNA sequence UGUANAUA, and each element specifically recognizes a single base[28]. Notably, specificity of PUM-HD for the RNA-base sequences can be altered by changing RNA-recognizing amino acid residues within the PUM-HD elements. Two different PUM-HDs, recognizing

two different 8-base sequences aligned in tandems, theoretically can distinguish 4^{16} (about 4.3×10^9) transcripts. Two different PUM-HDs are therefore sufficient to uniquely identify a target RNA transcribed in a single cell. In our system, upon interacting with RNA, the PUM-HDs bring the split fragments of EGFP to which they are fused close enough for the fragments to associate, reconstitute the native EGFP structure and recover fluorescence. Monitoring the fluorescence signals allows spatial and temporal analysis of mRNA localization in single living cells.

In principle, this method described here allows the visualization of any endogenous mRNAs by mutating the elements of PUM-HD according to the previously established RNA-recognition rules[28]. This has particular advantages over previous mRNA-detection methods, in which a target mRNA must be connected to a short RNA sequence that is recognized by a specific binding protein such as MS-2. The expression levels of such engineered RNAs may be different from those of the corresponding endogenous mRNA. Also, the localization of excess amounts of engineered mRNAs may be different from that of endogenous mRNA owing to a cytosolic distribution of the excess mRNA. To probe endogenous mRNAs, molecular beacons have been used to specifically recognize a target mRNA. Potential drawbacks of using molecular beacons are that it is impossible to deliver molecular beacons efficiently inside living cells or to target an intracellular organelle because beacons are generally large charged molecules.

Our estimated binding affinities of mPUM1 and mPUM2 for their cognate sequences were ～100-fold lower than the binding affinities of mutated PUMs for their cognate sequences reported earlier[28]. The discrepancy may be due to the fact that mPUM1 and mPUM2 each exhibited gradual aggregation upon preparation of the purified protein. This likely resulted in a lowering of the RNA-binding abilities of the mPUM1 and mPUM2. Despite this technical problem, we confirmed the selective binding of mPUM1 and mPUM2 to their cognate RNA sequences using these in vitro experiments. A difficulty in the analysis of the mRNA dynamics using the present method is that reconstituted EGFP or Venus remains fluorescent even after degradation of its target mRNA. This is because the dissociation rate of the fluorescent protein fragments is quite slow[29]. When the lifetime of mRNA is much longer than the chromophore maturation of EGFP or Venus, however, newly generated EGFP or Venus after photobleaching can indicate the precise localization of the target mRNA as demonstrated in the present study. Here we showed that the mtRNA is constrained within the mitochondrial matrix under normal physiological conditions, whereas oxidative stress results in the diffusion of MT-ND6 mtRNA. To date, it is poorly understood how oxidative stress leads to mtDNA instability, how mtRNA is degraded and what kinds of molecules are involved in the process. The temporal and spatial relationship between mtDNA and MT-ND6 mtRNA localization in the present study showed that MT-ND6 mtRNA is constrained on the mtDNA or in folded structures of mitochondrial matrix, and that the mtRNA dispersed after stimulation of the cells with H_2O_2. We found that degradation of mtDNA, 12S rRNA and 16S rRNA is an early event that is followed by diffusion of MTND6 mtRNA. The MT-ND6 mtRNA thus dispersed becomes unstable and gradually degrades, which may involve either a ribonuclease or the direct decomposition by reactive oxygen species. It is known that a nucleoid protein called aconitase (Aco1p) is essential for mtDNA stabilization and its maintenance, and is degraded by Lon protease after oxidative modification[30][31]. The faster degradation of mtDNA observed in this study may be caused by the decomposition of nucleoids. In contrast, 12S rRNA and 16S rRNA function cooperatively with the translational machinery of mitochondrial proteins. Therefore a plausible mechanism for mtRNA stability may be that in the physiological condition, MT-ND6 mtRNA is stabilized by the proteins associated with nucleoids or the translational machinery, which protect the mtRNA against oxidative stress. Degradation of MT-ND6 mtRNA upon H_2O_2 stimulation may be due to decomposition of the nucleoids and translational machinery proteins, resulting in destabilization of the naked mtRNA.

It is known that the ND6 protein is a part of complex I of the respiratory chain, which is essential for electron transfer in the mitochondrial inner

membrane. Malfunction of the respiratory chain causes fragmentation of tubular mitochondria[32] and a decrease in growth rates[33)34)]. Our observations demonstrate that the probes did not affect the mitochondrial morphology or motility. Additionally, the cells containing the RNA probes were alive for more than 7d without a change in apparent growth rates. These results strongly suggest that the RNA probes have little effect on the specific functions of MT-ND6 mRNA under physiological conditions.

We showed that ND6 mtRNA is localized within mitochondria and concentrated particularly on mitochondrial DNA (mtDNA). Movement of the ND 6 mtRNA is restricted but oxidative stress induces the mtRNA to disperse in the mitochondria and gradually decompose. These probes provide a means to study spatial and temporal mRNA dynamics in intracellular compartments in living mammalian cells.

3. THE SIGNAL SEQUENCE IN MITOCHONDRIAL INTERMEMBRANE SPACE

Protein-based fluorescent and functional probes are widely used for real-time visualization, purification, and regulation of a variety of biological molecules. The protein-based probes can generally be targeted into subcellular compartments of eukaryotic cells by a particular short peptide sequence. Little is known, however, about the sequence that targets probes into the mitochondrial intermembrane space (IMS). To identify the IMS-targeting sequence, we developed a simple genetic screening method to discriminate the proteins localized in the IMS from those in the mitochondrial matrix, thereby revealing the minimum requisite sequence for the IMS targeting. An IMS-localized protein, Smac/DIABLO, was randomly mutated, and the mitochondrial localization of each mutant was analyzed. We found that the four residues of Ala-Val-Pro-Ile are required for IMS localization, and a sequence of these four residues fused with matrix-targeting signals is sufficient for targeting the Smac/DIABLO into the IMS. The sequence was shown to readily direct three dissimilar proteins of interest to the IMS, which will open avenues to elucidating the functions of the IMS in live cells. Mammalian mitochondria have pivotal roles in the production of most of the cellular ATP, generation of reactive oxygen species, calcium metabolism, and cell death. Such mitochondrial functions are closely related to the proteins in the structurally complex organelle. Most mitochondrial proteins are encoded by the nuclear genome and synthesized on cytosolic ribosomes. The proteins are then targeted into the mitochondria, where the proteins are sorted to one of the submitochondrial compartments, the outer and inner membranes and two aqueous compartments, the intermembrane space (IMS), and the matrix[35)~37)]. The targeting and sorting into the mitochondrial matrix are achieved by N-terminal presequences of precursor proteins. The presequences are composed of 20–80 residues capable of folding into a positively charged amphipathic helix. The helix is recognized by specific receptors in the mitochondrial outer membrane and is then inserted into the inner membrane *via* the membrane potential. The energy generated from ATP hydrolysis by motor proteins in the matrix mediates completion of the translocation[35)]. In contrast, no uniform pathway exists into the mitochondrial IMS[35)~42)]: although several different pathways have been proposed regarding the protein transport into the IMS, no signal sequence has been identified that allows exogenous proteins to locate in the IMS. In the past decade, genetically encoded probes have often been used as powerful tools to image morphologies or ionic properties of intracellular organelles in living cells[43)]. In particular, custom-made fluorescent probes targeted into the organelles enabled real-time and quantitative analyses of the pH[44)~46)], calcium ion[47)], and redox potential[48)]. The targeting of the probes into particular organelles is generally achieved by the addition of a short signal peptide sequence to the probes of interest. Because of the ability of the signal sequences to deliver the probes exclusively into specific subcellular locations, they have also been used for intracellular antibodies (so-called intrabodies) as probes to regulate the function of target proteins in a specific organelle[49)~52)]. The targeting of the probes was accomplished in such organelles as the nucleus, endoplasmic reticulum (ER), peroxisome, and mitochondrial matrix, but little was known about the IMS-targeting sequences. To elucidate crucial roles for cellular functions of the

IMS, such as energy production, protein transport, and apoptosis, it is very important to identify the signal sequences that deliver a particular protein into the mitochondrial IMS. A mammalian protein called Smac/DIABLO is an IMS localized protein that is conserved in mammals[53)54)]. The Smac/DIABLO protein derived from *Mus musculus* is synthesized as a precursor molecule of 237 amino acids; the N-terminal 53 residues serve as the mitochondrial targeting sequence, which is removed by the inner membrane peptidase (IMP) complex after import[55)]. Thus, the mature Smac/DIABLO protein has 184 amino acids, and the four residues of the N-terminus are Ala-Val-Pro-Ile. These four N-terminal residues play an indispensable role in Smac/DIABLO function; they promote apoptosis by eliminating the inhibitory effect of the inhibitor of apoptosis protein (IAP) through physical interaction[56)~58)]. A point mutation in the four residues leads to a loss of interaction with IAP and a concomitant loss of the Smac/DIABLO function. The structural and functional aspects of Smac/DIABLO have been extensively investigated, but how the protein targets into the mitochondrial IMS remains unknown. To identify the amino acids or domains of Smac/DIABLO important for targeting into the IMS, we have developed a high-throughput screening system that enables discrimination between the proteins in the IMS and those in the mitochondrial matrix or cytosol. Using this system, we identified from Smac/DIABLO mutant libraries the amino acids necessary for the localization of the IMS. We further showed that amino acid residues 54–57 (Ala-Val-Pro-Ile), which are crucial for the apoptotic function, are also important for the IMS localization. We found that N-terminal amino acid residues 10–57 (RSVCSLFRYRQRFPVLANSKKRCFSELIKPWHKTVLTGFGMTLCAVPI) are the minimal sequence that functions as the IMS targeting signal. We demonstrated that this IMS-targeting signal is able to deliver different probe proteins and intrabodies into the IMS[59)].

Because the diameter of the mitochondria is $< 1\ \mu$m, it is impossible to discriminate the proteins localized in the mitochondrial matrix from those in the IMS by immunostaining under the optical microscope. To date, discrimination of the protein sublocalization has therefore been determined by immunogold electron microscopy or mitochondrial subfractionation followed by immunoblot analysis[60)61)]. Although these techniques are reliable and accurate, the sample preparation for electron microscopy requires many laborious steps, such as fixing the cells with resin, slicing them into thin sections, and blotting them with antibodies. Subfractionation techniques take a considerable amount of time because of the laborious electrophoresis, which limits screening and identification of the IMS-localized proteins. To bypass these steps, we developed a simple method to discriminate between the proteins localized in the mitochondrial IMS and those in the matrix or cytosol. The concept is based on reconstitution of split-enhanced GFP (split-EGFP) by protein splicing with a DnaE intein (Fig. 3)[62)]. Protein splicing is a reaction in which an intein is excised from a polypeptide precursor and then the flanking polypeptides are linked by a native peptide bond[63)]. We previously developed a new split-EGFP reporter for identifying the mitochondrial-matrix-localized proteins (Fig. 3, left)[62)]. The fluorescence of the split-EGFP reporter can be recovered by protein splicing when a protein transports into the mitochondrial matrix.

We investigated whether the N-terminal 57 residues, including Ala-Val-Pro-Ile, in Smac/DIABLO are generally able to lead a particular protein into the IMS. To demonstrate this, we engineered the cDNA that encoded a pH indicator, a yellow-emission variant of GFP (YFP(H148G)), to contain the signal sequence of the IMS and expressed it in cultured mammalian cells. We generated NIH 3T3 cells expressing the signal-sequence-connected YFP (H148G) by infecting the cells with retroviruses at an infection efficiency of 30%. A microscopic analysis revealed that YFP(H148G) was exclusively localized in mitochondria. Next, we investigated localization of YFP(H148G) in the submitochondrial compartments. Isolation of mitochondria from NIH3T3 cells showed that YFP(H148G) connected with the 57 amino acid residues remained resistant to protease digestion with trypsin. However, the YFP (H148G) was mostly degraded when the outer membrane was permeabilized with digitonin, a strong indication that YFP(H148G) is predominantly localized in the IMS. In contrast, the YFP(H148G) targeted into the mitochondrial matrix is not degraded,

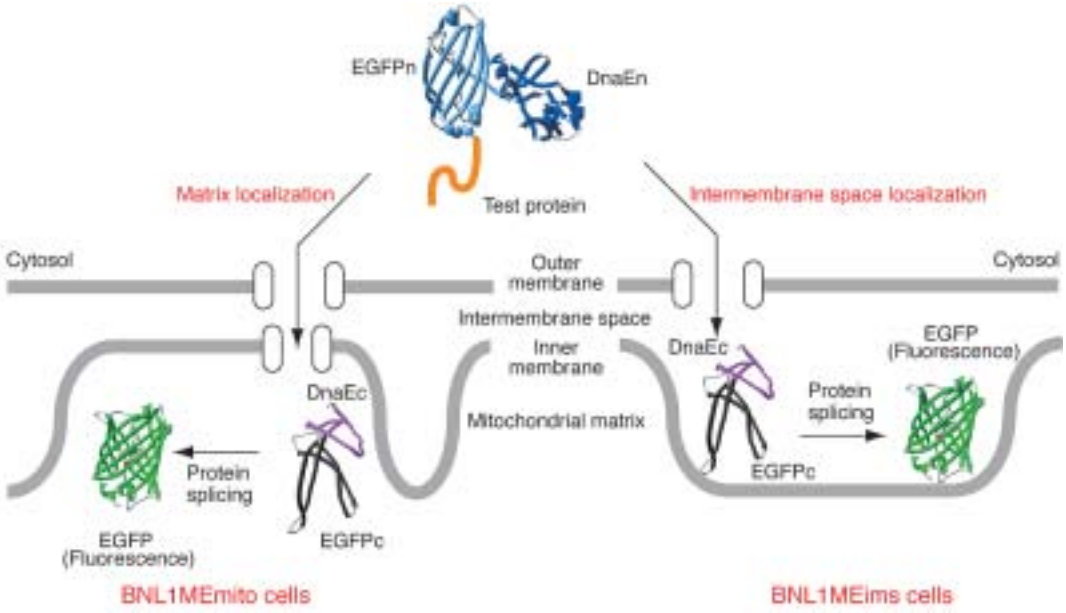


Figure 3. EGFP reconstitution by protein splicing in submitochondrial compartments. When a test protein is localized in the mitochondrial matrix (left) or in the IMS (right), N- and C-terminal DnaE are brought close together, and EGFP is formed by protein splicing in the respective compartments. BNL1 MEmito cells permanently express a fusion composed of C-terminal fragments of DnaE and EGFP in the mitochondrial matrix (left), and BNL1 MEims cells express the same fusion in the IMS (right). The blue and magenta 3D structures represent DnaEn and DnaEc, and the light blue and dark gray structures represent N- and C-terminal fragments of EGFP, respectively. The orange strand represents a test protein[59].

a sign that the inner membrane remained intact. To examine whether the YFP(H148G) is anchored in the mitochondrial inner membrane or moves freely in the IMS, we ruptured the mitochondrial outer membrane by inducing apoptosis. When YFP (H148G) was connected with the IMS signal sequence or full-length Smac/DIABLO, stimulation of the HeLa cells (derived from human carcinoma of cervix) or MCF-7 cells (derived from human breast cancer) with staurosporine (STS) resulted in the release of the YFP(H148G) from the IMS into the cytosol. In the case of YFP(H148G) targeted into the matrix, no change in the localization of YFP (H148G) was observed. These results demonstrate that the signal sequence of the mitochondrial IMS has the ability to accurately lead the exogenous indicator into the mitochondrial IMS and to allow the indicator to diffuse freely inside the organelle. To determine the pH in the IMS, we measured the fluorescence intensity of YFP(H148G) with differing pH. he cells expressing YFP(H148G) were incubated with ionophores of nigericin and monensin and then equilibrated in buffers of differing pH. FACS analysis showed an almost linear increase in fluorescence over the pH range from 7.0 to 8.5. Using this calibration, we extrapolated the pH value of the IMS targeted with the YFP (H148G) from the fluorescence intensity of the cells without the ionophore. The pH was estimated at 7.5 when the cells were in a resting state[59].

Our discovery of the signal sequence will be of great help in resolving the unknown functions of the mitochondrial IMS. We showed that the sequence readily directs any proteins into the IMS without disrupting physiological environments in the IMS. The physiological processes in the IMS are poorly understood, because no method has been known for targeting probes into the IMS. In addition, intracellular expression of engineered antibody fragments, as designed for high-affinity binding reagents, has the potential to inactivate target proteins by modifying or blocking the proteins involved in essential cellular signaling pathways. Therefore, the signal sequence of the IMS that we identified will become a powerful tool for targeting various probe molecules and intrabodies into the IMS.

REFERENCES

1) Gronemeyer H, Gustafsson J, Laudet V, Nat Rev Drug Discov **3** (2004) 950–964.
2) Ciana P, Luccio GD, Belcredito S, Pollio G, Vegeto E, Tatangelo L, Tiveron C, Maggi A, Mol Endocrinol **15** (2001) 1104–1113.
3) Liu Z, Auboeuf D, Wong J, Chen JD, Tsai SY, Tsai MJ, O'Malley BW, Proc Natl Acad Sci USA **99** (2002) 7940–7944.
4) Shang Y, Brown M, Science **295** (2002) 2465–2468.
5) Smith CL, O'Malley BW, Endocr Rev **25** (2004) 45–71.
6) Greschik H, Moras D, Curr Top Med Chem **3** 2003) 1573–1599.
7) Shiau AK, Barstad D, Loria PM, Cheng L, Kushner PJ, Agard DA, Greene GL, Cell **95** (1998) 927–937.
8) Nolte RT, Wisely GB, Westin S, Cobb JE, Lambert MH, Kurokawa S, Rosenfeld MG, Wilson TM, Glass CK, Milburn MV, Nature **395** (1998) 137–143.
9) Xu HE, Stanley TB, Montana VG, Lambert MH, Shearer BG, Cobb JE, Mckee DD, Galardi CM, Plunket KD, Nolte RT, Parks DJ, Moore JT, Kliewer SA, Willson TM, Stimmel JB, Nature **415** (2002) 813–817.
10) Bourguet W, Vivat V, Wurtz JM, Chambon P, Gronemeyer H, Moras D, Mol Cell **5** (2000) 289–298.
11) Yoon HG, Wong J, Mol Endocrinol. **20** (2006) 1048–1060.
12) Willaims SP, Sigler PB, Nature **393** (1998) 392–396.
13) Heery DM, Kalkhoven E, Hoare S, Parker MG, Nature **387** (1997) 733–736.
14) Miyawaki A, Llopis J, Heim R, McCaffery JM, Adams JA, Ikura M, Tsien RY, Nature **388** (1997) 882–887.
15) Sato M, Hida N, Umezawa Y, Proc Natl Acad Sci USA **102** (2005) 14515–14520.
16) Awais M, Sato M, Lee X, Umezawa Y, Angew Chem Int Ed **45** (2006) 2707–2712.
17) Awais M, Sato M, Umezawa Y, Chem Bio Chem **8** (2007) 737–743.
18) St Johnston D, Nat Rev Mol Cell Biol **6** (2005) 363–375.
19) Taanman, J.W, Biochim Biophys Acta **1410** (1999) 103–123.
20) Wang X, McLachlan J, Zamore PD, Hall TM, Cell **110** (2002) 501–512.
21) Shav-Tal Y, *et al*. Science **304** (2004) 1797–1800.
22) Shestakova EA, Singer RH, Condeelis J, Proc Natl Acad Sci USA **98** (2001) 7045–7050.
23) Forrest KM, Gavis ER, Curr Biol **13** (2003) 1159–1168.
24) Huttelmaier S, *et al*. Nature **438** (2005) 512–515.
25) Ozawa T, Natori Y, Sato M, Umezawa Y, Nature Methods **4** (2007) 413–419.
26) Ghosh I, Hamilton AD, Regan L, J Am Chem Soc **122** (2000) 5658–5659.
27) Hu CD, Kerppola TK, Nat. Biotechnol **21** (2003) 539–545.
28) Cheong CG, Hall TM, Proc Natl Acad Sci USA **103** (2006) 13635–13639.
29) Magliery TJ, *et al*. J Am Chem Soc **127** (2005) 146–157.
30) Bota DA, Davies KJ, Nat Cell Biol **4** (2002) 674–680.
31) Chen XJ, Wang X, Kaufman BA, Butow RA, Science **307** (2005) 714–717.
32) Lyamzaev KG, *et al*. Acta Biochim Pol **51** (2004) 553–562.
33) Bota DA, Davies KJ, Mitochondrion **1** (2001) 33–49.
34) Bai Y, Attardi G, EMBO J **17** (1998) 4848–4858.
35) Neupert W, Brunner M, Nat Rev Mol Cell Biol **3** (2002) 555–565.
36) Rehling P, Brandner K, Pfanner N, Nat Rev Mol Cell Biol **5** (2004) 519–530.
37) Truscott KN, Brandner K, Pfanner N, Curr Biol **13** (2003) R326–R337.
38) Allen S, Lu H, Thornton D, Tokatlidis K, J Biol Chem **278** (2003) 38505–38513.
39) Curran SP, Leuenberger D, Oppliger W, Koehler CM, EMBO J **21** (2002) 942–953.
40) Curran SP, Leuenberger D, Leverich EP, Hwang DK, Beverly KN, Koehler CM, J Biol Chem **279** (2004) 43744–43751.
41) Lu H, Allen S, Wardleworth L, Savory P, Tokatlidis K, J Biol Chem **279** (2004) 18952–18958.
42) Lutz T, Neupert W, Herrmann JM, EMBO J **22** (2003) 4400–4408.
43) Zhang J, Campbell RE, Ting AY, Tsien RY, Nat Rev Mol Cell Biol **3** (2002) 906–918.
44) Abad MF, Di Benedetto G, Magalhaes PJ, Filippin L, Pozzan T, J Biol Chem **279** (2004) 11521–11529.
45) Matsuyama S, Llopis J, Deveraux QL, Tsien RY, Reed JC, Nat Cell Biol **2** (2000) 318–325.
46) Llopis J, McCaffery JM, Miyawaki A, Farquhar

MG, Tsien RY, Proc Natl Acad Sci USA **95** :(1998) 6803–6808.
47) Filippin L, Abad MC, Gastaldello S, Magalhaes PJ, Sandona D, Pozzan T, Cell Calcium **37** (2005) 129–136.
48) Hanson GT, Aggeler R, Oglesbee D, Cannon M, Capaldi RA, Tsien RY, Remington SJ, J Biol Chem **279** (2004) 13044–13053.
49) Holliger P, Hudson PJ, Nat Biotechnol **23** (2005) 1126–1136.
50) Reinman M, Jantti J, Alfthan K, Keranen S, Soderlund H, Takkinen K, Yeast **20** (2003) 1071–1084.
51) Biocca S, Cattaneo A, Trends Cell Biol **5** (1995) 248–252.
52) Caron de Fromentel C, Gruel N, Venot C, Debussche L, Conseiller E, Dureuil C, Teillaud JL, Tocque B, Bracco L, Oncogene **18** (1999) 551–557.
53) Du C, Fang M, Li Y, Li L, Wang X, Cell **102** (2000) 33–42.
54) Verhagen AM, Ekert PG, Pakusch M, Silke J, Connolly LM, Reid GE, Moritz RL, Simpson RJ, Vaux DL, Cell **102** (2000) 43–53.
55) Burri L, Strahm Y, Hawkins C J, Gentle IE, Puryer MA, Verhagen A, Callus B, Vaux D, Lithgow T, Mol Biol Cell **16** (2005) 2926–2933.
56) Liu Z, Sun C, Olejniczak ET, Meadows RP, Betz SF, Oost T, Herrmann J, Wu JC, Fesik SW, Nature **408** (2000) 1004–1008.
57) Chai J, Du C, Wu JW, Kyin S, Wang X, Shi Y, Nature **406** (2000) 855–862.
58) Wu G, Chai J, Suber TL, Wu JW, Du C, Wang X, Shi Y, Nature **408** (2000) 1008–1012.
59) Ozawa T, Natori Y, Sako Y, Kuroiwa H, Kuroiwa T, Umezawa Y, ACS Chem Biol **2** (2007) 176–186.
60) Cyr DM, Ungermann C, Neupert W, Methods Enzymol **260** (1995) 241–252.
61) Fuller KM, Arriaga EA, Curr Opin Biotechnol **14** (2003) 35–41.
62) Ozawa T, Sako Y, Sato M, Kitamura T, Umezawa Y, Nat Biotechnol **21** (2003) 287–293.
63) Paulus H, Annu Rev Biochem **69** (2000) 447–496.

EPMA によるガラス中のイオン交換濃度分布の精密定量分析

若林 肇* 八木祐介**
梶野正樹** 川合祐三**

Precision Method of Quantitative Analysis for the Concentration Profiles in Ion-Exchanged Glasses by Means of EPMA

Hajimu WAKABAYASHI*, Yuusuke YAGI**, Masaki KAJINO**
and Yuuzo KAWAI**

As monovalent cations in glasses are mobile even in low temperatures, the characteristics are applied for ion exchange in glasses. The concentration distributions of the cations are formed through the ion exchange near a boundary layer. The concentrations with penetration depth are usually determined by means of electron probe micro analysis (EPMA). In the case of graded-index glasses for optical uses, the accuracy and precision in the values are required to control the refractive index. In order to attain the analysis two difficulties have to be solved, those are to depress the X-ray intensity changes of the cations with time of electron bombardment and to develop a precise correction method. In conclusion, it needs to take measures at appropriate conditions, that the beam spot diameter is enlarged and the current density is lowered in order to avoid the intensity change. A calibration equation is showed by the following, which is composed of correlation coefficients, $a_{i,n}$, containing cross terms and X-ray intensities, I_i, for three kinds of the cation elements, $i:p, q, r$, as variables.

$c_i = a_{i,0}+a_{i,1}I_p+a_{i,2}I_q+a_{i,3}I_r+a_{i,4}I_pI_q+a_{i,5}I_qI_r+a_{i,6}I_rI_p$, where c_i is the concentration ratio of the i to the total of the monovalent cations.

In the experiment, 19 phosphate glasses containing 20 mol% monovalent cations, Na, K, and Ag with various ratios were prepared, analyzed wet-chemically, and used as standard samples for EPMA analyses with WDX (Wave Dispersive X-ray Spectrometer) and EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) and for ion exchange experiments. The compositions of the cations to which X-ray intensities were reduced by the calibration equation proposed are compared with the values of chemical analysis and the batch compositions, and then the values from EPMA analyses were within 1% in a relative error. The concentration distributions of the cations in ion-exchanged glasses were analyzed by EPMA with WDX and EDX, and then shown in figures as examples. The concentration profiles from both detection systems agree well with each other, but the points for EDX are slightly scattered.

1. はじめに

ガラスを構成する元素のうち1価のものはイオンとして存在し, その動きは室温付近でも移動が観測できるほど容易である. その特性は, 成形したガラスに後工程で外部から他のイオンを内部のイオンと交換して導入できるので, ガラスの着色や化学強化に利用されてきた[1]. さらに高度な応用として, イオン交換によって, 例えば, ガラス中のナトリウムと銀を交換することによって, 意図する濃度分布をガラス内に形成して, その結果として生じる屈折率分布をもったガラスを作製することができる. そして, この技術は平板マイクロレンズや光導波路などの微小光学部品を造るためのプロセスに用いられている[2].

2009年2月2日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 豊田中央研究所

このような目的で形成されるイオン交換濃度分布は, 計画された濃度分布に対して非常に厳密でなければならない. したがって, これらの部品の開発や製造プロセスにおいて, 正確で精度の高い分析値を得る必要があるということは当然である.

一方, イオン交換現象を解析する科学は,「拡散の物理学」のうちの相互拡散理論である. そして, 歴史的に振り返ると, 相互拡散の理論は, 理論解析と実験結果とのせめぎ合いによる車の両輪で発展してきた経緯がある. したがって, 拡散実験によってできた濃度分布を測定し, その正確な結果を得ることは, 理論の検証のみならず理論の発展をも左右する.

我々は, イオン交換技術を用いた屈折率分布型光学部品の開発において, 濃度分布を理論に基づいてシミュレーションして, その結果, 意図した屈折率分布を得るための最適な交換処理条件を理論的に予測する手法を開発してきた[3]. その過程において, 理論計算濃度分布を実際のイオン交換実験の分析値によって検証し, 有効性を確認した. そのとき, X 線マイクロアナライザ (EPMA: Electron probe micro analyzer) を用いてイオン交換ガラスの濃度分布を精度よく測定する必要があった[4].

EPMA は微小部分の分析には汎用的に最も適しており, 種々の分野での利用が定着している. しかし, ガラス中の 1 価イオンを精度よく定量するにはいくつかの問題点があるが, 装置の完成度が高く, 使用が簡便であり, ZAF (Z: 原子番号, A: 吸収, F: 蛍光励起) 効果に基づく定量補正手法もシステム化されているので, 返って完成度の高さがブラックボックスとなって, 分析条件の十分な検討をせずに結果を利用している場合が多くの論文に見られる[5]~[7].

この報告では, 3 種の 1 価イオンがイオン交換に関与する系において, EPMA 分析によって交換層の濃度分布を精密に決定するために, 測定条件の選定および交換イオンの濃度を分析するのに適した補正法について新たに検討し, 開発した手法を用いて実際のイオン交換ガラスを分析した結果を述べる.

また, X 線の検出系に波長分散型の検出システム (WDX) とエネルギー分散型システム (EDX) とがあり, どちらもイオン交換ガラスの分析に一般に使用されているが, 検出感度やピーク分離能などにおいて双方の特性にかなりの違いがある[8]. この報告では WDX タイプと EDX タイプの両方で標準試料の定量分析を行い, 化学分析値とともに検討する. そして, イオン交換ガラスの濃度分布測定についても両方法で実施し, 結果を検討する.

2. イオン交換濃度分布の定量分析法

2.1. 1 価イオン分析上の留意点

1 価イオンを含有するガラスはイオン導電率も比較的高く, 一般的に固体電解質として扱うことができる. したがって, 1 価イオンはプローブとなる電子線との相互作用も大きく, 分析する上で他の元素の場合と異なる注意が付け加わる.

ガラスに電子線を照射したときに生じる問題は, 最初, ブラウン管が着色する現象に認められた. この原因を追求するために Lineweaver が行った研究[9]によれば, 電子線がガラスに衝突して内部に進入した電子は, ガラス構成原子と相互作用を繰り返しながらエネルギーを失い, 飛程距離を進んだ表面近傍の内部で一定量滞留する. それによって電場が形成されてガラス中のアルカリイオンが電子滞留部分に移動し, そこでイオンは電子と結合して還元され, 着色の原因となる. 一方, アルカリイオンと結合していた酸素イオンは酸素ガスとなって放出される. 以上のようなメカニズムが明らかとなった.

EPMA 分析においても全く同じメカニズムが起こっており, 1 価元素計測中に単位時間当たりの計数値が時間とともに減少 (あるいは, 増加) する. すなわち, アルカリイオンが X 線発生領域外 (あるいは, 内) へ移動する現象がもたらす結果である. 正確な定量分析を目指すとき, この影響を最小限に抑える分析条件を設定しなければならない. 以前に検討した結果[10]によると, 照射電流密度, つまり (試料吸収電流)/(電子線スポット面積) が大きいほど影響が顕著になる. そして, 計測時間が長くなれば減衰 (シグナル変化) も大きくなる. 一方, S/N 比を大きく, 精度の高い分析値を得るために大きな計数値が望ましく, しかもより微小な領域を分析したいとなると電流密度を小さくすることとは相反する条件となる. また, 実際に分析に供する試料の特性や条件も考慮しなければならない. 以上のような葛藤した要求の中で分析条件を選択することになるので, 新たな分析対象に当たってはその都度, 分析条件の最適化を図ることは重要である.

更にここでは, イオン交換ガラスの濃度分布を正確に求める手法の開発にポイントを置いている. 濃度分布測定は必然的に測定点数が多くなり, ZAF 法による一点一点の定量補正計算はかなり労力の掛かる作業となる. イオン交換は電気的中性の条件によってイオン相互の 1:1 の交換となるので, ガラス中の 1 価イオンのモル濃度は一定であり, 他の構成元素は変化しない. したがって, その特長を活かして, 1 価元素のみを対象として測定し, 標準試料を用いた定量補正計算によって, 簡単で精度の高い分析値が得られると考えられる.

2.2. 定量補正法

前に述べたように, 必要なのはイオン交換濃度分布であるので, 関係する 1 価イオン種のみを測定すれば十分である. 重要なのは適切な測定条件と精度の高い定量補正法である.

定量補正法は ZAF 法が一般的であるが, 酸化物に対

しては必ずしも精度は良くない. 酸化物の定量補正に関しては Bence-Albee 法[11]が提案されている. この方法の基本的な考えは, 2 元系において測定元素の濃度と X 線強度比が, 一つの補正係数を含んだ単純な関係式で書き表すことができるという Ziebold らの考え[12]を多元系に発展させたものである. 筆者らは以前に Bence-Albee 法を改良して, イオン交換濃度分布の測定に用いた結果を報告した[13].

本分析試料の場合, 分析対象とする原子 (1 価イオン) の数は変わらず, ただ元素の組み合わせ濃度比率が違うだけであり, そうして得られる X 線強度は, 濃度に加えて分析対象元素間での ZAF の効果を含んだ結果である. したがって, ある元素の濃度は, 分析対象すべての X 線強度の関数として表すことができると考えられる. 3 種のイオンが交換に関与する場合を想定すると, イオン交換層の分析において 3 種の 1 価元素の濃度は, 次式の補正式によって表すことができると仮定する.

$$c_i = a_{i,0} + a_{i,1}I_p + a_{i,2}I_q + a_{i,3}I_r + a_{i,4}I_pI_q + a_{i,5}I_qI_r + a_{i,6}I_rI_p \quad (1)$$

ここで, i は 1 価元素 p, q, r を示し, c_i は i 元素の濃度で, $c_p + c_q + c_r = c_0 = 1$ である. I_i は 1 価イオン i のみを含んだ標準試料の X 線強度に対する混合カチオン試料の X 線強度の比を意味し, a は補正係数である. それぞれの元素の濃度比は, 分析対象である 3 種元素の X 線強度比の関数として表され, 補正係数は, 7 種以上の標準試料を用いて測定し, そのデータから回帰解析によって各元素当たり 7 個の補正係数を決定することができる. (1) 式中の I_iI_j などの項は 2 成分間のクロスタームを意味する. また, 計数した値はバックグラウンド (B.G.) を含んでいるが, B.G. 値も他元素の含有量に影響を受けるので, X 線強度比 I の計算には B.G. 補正をしない計数値を用いる. また, 試料調整による表面状態の違いや導電膜の種類と厚さ, その他条件が異なり, 算出される補正係数値は変わるので, 測定試料と標準試料は同じ樹脂に埋め込んで研磨などの調整が施された. もちろん, (1) 式は 1 価元素に限定されることなく, 一般化して適用すること, および, 多元素系への拡張も可能であると思われる.

3. 実　　験

3.1. ガラス試料

イオン交換に関与する 1 価元素として, Na, K, Ag の三種を選び, それらが全域で安定なガラスを形成する下記の組成を決定した[14].

$20R_2O \cdot 20ZnO \cdot 14B_2O_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot In_2O_3 \cdot La_2O_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 40P_2O_5$, (R: Na, K, Ag) (mol%)

標準試料およびイオン交換用試料として使用するために, R 成分の比率を変えた 19 種類のガラスを作製した. 図 1 は, それぞれ単一の R 成分含有ガラス組成を三角組成図の頂点に採って, 19 種のガラス組成を示した. 各成分の原料には化学試薬を用いた. 同一原料におけるロット間の含有量の変動を避けるため, 作製したすべてのガラスについて各試薬とも同一瓶内のものを使用した. 化学形は, P_2O_5 および ZnO について正リン酸および $Zn_2P_2O_7$ (それぞれの含有量は分析値を使用), B_2O_3 は H_3BO_3, Na_2O および K_2O は炭酸塩, Ag_2O は Ag_2O および硝酸銀, その他の成分は硝酸塩を使用した. 秤量は化学天秤で行い, 各原料は 4〜5 桁の精度で秤量した. 1 バッチはガラス量として約 90 g 得られることを目途とした. 原料はフッ素樹脂容器内で反応させながら湿式混合した. その後, 200〜250℃で反応と乾燥を行い, 次いで徐々に温度を上げながら硝酸塩分解して仮焼体バッチを得た. ガラス溶融は白金るつぼを用いて, 温度 1100〜1200℃で約 1 時間, 時折撹拌しながら均質化を図った. その後, カーボン型に鋳込み, 500℃から徐冷した. 得られたガラスは無色透明で, 銀コロイドによる着色, 結晶などの異物の存在は認められなかった.

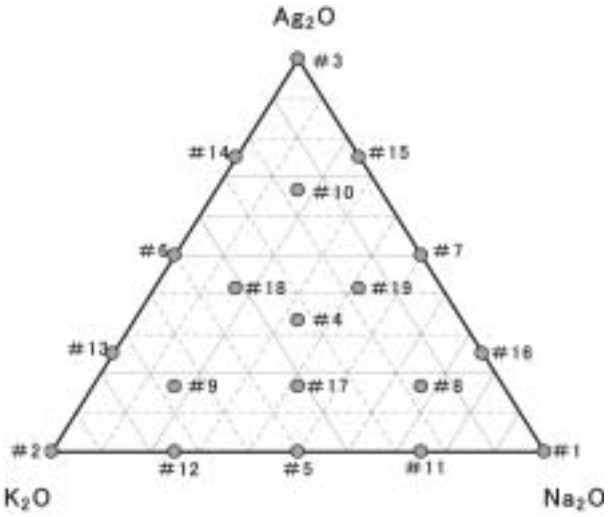


図 1. Na, K, Ag の 1 価元素を単一に含むガラス組成を頂点とする 3 成分系三角図. 各点は試料組成を表し, 図中の番号は各表の試料番号.

表 1 に作製したガラスの ICP による化学分析値を示す. ガラス溶融中に揮発によって散逸するおそれのある成分は B_2O_3 と P_2O_5 であるが, 化学分析値からは顕著な損失は認められなかった. また, 1 価成分のみを扱う場合, 以下の検討において濃度ではなく 1 価成分のモル比率で扱う.

3.2. EPMA 分析装置および分析条件の検討

装置は日本電子製 JXA-8200 EPMA を用いた. 本装置の X 線検出系は, 分光結晶による波長分光システム (WDX) と Si(Li)半導体検出器によるエネルギー分光システム (EDX) が具備されている.

分析用試料は, イオン交換済み試料と作製した 19 種類のガラスを標準試料として同一のエポキシ樹脂に埋め

表 1. ガラス試料の化学分析値 (重量%).

Glass	Na_2O	K_2O	Ag_2O	ZnO	B_2O_3	Al_2O_3	In_2O_3	La_2O_3	Bi_2O_3	P_2O_5
#1	11.3			15.0	8.60	2.62	2.41	2.90	4.20	52.2
#2		15.4		14.2	8.39	2.52	2.34	2.74	4.03	49.6
#3			32.6	11.4	6.73	2.03	1.92	2.24	3.18	39.8
#4	3.25	4.65	12.8	13.3	7.89	2.38	2.22	2.58	3.81	46.8
#5	5.75	7.72		14.5	8.53	2.57	2.38	2.80	4.09	51.0
#6		6.90	18.3	12.6	7.34	2.21	2.08	2.46	3.56	44.0
#7	4.22		18.7	13.1	7.40	2.29	2.18	2.55	3.66	45.2
#8	7.02	2.51	6.80	14.1	8.23	2.48	2.28	2.74	3.98	49.4
#9	1.57	10.4	6.64	13.8	7.95	2.40	2.24	2.67	3.84	47.7
#10	1.36	2.10	23.6	12.3	6.99	2.14	2.03	2.44	3.47	42.8
#11	8.27	4.00		14.7	8.63	2.61	2.45	2.86	4.16	51.5
#12	2.56	12.3		14.4	8.44	2.49	2.39	2.78	4.01	49.8
#13		11.4	9.64	13.2	7.76	2.31	2.17	2.58	3.68	46.4
#14		3.03	25.9	12.0	6.88	2.09	1.97	2.32	3.40	41.7
#15	2.16		26.0	12.1	7.15	2.10	1.98	2.37	2.43	42.0
#16	7.70		10.0	13.6	8.21	2.43	2.25	2.70	3.88	48.4
#17	4.32	6.63	6.68	13.8	8.21	2.47	2.32	2.71	3.93	48.1
#18	1.58	6.06	15.6	12.9	7.66	2.29	2.10	2.52	3.63	45.0
#19	4.06	2.50	15.8	12.9	7.73	2.32	2.20	2.55	3.69	45.5

込み, 分析面を鏡面仕上げした後, カーボン蒸着を施したものを用いた.

まず, 電子ビームの条件を設定するために WDX によって加速電圧, 試料照射電流, 電子ビームスポット径を変えて, 安定して計測できる条件を探索した. そのとき, 一種類の 1 価成分のみを含有するガラス (#1〜#3) において, それぞれの 1 価元素の計数値が 1000 cps 以上得られることを条件にした. その結果, 試料照射電流は 50 nA とした. 加速電圧について 15 kV と 20 kV で計測したところ, 計測中に X 線強度が減衰する程度はほとんど同じで, 後者の方が高い計数値が得られることから, 20 kV を選択した. なお, 試料照射電流は予めファラデーカップを用いて測定した電子ビーム電流である.

つぎに, 電子ビーム径について, 電子線を最小に絞った場合には試料に照射した瞬間からいずれの 1 価元素についても X 線強度の急激な低下がおこる. 測定中のシグナル変化を抑制する方策に, 試料をある速度で駆動させて常に新鮮面で計測する方法[13], あるいは試料を液体窒素で冷却してイオン移動を抑える方法などの措置が採られている[15]. 本研究では, スポット径を拡げて電流密度をできるだけ小さくし, しかも減衰の影響が少ないように積算時間を短くする方法を検討した. 表 2 に電子ビーム直径を 10 μm と 20 μm で照射開始から 5 秒間計測した計数値を cps で示す. 直径を 20 μm に拡げてもなお 5 秒間に強度の減衰がわずかに観測されるが, 10 μm ではより大きな減衰が認められ, 特に Na に関して顕著である.

以上の検討結果から本報告に述べる実験において, EPMA の分析条件 (WDX) は電子線加速電圧 20 kV, 試料照射電流 50 nA, 電子ビーム直径 20 μm, 電子線照射直後から 5 秒間計測, そして新たな計測は 20 μm ステップで試料を移動させて新鮮面で行うという分析条件に統一して進めた. 一方, EDX による分析条件は, 加速電圧およびビーム径などについて WDX と同様にしたが, 検

表 2. 電子ビーム直径を変えたときの, ガラス試料における 1 価元素の計数値と標準偏差.

電子ビーム直径: 20 μm　　計数値: cps

Glass	Na		K		Ag	
	Ave.	Std.Dev.	Ave.	Std.Dev.	Ave.	Std.Dev.
#1	3754.8	27.3	64.5		28.3	
#2	362.8		10714.4	15.8	31.6	
#3	330.5		96.8		6890.8	19.6
#4	1357.0	14.5	3515.7	15.3	2618.2	17.7

電子ビーム直径: 10 μm　　計数値: cps

Glass	Na		K		Ag	
	Ave.	Std.Dev.	Ave.	Std.Dev.	Ave.	Std.Dev.
#1	2610.6	88.1	66.3		30.5	
#2	371.5		9872.0	101.2	31.5	
#3	341.0		97.0		6686.1	19.4
#4	1278.0	10.0	3576.6	26.0	2516.1	20.0

加速電圧 20 kV, 試料照射電流 50 nA, 検出器 WDX, 5 秒間計測, 10 点平均値.

出器の特性である不感時間による数え落としを考慮して試料照射電流は必然的に小さくなり 3 nA とした. 積算計数時間は全元素分析において 60 秒間, 分布 (線) 分析 (3 元素検出) では 5 秒間とした. 線分析における標準試料のうち, 1 種類のみの 1 価イオンを含むガラスの計数値 (cps) を表 3 に示す. それぞれの元素を検出するエネルギー幅は, Na に関して 0.97–1.08 keV, K に関して 3.25–3.4 keV, Ag に関して 2.92–3.06 keV で, そのうち Na に関しては Zn (1.009 keV) と, また K に関しては In (3.133) とのピークが重なる. 表 3 において, 含まれる 1 価成分以外の元素における計数値はバックグラウンド

表 3. EDX によるガラス中の 1 価元素の計数値.

計数値: cps

Glass	Na	K	Ag
#1	326.7	42.2	22.6
#2	154.6	399.1	24.9
#3	117.1	103.5	401.5

加速電圧: 20 kV, 試料照射電流: 3 nA,
電子ビーム直径:　20 μm, 5 秒間計測.

表 4. ガラス試料に含まれる全元素の化学分析値，EDX による定量補正分析値，調合値から計算したガラス組成.

Glass	Na			K			Ag			Zn			B			Al		
	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch
#1	8.38	8.8	8.40	0.00	–	0.00	0.00	–	0.00	12.05	12.7	12.00	2.67		2.78	1.39	0.9	1.49
#2	0.00	–	0.00	12.78	13.7	13.60	0.00	–	0.00	11.41	11.7	11.30	2.61		2.62	1.33	0.8	1.40
#3	0.00	–	0.00	0.00	–	0.00	30.35	29.8	30.20	9.16	9.1	9.20	2.09		2.12	1.07	0.7	1.13
#4	2.41	2.5	2.50	3.86	4.2	4.30	11.92	11.9	11.70	10.69	11.2	10.70	2.45		2.47	1.26	0.9	1.32
#5	4.27	4.9	4.10	6.41	7.2	7.00	0.00	–	0.00	11.65	12.5	11.70	2.65		2.70	1.36	0.8	1.44
#6	0.00	–	0.00	5.73	5.8	6.10	17.04	17.0	16.70	10.12	10.0	10.10	2.28		2.34	1.17	0.8	1.25
#7	3.13	4.1	3.70	0.00	0.3	0.00	17.41	17.2	17.10	10.53	10.6	10.40	2.30		2.40	1.21	0.8	1.29
#8	5.21	5.4	5.30	2.08	2.2	2.30	6.33	6.5	6.20	11.33	12.2	11.30	2.56		2.62	1.31	0.8	1.40
#9	1.16	1.6	1.30	8.63	8.9	8.80	6.18	6.3	6.00	11.09	11.1	11.00	2.47		2.55	1.27	0.9	1.36
#10	1.01	0.9	1.20	1.74	1.8	2.00	21.97	21.6	21.70	9.88	10.5	9.90	2.17		2.28	1.13	0.8	1.22
#11	6.14	6.6	6.20	3.32	3.8	3.50	0.00	–	0.00	11.81	12.9	11.80	2.68		2.74	1.38	0.9	1.46
#12	1.90	2.4	2.00	10.21	10.5	10.30	0.00	–	0.00	11.57	12.4	11.50	2.62		2.66	1.32	0.9	1.42
#13	0.00	–	0.00	9.46	9.6	9.60	8.97	9.0	8.80	10.61	11.2	10.70	2.41		2.48	1.22	0.8	1.32
#14	0.00	–	0.00	2.52	2.7	2.90	24.11	23.8	23.80	9.64	10.0	9.60	2.14		2.23	1.11	0.8	1.19
#15	1.60	2.1	1.70	0.00	–	0.00	24.20	23.4	24.10	9.72	9.5	9.70	2.22		2.25	1.11	0.7	1.20
#16	5.71	6.0	5.90	0.00	–	0.00	9.31	9.3	9.20	10.93	11.7	11.10	2.55		2.58	1.29	0.8	1.38
#17	3.20	3.5	3.30	5.50	5.7	5.60	6.22	6.3	6.10	11.09	11.4	11.20	2.55		2.58	1.31	0.8	1.38
#18	1.17	1.5	1.20	5.03	5.3	5.20	14.52	14.9	14.30	10.36	10.4	10.40	2.38		2.41	1.21	0.8	1.29
#19	3.01	3.3	3.10	2.08	2.0	2.10	14.71	14.8	14.50	10.36	10.8	10.50	2.40		2.44	1.23	0.8	1.30

単位は原子重量%

In			La			Bi			P			O		
Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch
1.99	2.6	2.11	2.47	3.2	2.55	3.77	4.5	3.84	22.78	22.8	22.70	43.73	43.1	44.10
1.94	2.9	1.99	2.34	2.7	2.41	3.61	4.4	3.62	21.64	21.2	21.50	41.56	41.4	41.60
1.59	1.7	1.61	1.91	2.1	1.94	2.85	2.6	2.92	17.37	16.6	17.30	33.51	36.4	33.60
1.84	2.6	1.88	2.20	2.7	2.27	3.42	3.3	3.41	20.42	19.8	20.20	39.22	39.6	39.20
1.97	2.3	2.05	2.39	2.6	2.48	3.67	4.3	3.73	22.26	22.0	22.10	42.73	41.9	42.80
1.72	2.6	1.78	2.10	2.0	2.15	3.19	2.9	3.24	19.20	18.8	19.20	36.90	38.7	37.20
1.80	1.5	1.82	2.17	2.5	2.21	3.28	3.4	3.32	19.72	19.2	19.70	37.74	39.1	38.10
1.89	2.5	1.99	2.34	2.7	2.40	3.57	3.4	3.61	21.56	21.6	21.40	41.37	41.3	41.50
1.85	2.6	1.93	2.28	2.4	2.34	3.44	3.7	3.51	20.82	20.8	20.80	40.01	40.5	40.40
1.68	2.2	1.73	2.08	2.1	2.09	3.11	2.8	3.15	18.68	18.2	18.70	35.77	37.8	36.20
2.03	2.5	2.08	2.44	2.4	2.51	3.73	4.4	3.78	22.47	22.8	22.40	43.18	42.4	43.40
1.98	2.7	2.02	2.37	2.9	2.44	3.60	3.7	3.67	21.73	22.0	21.80	41.88	41.2	42.20
1.79	2.8	1.88	2.20	2.5	2.27	3.30	3.5	3.42	20.25	20.2	20.30	38.92	39.0	39.30
1.63	2.0	1.69	1.98	1.9	2.04	3.05	2.5	3.07	18.20	17.5	18.20	34.92	37.8	35.30
1.64	1.9	1.71	2.02	2.4	2.07	2.18	3.0	3.11	18.33	17.6	18.40	35.26	38.1	35.70
1.86	2.1	1.96	2.30	2.7	2.37	3.48	3.9	3.56	21.12	21.3	21.10	40.62	41.1	40.90
1.92	2.5	1.96	2.31	2.4	2.37	3.53	3.7	3.56	20.99	21.0	21.10	40.55	41.3	40.90
1.74	2.1	1.83	2.15	2.6	2.21	3.26	3.3	3.32	19.64	19.3	19.70	37.88	38.7	38.20
1.82	2.1	1.85	2.17	2.6	2.24	3.31	3.2	3.37	19.86	19.6	20.00	38.30	39.5	38.70

値 (B.G.) と見なすことができるが, 含まれる 1 価成分が異なるとその値も変化すること, また目的元素の計数値に対しかなり高い B.G. を含んでいることが分かる.

4. 実験結果と考察

4.1. EDX を用いた ZAF 法による定量補正

EDX によってガラスの全成分 (B を除く) について分析し, 装置に付属している補正計算システムを用いて組成分析値を求めた. このとき, 試料照射電流は 3 nA, 計数時間は 60 秒であった. この方法によってイオン交換濃度分布を決定する場合があると思われるので, その分析精度を確認する目的で, この検討を行った. 補正計算の詳細については分からないが, ZAF 法を基本に計算システムが組まれていると思われる. したがって, 超軽元素を除けば含有するすべての元素を分析対象として補正計算しなければならないので, 何十点も計測しなければ

表 5. ガラス中の 1 価イオンの組成比および WDX と EDX 測定から (1) 式によって補正計算した値の比較.

単位:モル比

Glass	Na			K			Ag		
	Comp.ratio	WDX	EDX	Comp.ratio	WDX	EDX	Comp.ratio	WDX	EDX
#1	1.000	0.996	0.996	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.003
#2	0.000	0.000	−0.001	1.000	0.999	1.002	0.000	−0.001	−0.001
#3	0.000	−0.001	−0.005	0.000	0.000	0.005	1.000	1.001	1.000
#4	0.333	0.329	0.322	0.333	0.332	0.343	0.333	0.335	0.335
#5	0.500	0.497	0.500	0.500	0.500	0.499	0.000	0.000	0.001
#6	0.000	−0.001	0.005	0.500	0.499	0.503	0.500	0.502	0.492
#7	0.500	0.500	0.495	0.000	0.000	0.004	0.500	0.504	0.501
#8	0.667	0.665	0.673	0.167	0.167	0.165	0.167	0.166	0.162
#9	0.167	0.165	0.166	0.667	0.667	0.669	0.167	0.164	0.165
#10	0.167	0.167	0.171	0.167	0.165	0.167	0.667	0.668	0.662
#11	0.750	0.758	0.750	0.250	0.245	0.249	0.000	−0.002	0.001
#12	0.250	0.250	0.254	0.750	0.735	0.748	0.000	0.004	−0.003
#13	0.000	0.004	−0.002	0.750	0.734	0.745	0.250	0.250	0.258
#14	0.000	0.002	0.006	0.250	0.244	0.245	0.750	0.747	0.749
#15	0.250	0.250	0.253	0.000	0.000	−0.007	0.750	0.748	0.754
#16	0.750	0.752	0.757	0.000	0.000	−0.001	0.250	0.247	0.244
#17	0.417	0.417	0.417	0.417	0.410	0.414	0.167	0.166	0.169
#18	0.167	0.165	0.161	0.417	0.409	0.417	0.417	0.418	0.422
#19	0.417	0.417	0.413	0.167	0.164	0.165	0.417	0.415	0.422

ならない濃度分布測定に関してはかなり面倒になる.

EDX による補正計算結果は各原子の重量比で算出されるので, 比較対照データである調合値, 化学分析値も各原子の重量比に換算して, 表 4 に示した. EDX による結果は他の値とかなり一致している元素もあるが, 一定量ずれているものもある. 1 価元素について, Na および K はやや高めの値となっている. 相対誤差は数%程度見込まれ, この補正計算によってイオン交換濃度分布を決定したとしても, 不十分さは免れない.

4.2. 提案の補正式による定量精度

標準試料として 19 種のガラスを用いて 3 種の 1 価成分の EPMA 測定を行い, 回帰解析により (1) 式の補正係数を算出した. WDX と EDX それぞれについておこない, 何れの場合にも濃度と計算値の相関係数は 0.999〜1 の範囲内であった. 表 5 に組成比とそれぞれの補正計算の例を示した. 組成に対する WDX 分析値および EDX 分析値の差の標準偏差は 0.002〜0.005 の範囲にあり, EDX の方が若干大きい傾向がある. 表から分かるように, 図 1 の組成三角図の全域について, どちらの検出器によっても相対誤差 1%以下の精度で補正が可能である.

4.3. イオン交換濃度分布の測定

分析試料として実際に溶融塩に浸漬してイオン交換を行わせたものと, 表 1 のガラス中の 2 種を選び張り合わせてイオン交換させたものについて分析した. 標準試料と一緒に樹脂に埋め込まれた測定試料は, 前述の分析条件下で, イオン交換の進行方向 (イオン交換面に垂直) に沿って 20 μm ステップで試料を送り, 所定の距離を線分析した. (1) 式の補正係数は分析の都度求めた. 線分析による各元素の計数値は (1) 式によって濃度比に変換され, 距離データと共にイオン交換濃度分布のデータセットを得る.

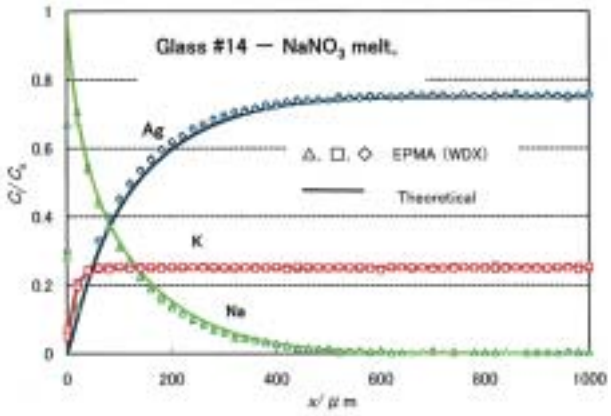


図 2. イオン交換ガラスの EPMA (WDX) による分析結果と理論計算から得られた濃度分布曲線.

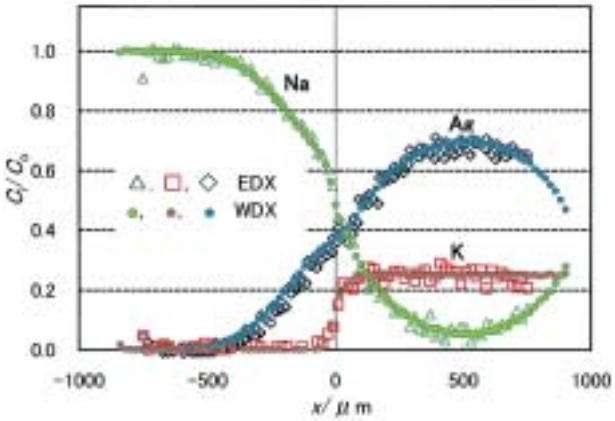


図 3. ガラス間におけるイオン交換試料の WDX と EDX による分析結果の比較.

ガラスと溶融塩 ($NaNO_3$) の間でイオン交換させた試料の WDX による分析例を図 2 に示す. 図中に理論計算によって求めた濃度分布も同時に示している. 両者はよ

く一致しており, この分析結果によって理論予測の正しさが証明され, 報告されている[4].

ガラスとガラスを接触させて熱処理してもイオン交換が起こる. そのような試料を用いて, WDX と EDX によって分析・定量補正したイオン交換濃度分布の分析例を図 3 に示す. $x=0$ はガラスとガラスの接合面である. EDX による結果の方が個々の値は若干ばらついているが, 両者の分布はほとんど一致していることが分かる.

4. ま　と　め

X 線マイクロアナライザーを用いてガラス中のイオン交換層の 1 価イオン濃度分布を精度よく分析する方法を述べた. すなわち, その検討の第一番目は, 電子線のスポット面積当たりの電流密度をできるだけ小さくして適正条件下で測定すること, 第二番目は, ある元素の定量補正を行うときに, 分析対象総ての元素 (ここでは 3 種類の元素) の X 線計測値を式中の変数として組み入れること, それらの点に留意することによって相対誤差 1 %以下の分析が可能となった. 補正式は変数として B.G. を含んだ計数値をそのまま用いればよく, 濃度への換算は極めて簡単な操作で得られる.

本実験では電子線直径を 20 μm に固定して進めたが, 実際には距離分解能を上げるために電子線をもっと絞りたいことが多い. 表 2 の試料照射電流 50 nA の計数値から判断すると, 電流は 10 nA 程度まで下げることが可能かも知れない. それを単純に電流密度を等しくする基準で考えると, スポット径は直径 9 μm 程度まで絞ることが可能ということになる. 一方, EDX においては検出器の特性上, 試料照射電流をあまり上げることはできない. 例えば, 上記の仮定で見積もると, 本測定条件の 3 nA では直径 5 μm 程度まで絞ることができる. 言い換えると, 最小ビーム径まで絞ることは問題が残り, 絞る必要性があればその条件下での新たな検討が必要と思われる. 図 3 から判るように, EDX のデータは WDX に比べてバラツキが大きい. これは計数時間を長くすることによって S/N 比の改善が計られると思われる.

EDX による分析は, エネルギー分解能が低くピーク分離が難しい, B.G. が高いなどの理由で精密定量分析には適さないと考えられている場合がある. しかし, ガラス中の 1 価イオン分析のように電子線との相互作用が強く, 電流値を下げなければならない条件では, 低試料照射電流域で感度の高い EDX 検出器はむしろ特長をもち, また SEM など種々の機器へ広汎に設置されているので身近であるという利点も見逃すことはできない. 4 節で述べた結果から, 提案の補正式 ((1)式) によって補正計算処理すれば, 十分に精度の高い定量分析が可能であることが明らかとなった.

以上述べたように, イオン交換濃度分布を精密に定量分析する方法として, 電子線の照射強度に関して分析試料に最適の条件を選らび, つづいて測定した計数値を (1) 式を用いて補正計算することによって達成できることを示した.

謝辞　本研究は,「任意の屈折率分布を持つガラス材料創製のための拡散理論を用いたプロセス予測」の研究における一つの問題解決のために取り組まれた. その中で多くの方々のご協力とご支援を受けて行われました. 豊田中央研究所 本間隆彦氏をはじめ多くの方々には実験上のご協力を頂きました. 豊田理化学研究所テクニカルスタッフの方々には研究の迅速化にご協力を頂きました. ここに, 心より感謝の意を表します. 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.

引 用 文 献

1)「ガラス工学ハンドブック」, 朝倉書店, (1963) p. 750.
2) R. V. Ramaswamy, R. Srivastava, J. Lightwave Technol., **6** (1988) 984–1002.
3) H. Wakabayashi, T. Honma, Proc. of 21st International Congress on Glass, (2007) Strasbourg (France).
4) 若林　肇, 豊田研究報告, **61** (2008) 31–43.
5) J. M. Inman, S. N. Houde-Walter, *et. al*., J. Non-Cryst. Solids, **194** (1996) 85–92.
6) M. Martin, J. J. Videau, *et. al*., Applied Optics, **39** (2000) 435–440.
7) J. Shen, D. J. Green, *et. al*., Phys. Chem. Glasses, **44** (2003) 284–292.
8) 副島啓義,「電子線マイクロアナリシス」, 日刊工業新聞社, (1987) p. 75–80.
9) J. L. Lineweaver, J. Appl. Phys., **34** (1963) 1786–1791.
10) 速水諒三, 若林　肇, 窯業協会誌, **78** (1970) 138–147.
11) A. E. Bence, A. L. Albee, J. Geology, **76** (1968) 382–403.
12) T. O. Ziebold, R. E. Ogilvie, Anal. Chem., **36** (1964) 322–327.
13) 若林　肇, 米田誠士, 窯業協会誌, **92** (1984) 405-409.
14) 若林　肇, 豊田研究報告, **60** (2007) 39–48.
15) S. A. Poling, S. N. Houde-Walter, J. Non-Cryst. Solids, **272** (2000) 39–45.

非線形ナノ・マイクロ振動子を用いたノイズ励起によるセンシング

小野崇人*　吉田祐介**
蒋　永剛**　江刺正喜***

Noise-Enhanced Sensing Based on Nonlinear Nano-Microresonator

Takahito ONO*, Yusuke YOSHIDA**, Yong-Gang JIANG** and Masayoshi ESASHI***

Nano/microresonators with mechanical nonlinearity are applied to sensing based on the noise-enhanced stochastic transition of the vibration amplitude in bistable mechanical systems at resonance. In a nonlinear system, noise-enhanced stochastic transitions can amplify a signal. The resonator geometry dependences on the nonlinear spring constant are experimentally investigated. It was found that thin single-crystalline silicon resonators exhibit mechanical nonlinearity with both negative and positive nonlinear coefficients, depending on the vibration frequency at large vibration amplitudes. It was demonstrated that the noise-enhanced stochastic transition can be synchronized with periodic optical stimuli with in-phase or anti-phase, depending on the operation frequency. In addition, the detection of a magnetic field was demonstrated using a resonator with a micromagnet on the basis of noise-enhanced transitions.

1. はじめに

非線形系でしばしばみられる2つの安定状態をもつ系 (双安定系) において, ノイズを印加すると状態を遷移させることができ, この現象を利用すると信号を増幅することができる. この様に双安定な系にノイズを与えることで, 状態間の遷移が確率的に起きる確率共鳴現象は, 自然界に広く見られ, 超伝導の検出器[1]や非線形電子回路[2], ナノメカニカル振動子[3)4)], 地球における長期的な気候変動[5], いろいろな生物の感覚器官[6)~9)]などで見られる. 加えて, 確率共鳴はいろいろなセンシングシステムで信号対雑音比 (SN比) を改善する手段として提案されている[10)~12)].

生物学的なシステムにおいて, ある種の生物の感覚器官あるいは感覚細胞は, 確率共鳴を利用し周囲の環境からのノイズによって信号を増幅する仕組みを持っている. つまり, この様な感覚器はノイズ環境下でも感度を高く保ち, ノイズに対するロバスト性を有している. このタイプの検出原理は, 自然界に広く見られると考えられている.

一方, 半導体マイクロ加工技術によって作製したマイクロ/ナノメカニカル振動子を利用すると, 高感度に力や質量, 熱などの物理量を測ることができる[13)14)]. 本研究では, 薄いシリコンの振動子が強い非線形を示すことを見出し, この非線形振動子において振幅の異なる2つの安定した駆動状態 (バイナリー状態) を実現した. バイナリー状態は, ノイズを印加すると2つの状態間の遷移が起きやすい状態になり, 外部からのわずかな刺激で振動振幅が変化する. このため, この振動子をセンサとして利用した場合, 雑音のある環境下でもSN比を大きくとることができる. また, 測定信号はデジタル的な信号に変換されるため, デジタル回路との相性がよいなどの利点も考えられる. 本論文では, 振動子の力学的非線形性について調べると同時に, この振動子に振動ノイズを与え, 外部から光を照射したり磁気力を加えたりして刺激し, その応答について調べた.

2. 実験方法

カンチレバー型の振動子を半導体マイクロ加工技術によりSOI (silicon on insulator) ウエハから作製した. 作

2009年2月4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
*** 東北大学原子分子材料科学高等研究機構

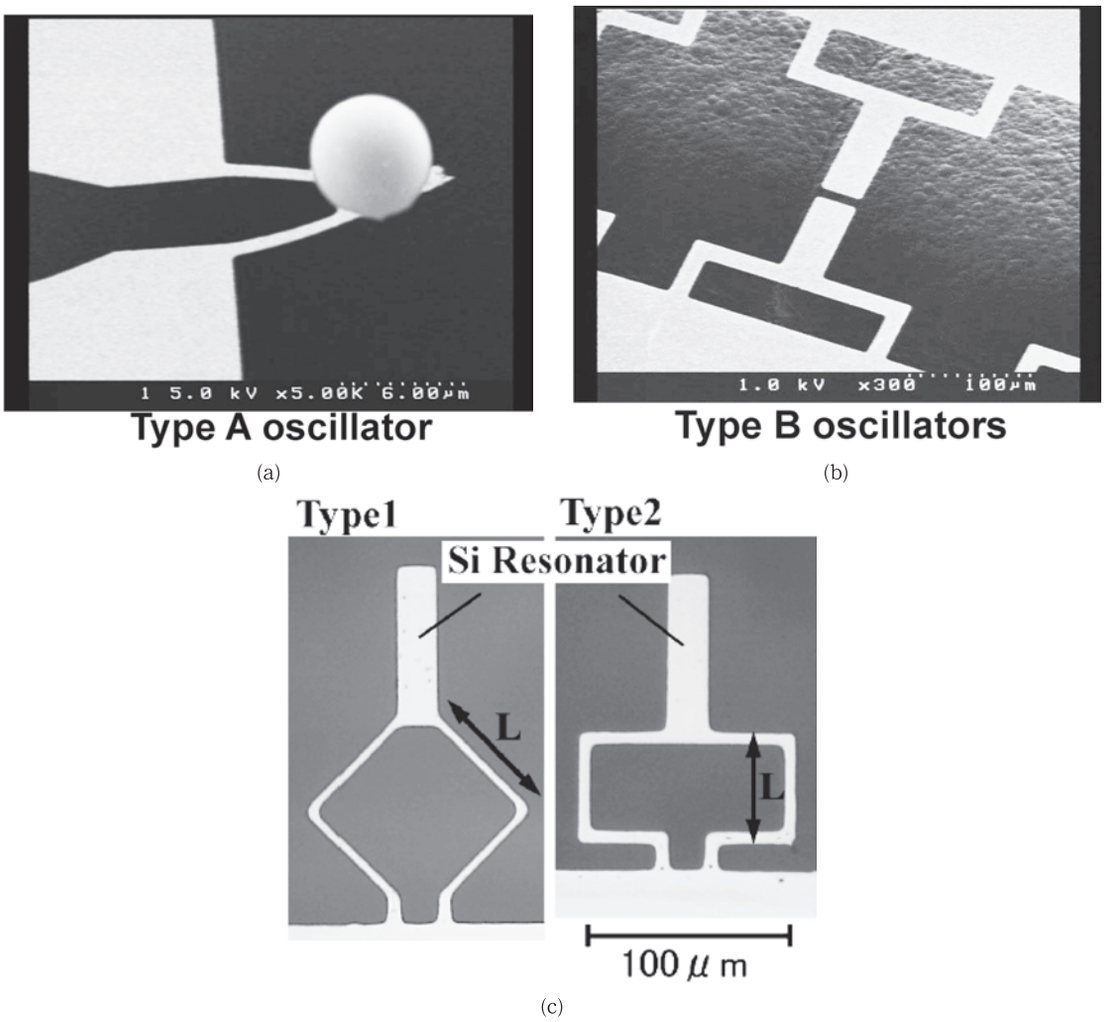


図 1. 作製した振動子の電子顕微鏡写真. (a) 10 μm の長さで 2 本のビームで支えられたシリコン振動子. 負の非線形ばね定数を持つ. 振動子の厚さは 100 nm で, ビームの幅は 1 μm である. 終端に直径 6μm の NdFeB 系の磁石を載せてある. 磁石を載せる前後の共振周波数は 670 kHz および 89.8 kHz であった. 振動子のばね定数は 0.4 N/m と見積もられる. 真空中での Q 値は約 400 であった. (b) 100 nm の厚さの対向する振動子. 先端のビームが 2 本の L 型ビームで支えられた構造をもつ. (c) 非線形性の振動子の形状依存性を調べるための振動子パターン. 1.5 μm の厚さのシリコンからなる. 図中で L の部分が違う一連の振動子にて非線形性を評価した.

製方法の詳細は他の論文に記載してある[15]. 厚さが 100 nm と 1.5 μm の 2 種類の振動子を準備した. 図 1(a), (b) は作製した 100 nm の厚さのシリコン振動子の電子顕微鏡写真である. 図 1(a) では, 磁気力に対しての応答をみるため, NdFeB 系の磁性微粒子を振動子の上に載せてある. 図 1(b) は, 2 つの振動子が対向して形成してある. これらの振動子では, SOI 基板と振動子に AC 電圧を印加し, 静電力で振動子を駆動する. 図 1(a), (c) の振動子は, PZT のピエゾセラミックアクチュエータを振動子の下に配置し, AC 電圧を印加して駆動した. 図 1(c) は, 1.5 μm の厚さの振動子の写真で, 図中の L で長さを示したビームの長さを変えた振動子を準備し, 形状が非線形性に与える影響を調べた.

すべての測定は室温かつ真空チャンバー内で行い, 測定時の圧力は 5 mPa 程度であった. 振動子は AC 電圧に白色ノイズ電圧を加えた電圧をアクチュエータに加えて振動させた. 振動子の振動は, レーザー強度が 0.1 mW (He-Ne レーザー) 程度のレーザードップラー振動計を用い, ガラスのビューポートを通して測定した[13]. レーザーパワーの揺らぎは小さいため測定には影響しないと考えられる. 振動系からの振動信号は, 駆動信号を参照信号としてロックインアンプを用いて検出した.

非線形系では振動振幅が大きくなるにつれ, 振動子の振幅が分岐し, 双安定状態となる. 一般に, 外力 $F\cos\omega t$ を与えたとき, 振動子の変位 x は Duffing 方程式にて以下のように与えられる[16].

$$\frac{d^2x}{dt^2}+2\zeta\frac{dx}{dt}+\omega_0^2x(1+k_3x^2)=F\cos\omega t, \qquad (1)$$

ζ は減衰係数, ω_0 は振幅が小さい時の共振周波数, ω は駆動周波数である. k_3 は非線形ばね定数であり, 負また

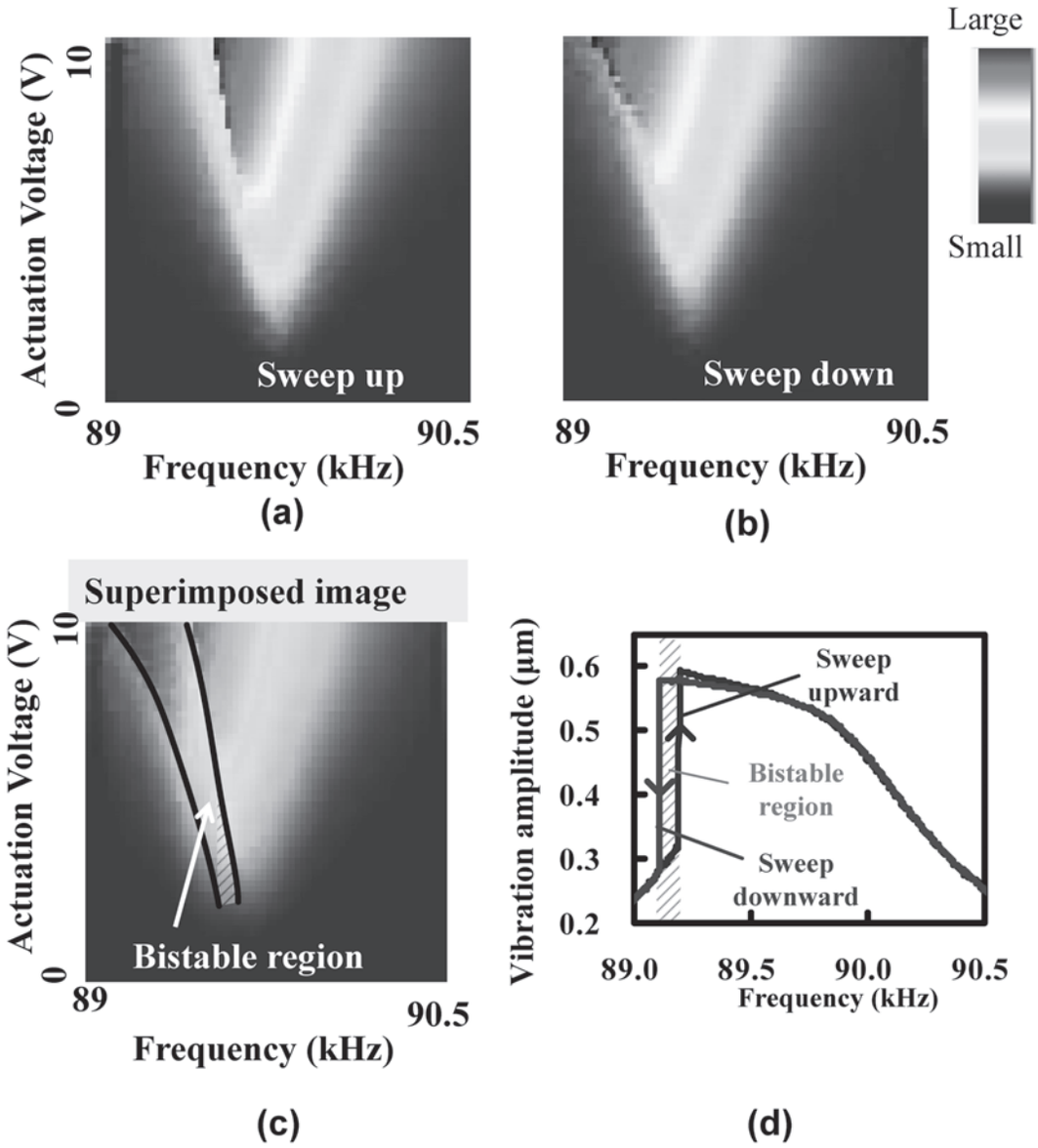


図 2. 磁石を載せた振動子 (図 1(a)) の非線形性を示す周波数―駆動電圧―振幅のマップ. 横軸を周波数, 縦軸を駆動電圧にとり, 1 次共振周波数近傍での振幅を色の違いで表している. 非線形性により, 振幅の増加とともに共振周波数が減少している. (a) では, 周波数を増加する方に掃引し, (b) では周波数を下げる方向に掃引して測定した. 2 つのマップを重ね合わせた図を (c) に示した. ハッチング部分がバイナリー領域を示す. (d) は 4 V の駆動電圧で, 駆動周波数を高周側に掃引し, さらに低周波数側に掃引した時のヒステリシスカーブ. ハッチング部分がバイナリー領域. (c) と若干ずれているのは, 温度ドリフトによる.

は正の値をとる. なお, ここでは有効質量は 1 とみなした. 一般には, 振動子に引っ張り応力が働くと非線形ばね定数は正を示し, 圧縮応力だと非線形ばね定数は負を示す. 減衰係数 ζ が小さい時, 見かけの共振周波数 ω_0' は以下のように振幅 A の関数で与えられる.

$$\omega_0' = \omega_0\sqrt{1+\frac{3k_3A^2}{4}} \qquad (2)$$

つまり, 共振周波数と振幅の関係から, 非線形ばね定数が求められる.

3. 振動子の非線形性

駆動周波数と駆動電圧を変化させ, その時の振幅を測定して非線形性を評価した. 図 2 および図 3 の(a), (b), および (c) は, この非線形マップであり, 駆動周波数を横軸にとり, 駆動電圧を縦軸にとって, 振動子の 1 次共振周波数近傍での振幅強度を色の違いで示してある. 図 2, 図 3 はそれぞれ, 図 1(a), (b) に示した 100 nm の厚さの振動子の測定結果である. 図 2 と図 3 の (a) では周波数が大きい方に走査し, (b) では周波数を小さい方に走査して測定した. これらを重ね合わせた図を (c) に示した. 駆動周波数に対して振動振幅はヒステリシスを持ち, ハッ

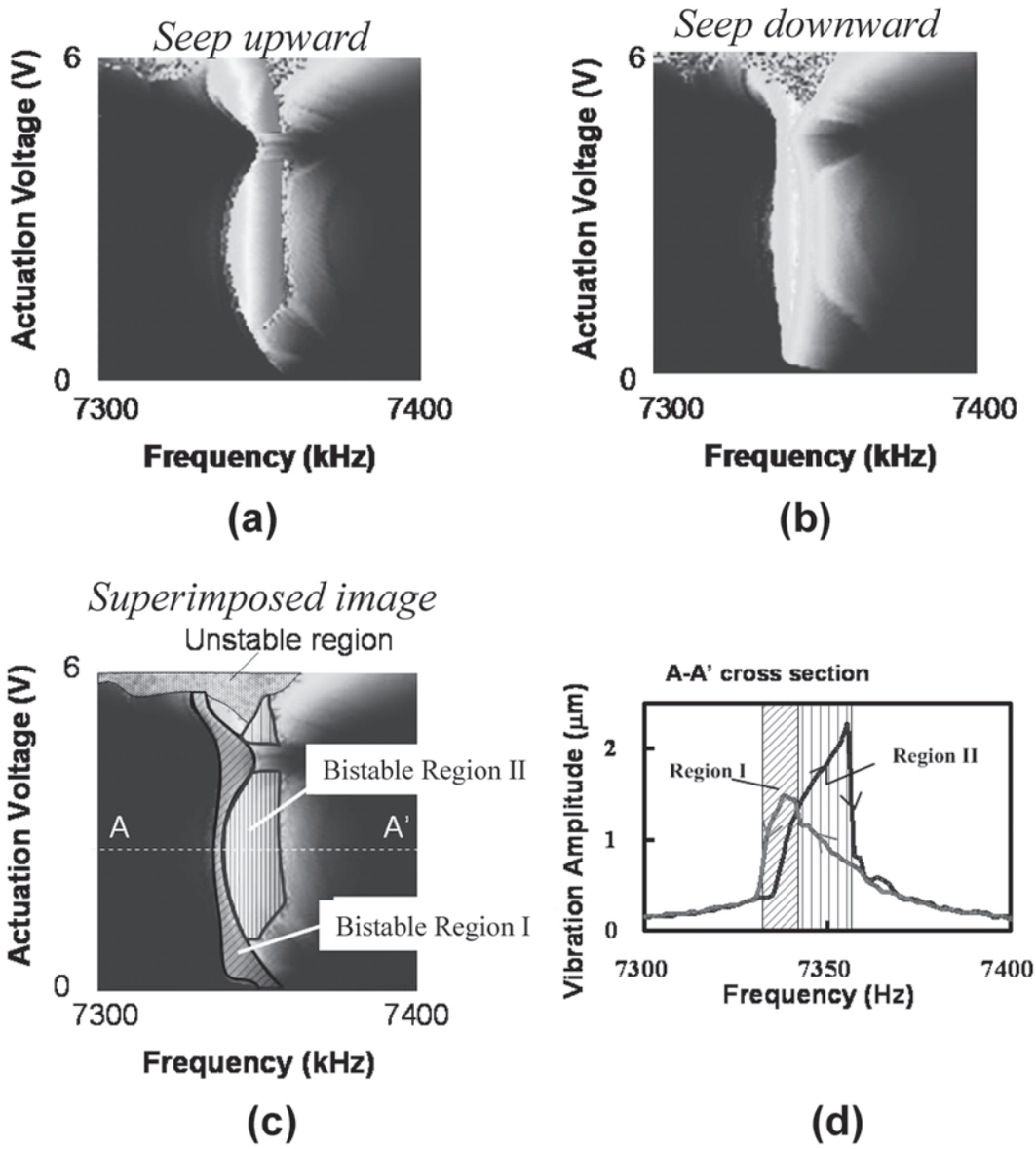


図 3. 長さが 190 μm のシリコンカンチレバーの周波数―駆動電圧―振幅のマップ. 振動子のばね定数の計算値は 1.2×10^{-3} N/m. (a) 周波数を増加する方に掃引したマップ. (b) 周波数を減少する方に掃引したマップ. (c) 重ね合わせたマップ. ハッチング部分がバイナリー領域. 一部, 上の方に振動が不安定になる領域が見られる. (d) 駆動電圧が 1.4 V の点での共振スペクトル.

チングで示した部分が 2 値化した部分である. (d) にはこの非線形マップの断面を示した. 図 2 では, 駆動電圧の増加とともに振幅のピークは周波数が低い方にシフトし, 低周波数側で振幅のジャンプが見られる. これは非線形ばね定数 k_3 が負の値, つまり振幅が大きくなるとばねが柔らかくなっているように見え, ソフトスプリング効果と呼ばれる. 逆に, 非線形ばね定数が正の場合は, 振幅の増大とともに共振周波数は高周波数側にずれ, 高周波側で振幅のジャンプが見られる.

一方, 図 3 に示した非線形マップは, この振動子が非常に複雑な非線形性をもつことを示している. 高周波側に掃引したときに振幅の最大点が高周波側にずれているが, 低周波側への掃引では, 低周波側にずれている. 図 3(c) の A-A' 断面を図 3(d) に示したように, 複雑なヒステリシスのため, 共振ピークの低周波数側と高周波数側の両方に 2 値化領域が形成されている.

非線形性の原因としては, 構造的非線形性, 材料の非線形性, 振動子の初期応力やそれに伴う変形など様々なものが考えられる. 一般に, カンチレバーの支持部が柔らかかったり, 先端に大きな質量をもっていたりすると弱い負の非線形性 ($k_3<0$) を示すことが報告されている[16)17)]. 本実験の振動子は先端のビームが根元の 2 本の脚で支えられたような形状をしており, この形状に関連して非線形性が見られると考える.

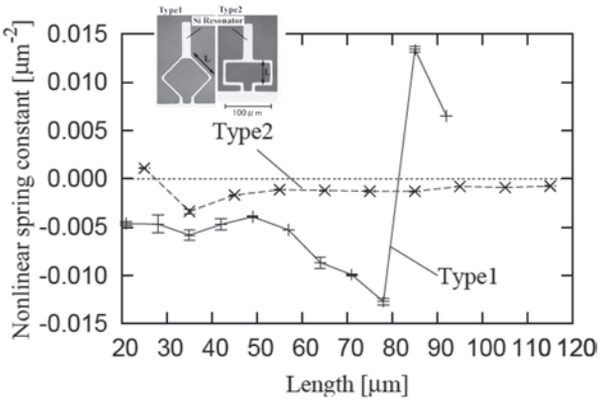


図 4. 1.5 μm の厚さのシリコン振動子のビームの長さを変えた時の非線形ばね定数の変化. 図 1(c) に示した Type 1 と Type 2 の 2 種類の振動子について測定.

形状の依存性をみるために, 図 1(c) に示した厚さが 1.5 μm のシリコン振動子において, 寸法とばね定数の関係を調べた. 測定した非線形ばね定数のサイズ依存性を図 4 に示す. 横軸 L は振動子の矢印部分の長さ (図 1(c) を参照) であり, 非線形ばね定数 k_3 は振動子の形状やサイズにより異なることがわかる. 振動子 Type 1 は $L=80\,\mu$m で $k_3<0$ であり, L の増加とともに $|k_3|$ は大きくなる傾向を示し, $L=80\,\mu$m 付近で急激に $k_3>0$ へと変化する. また振動子 Type 2 は $L=30\,\mu$m 前後で k_3 の符号が逆転し負となり, L の増加とともに $|k_3|$ は減少する. このように, 形状の小さな変化が非線形ばね定数に関連していることがわかる[18].

4. ノイズ励起による検出

振動子を双安定になる条件で振動させ, 外部からホワイトノイズを加えて, 状態間の遷移が起きやすい状態にする. ここに, 外部からの刺激を与えると状態間の遷移が起き, 振幅が大きく変化するため SN 比を向上できる. まず初めに刺激として外部からレーザー光を照射して振動子の応答を調べた.

この実験では, 図 1(b) に示した長さが 190 μm の振動子に振幅が 1.25 V の AC 電圧を印加して静電駆動し, 7.38kHz の 1 次共振周波数近傍で駆動した. なお, この振動子の非線形性は, 図 3 に示した通りである. この振動子のばね定数は 1.2×10^{-3} N/m である. これまでと同様に振動はレーザードップラー振動計とロックインアンプを用いて測定した. 光学的な刺激として, 0.1 mW のパワーで 670 nm の波長の半導体レーザー光をレンズで絞り観察用の光学窓から 45° の角度で照射した. 振動子上で $100\times150\,\mu$m^2 程度の楕円形のレーザースポットが形成された. このとき, 振動子の面積部分に照射された全パワーは約 200 nW であった. レーザー光による光熱変換によりわずかな熱を発生し, 生じた不均一な温度分布が振動子を駆動する力として作用する.

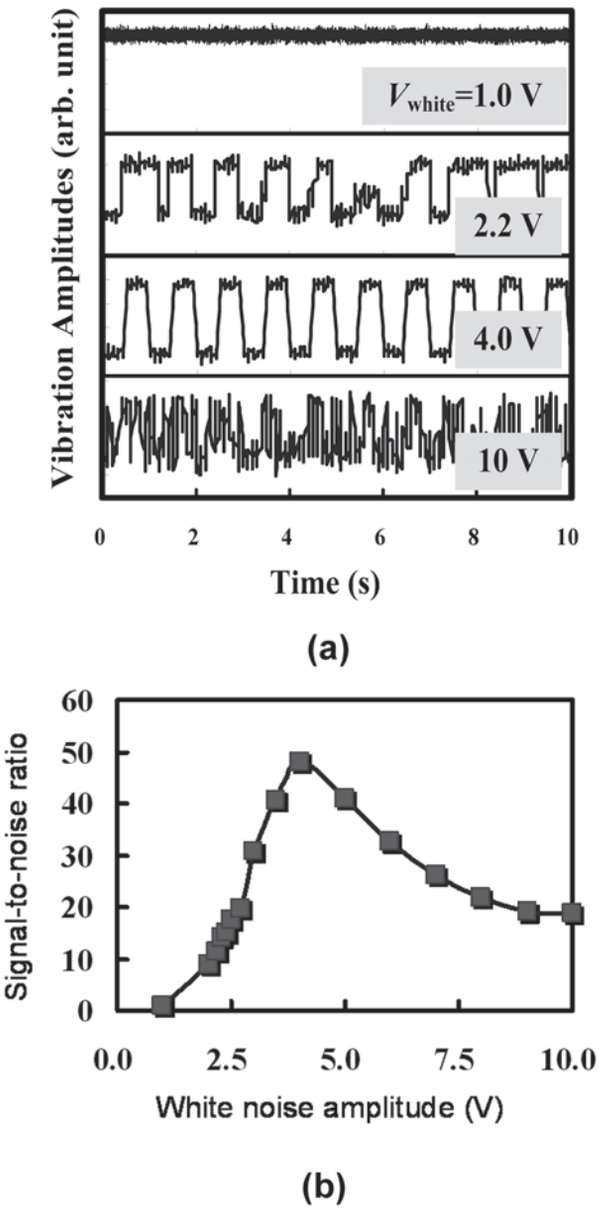


図 5. (a) ノイズ励起した振動子に弱い光パルスを照射したときの応答. 駆動電圧に重畳したノイズの強度を 1.0 Vpp から 10 Vpp まで変化. 4 Vpp で完全に光パルスと同期した振動振幅変化が見られる.
(b) 光パルスに対する応答信号の SN 比をノイズ強度に対してプロットした図. 2 状態間の遷移がノイズで増強されピーク値を示す.

駆動電圧に重畳した白色ノイズが小さい場合は, 2 状態間の遷移は見られなかった. つまり, 振幅の変化は見えない. ノイズを大きくすると自発的な遷移が起きるようになる. 同時にノイズを大きくすると, 外部からのわずかな刺激によって遷移が誘発されやすくなる. 図 5(a) は, ノイズの peak-to-peak 電圧を 1〜10 Vpp まで変化し, 1 Hz で変調したレーザーパルス光を振動子に照射した時の振幅変化である. 4 Vpp のノイズでは, ほぼ入射光と同期した振動振幅の変化が見られる. しかし, 10

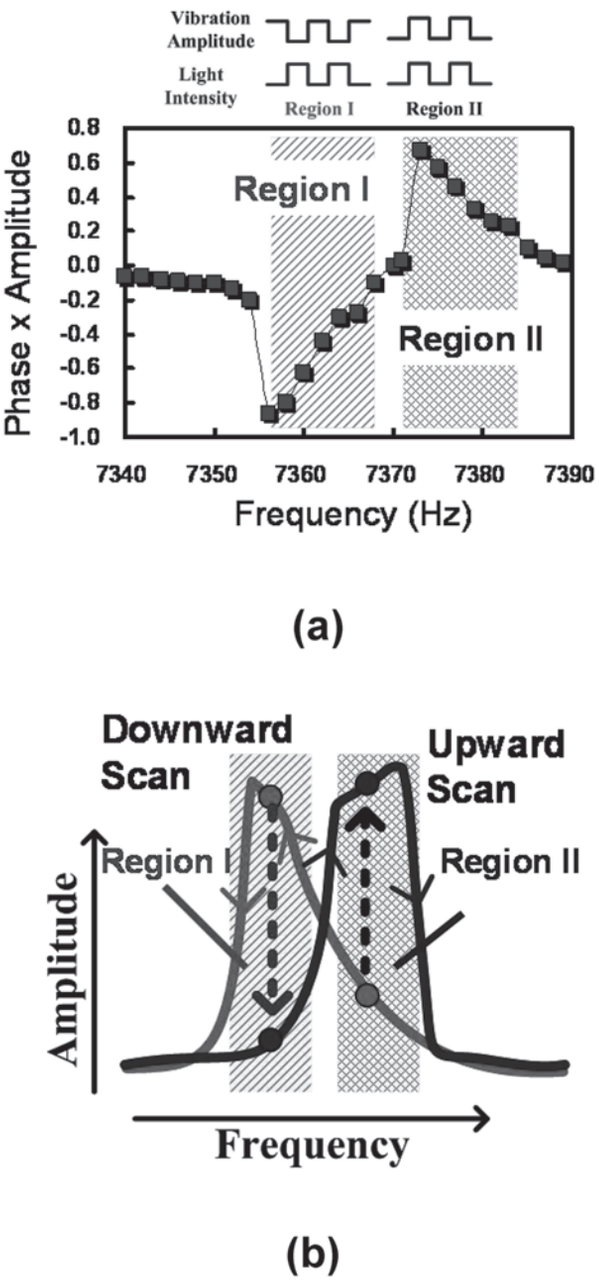


図 6. (a) 光パルスによる振動子の振幅変化を動作周波数に対してプロットした図. 同相で同期した場合は正の値, 逆相で同期の場合は負の値でプロットしてある. (b) 光の刺激による 2 準位間の遷移を示す模式図. 非線形領域 I では大振幅状態が安定状態. 非線形領域 II では逆に小振幅状態が安定状態. 光刺激によりこの関係が逆転する.

Vpp のノイズの場合の例を示したように, ノイズがある値よりも大きくなると, 自発的な遷移が起きやすくなり, 信号がノイズに埋もれてしまう. 図 5(b) はノイズに対して SN 比をプロットしたグラフである. SN 比は, 振幅信号をフーリエ変換して周波数領域に変換した後, レーザーと同期した成分と近傍のノイズ成分の強度比から求めている.

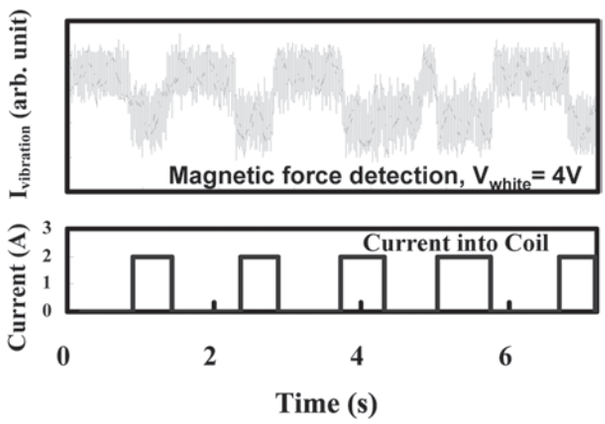


図 7. 磁石を載せた振動子の磁場に対する応答. 磁場の印加により, ほぼ同期して振幅が小さくなっている.

理論的には状態間の遷移確率は, $\exp(-\Delta^2/2G)$ に比例する. ここで, Δ は 2 状態間のポテンシャルバリアで, G はノイズがガウシャン分布に従うときの標準偏差である. なお, SN 比は $(A\Delta/G)^2\exp(-\Delta^2/2G)$ に比例する. A は信号強度である. この関数は, ノイズ強度に対してある値で最大を示す. 実際に実験ではノイズがおよそ 4 Vpp で SN 比が 50 ぐらいの値を示して最大値をとる. このことから, 振動子はノイズによってセンサの応答が増強される確率共鳴的な振る舞いをしていると言える.

上記, 光パルスによる応答の実験において, 入射した光パルスと振動強度信号間の位相差 Φ は駆動周波数と駆動電圧に依存し, SN の高い条件において同相か逆相かのどちらかをとる. また, 2 つの状態間の振動振幅差 Ξ も駆動周波数によって変化する. 同相の時 $\Phi=1$, 逆相の時 $\Phi=-1$ として実験で得られた $\Phi\cdot\Xi$ を駆動周波数の関数にして図 6(a) にプロットした. これからわかるように, 低周波側の非線形領域 I では, 振幅信号の位相は光信号に対して逆位相に同期する. 一方, 高周波側の非線形領域 II では, 同位相に同期する. 振幅が大きな状態と小さな状態は, 通常は一方が安定状態でもう一方は準安定状態であると考えられる. これは, 図 6(b) に示したように, 入射した光パルスが引き金になり, 安定状態と準安定状態が逆転して遷移が起きるからだと考えられる.

光による応答実験の他に, 弱い磁気力を用いて外力による応答を調べた. 図 1(a) に示した直径が 6 μm の磁性微粒子 (NdFeB) を載せた 100 nm の厚さのシリコン振動子を実験に用いた. 材料特性から予想されるこの磁石の磁気モーメントは 80×10^{-12} A・m^2 である. また, この磁石はあらかじめカンチレバー面に対して垂直方向に磁化しておいた. 観察用の窓ガラスを挟んでこの磁石付きカンチレバーの上側に, 直径が約 13 mm の 50 巻の銅コイルを約 8 mm 離した位置に置いた. 振動子は共振周波数近傍でバイナリー状態となる駆動周波数 (89.6 kHz) と駆動電圧 (0.6 V) で振動させた. また, 10 Vpp の

白色ノイズを印加した. コイルに 2A の電流を流した時, 振動子の位置には 2×10^{-3}T の磁場, 0.5T/m の勾配磁場が生じた.

勾配磁場 ($\partial B/\partial z$) が, 磁気モーメント m_z を持つ磁石に印加されると, $F = m_z(\partial B/\partial z)$ の力を受ける. 実験では流す電流をオン―オフさせ, 振動子の振幅を観測したところ, 図 7 に示したように, 磁場の印加とほぼ同期した振幅の変化が観測された. この実験条件で, 磁場の印加により振動子に働く力は 40 pN であると見積もられ, 極めて小さな力がノイズ励起による状態遷移により観測できることが確認された.

5. おわりに

マイクロ・ナノ振動子においてその機械的な非線形性を使うことで, ノイズにより振動子の応答が増幅でき, 光や磁気力に対して振動子の振幅が同期して変化することを示した. 信号対雑音比は, あるノイズ強度のところでピークを示し, それよりも大きなノイズでは自発的な遷移により SN が低下する. 振動子は振幅の大きさにより, 準安定状態と安定状態をもつ. 光や力が, 準安定状態と安定状態の関係を逆転させ, 状態間の遷移により振幅の変化を起こすと考えられる. 本研究では, 200 nW 程度の微弱な光や 40 pN の微弱な力にも応答することを示した. この様なノイズ励起によるセンシングは, 生物の感覚器官でも行われており, 本振動子を利用し, ノイズがある環境下でも感度をもつセンサへの応用が期待できると考える.

REFERENCES

1) R. Benzi, A. Sutera, G. Parisi, and A. Vulpiani, J. Appl. Math. **43** (1983) 565.
2) J. K. Douglass, L. Wilkens, E. Pantazelou, and F. Moss, Nature **365** (1993) 337.
3) David F. Russell, Lon A. Wilkens, and Frank Moss, Nature **402** (1999) 291.
4) F. Jaramillo and K. Wiesenfeld, Nature Neuroscience **1** (1998) 384.
5) B. J. Gluckman, T. I. Netoff, E. J. Neel, W. L. Ditto, M. L. Spano, and S. J. Schiff, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4098.
6) A. D. Hibbs, A. L. Singsaas, E. W. Jacobs, A. R. Bulsara, J. J. Bekkedahl, and F. Moss, J. Appl. Phys. **77** (1995) 2582.
7) S. Fauve, and F. Heslot, Phys. Lett. A **97**(1983) 5.
8) R. L. Badzey and P. Mahanty, Nature **437** (2005) 995.
9) R. Almog, S. Zaitsev. O. Shtempluck, and E. Buks, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 013508.
10) P. Jung, and P. Hänggi, Phys. Rev. A **44** (1991) 8032.
11) B. Lindner, J. G. Ojalvo, A. Neiman, and L. S. Geier, Physics Reports **392** (2004) 321.
12) K. Wiesenfeld and F. Moss: Nature **373** (1995) 33.
13 T. Ono and M. Esashi, Measurement Science and Technology **15** (2004) 1977.
14) H. J. Manin and D. Rugar, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3358.
15) X. X. Li, T. Ono, R. Lin, and M. Esashi, Microelectronic Eng. **65** (2003) 1.
16) F. Ayela and T. Fournier, Meas. Sci. Technol. **9** (1998) 1821.
17) V. Kaajakari, T. Mattila, A. Oja, and H Seppä, J. Microelectromechanical Sys. **13** (2004) 715.
18) J. Yang, T.Ono, and M. Esashi, J. Microelectromechanical Systems **11** (2002) 775.

コミュニケーションによる認知症予防回復支援システムの開発

大 武 美 保 子*

Development of Support System for Prevention and Recovery from Dementia via Communication

Mihoko OTAKE

This paper proposes multiscale service design method whose model consists of tool, event, human, network, style and rule. Service elements at different scales are developed according to the model. Firstly, the author proposes and practices coimagination method as an “event”, which is expected to prevent the progress of cognitive impairment. Coimagination support system was developed as a “tool”. Experimental results suggest the effective activation of episodic memory, division of attention, and planning function of participants by the measurement of cognitive activities during the coimagination. Then, Fonobono Research Institute was established as a “network” for “human” who studies coimagination, which is a multisector research organization including elderly people living around Kashiwa city, companies including instrument and welfare companies, Kashiwa city and Chiba prefecture, researchers of the University of Tokyo. The institute proposes and realizes lifelong research as a novel life “style” for elderly people, and discusses life with two rounds as an innovative “rule” for social system of aged society.

1. は じ め に

日本の総人口は, 平成 19 (2007) 年 10 月 1 日現在, 1 億 2,777 万人で, 65 歳以上の高齢者人口は, 過去最高の 2,746 万人 (前年 2,660 万人) となり, 総人口に占める割合 (高齢化率) も 21.5% (前年 20.8%) となり, 初めて 21%を超えた. 5 人に 1 人が 65 歳以上の高齢者という本格的な高齢社会となっている[1]. 社会構造や産業構造の不断の改革を実現する組織と仕組みが求められており[2], 地球上の資源やエネルギーの有限性が意識される中, モノづくりに頼らずに効果を生み出すサービスが, 持続可能な社会の実現の鍵を握るものとして注目を集めている. 計算機科学, 産業技術, 数学, 管理工学, 社会科学, 法学などを総合し, ビジネスと技術のイノベーションを進めることを目指すサービスサイエンスの研究[3], 人工物 (人工システム) によるサービス (効用, 満足) の最大化と, 人に適応したサービス提供の方法論を議論するサービス工学の研究[4]などが盛んになりつつある.

本研究の目的は, 社会構造の変化を引き起こしうるサービスの一つとして, 高齢社会に必要とされる認知症予防回復支援サービスを取り上げ, 実際に創造することを通じ, サービスシステムを設計する手法を実践的に明らかにすることである. サービスは, サービスの提供者が, 受容者が望む状態変化を引き起こす行為と定義することができる[4]. 認知症予防回復支援サービスにおいて, 受容者が望む状態変化とは, 日常生活を送るために必要な認知機能が維持回復することや, 受容者を取り巻く環境や環境との相互作用を改変により, 衰えた認知機能が補完されることである. コミュニケーションにより, 認知機能を維持補完する情報システムから, コミュニケーションを通じてコミュニティを効果的に形成する社会システムまでを, 包括的に含む.

本年度は, 以上に関連する下記の課題に取り組んだ.

(1) マルチスケールサービスモデルの提案
(2) 共想法支援システムを用いた認知活動計測手法の提案
(3) 生涯学習施設における「認知症の予防」講座の実施
(4) NPO 法人「ほのぼの研究所」の開設
(5) 生涯研究というライフスタイルと人生二周を支える社会システムの提案

2009 年 2 月 10 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・学術統合化プロジェクト (ヒト))
(NPO 法人ほのぼの研究所)

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. マルチスケールサービスモデルの提案

問題を解決する際に, これまではモノを作ることを通じて解決することが工学分野では一般的であった. これに対し, サービス設計という観点からは, モノを作ることは手段のひとつにすぎない. 目的とする状態変化を生成する, もしくは効果を増幅するために, 多様な手段があり得る. サービスを増幅する媒体として, 道具, 状況, 社会システムが挙げられているが[5], ここでは, 道具をモノ, 状況をコト, 社会システムをヒト, ネットワーク, スタイル, ルールと表し, 合計 6 つの要素で構成する.「モノ」の他, モノを使うイベントすなわち「コト」をつくる, モノを創り, 使いこなす人材すなわち「ヒト」をつくる, そのような人材で構成される組織すなわち「ネットワーク」をつくる, これらを統合的に行う文化すなわち「スタイル」をつくる, これらを制度化し「ルール」をつくる, といった様々な手段を総合的に組み合わせることで, 問題解決を実現することができる. そこで, サービスがモノ, コト, ヒト, ネットワーク, スタイル, ルールと異なるスケールの手段で構成される, マルチスケールサービスモデル (図 1) を提案した[6]. モデルに基づいてサービスを設計し, 社会に求められる新たなサービスを創造可能なマルチスケールサービス設計理論を, 実施例と共に確立することを目指すこととした. 効果を長期的に検証し, 加齢に伴う認知機能の変化を解明しながら, 進化し続けることが可能な仕組みを有する認知症予防回復支援サービスを実装する.

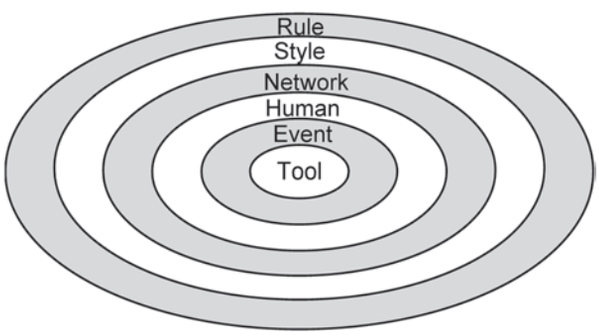


図 1. マルチスケールサービスモデル.

3. 共想法支援システムを用いた認知活動計測手法の提案

3.1. 認知症予防回復支援サービスの要件

まず, 求める効果を生み出すサービスの要件を整理する. 認知症予防回復支援には, 生理的, 認知的アプローチの二つがある[7]. 前者は, 食生活の改善と適度な運動により代謝を促し, 認知症発症の主な原因疾患である脳血管障害や, アルツハイマー型認知症の病理的兆候の一つであるアミロイドβたんぱく質の沈着を抑えるものである. 後者は, 知的活動と社会的ネットワークの構築により, 認知症になると衰える認知機能を必要とする認知活動を行い, 認知機能の低下を遅らせるものである. 本研究では, 後者のアプローチに特に着目する. 認知症の前段階である軽度認知障害の段階で低下する認知機能は, 出来事を記憶して思い出すエピソード記憶, 複数の作業を平行して行う時に適切に注意を振り分ける注意分割機能, 手段的に日常生活能力に反映される計画力である. これら三つの認知機能を必要とする活動を行うことが, 認知機能の低下を防ぐと考えられている. 以上を踏まえ, 認知症予防回復支援効果を生み出すサービスの要件を, 三点にまとめる.

1) 認知症になると衰える三つの機能を活用し, 楽しみながら継続できる認知活動を行う.

2) 認知機能を活用できたかどうか計測評価し, 実施を通じ知見を蓄積できる.

3) 実施を通じ, 知的活動を行う社会ネットワークを構築することができる.

認知症の予防回復効果を確かめるには, 長期的な計測評価が必要であり, 要因の解析も困難であるが, 認知症の予防回復効果が期待できる認知活動が行えたかどうかは, 短期的に計測評価することができる. そこで本研究では, 認知活動を支援するサービスを開発し, 短期的な計測評価を行いながら, 同時に長期的な計測評価が可能な仕組みを整備する.

図 2. 共想法実施の様子.

3.2. 共想法の考案

社会ネットワークの基本はコミュニケーションであり, 会話である. そこで, 上記三つの要件を満たすサービスの基盤技術として, 認知症になると衰える三つの機能を包括的に活用し, 計測評価可能な会話支援手法, 共想法を考案し, 実施してきた (図 2). 共想法では, テーマを決

めて写真などの素材と共に話題を持ち寄り, 時間を決めて話し手と聞き手が交互に交代しながら, 会話をする. 話題毎の発話頻度を計測し, 後から素材を見て持ち主とテーマを思い出せるか効果測定を行う. 標準では, 持ち時間一人五分で, 持ち寄る写真は三枚, 参加者は六名, 二周行い, 合計一時間程度に収まるようにする. 一周目は主に話題提供, 二周目は主に質疑応答の時間とする. 会話を記録し, 発話頻度を計測する. これを週一回, 四週に渡って実施し, 五週目に効果測定として, 記憶課題を行う. 短時間のデモンストレーションでは, 持ち時間を一人一分, 写真一枚に絞ったり, 効果測定を省略したりするなど, 多様な条件設定が可能である.

3.3. 記憶率と発話頻度による共想法における認知活動計測手法の提案

共想法を支援するシステムを開発し, 一連の流れを支援することができていた. しかし, 第二の要件に関連する, 認知症になると衰える三つの機能を包括的に活用できたかを計測する手法が明らかでなかったため, これを明らかにした. 具体的には, 記憶率と発話頻度から認知活動を評価する.

共想法では, 話し手と聞き手を整理するので, 周囲からコメントを受け, 周囲にコメントしたかを, 計測することができる. コメント頻度と被コメント頻度から, 注意分割機能を要する認知活動が行われたかどうかを評価する. ここでコメント頻度は, ある参加者に着目した際に, その参加者が聞き手の役割の時に発言した頻度と定義する. コメントをした参加者は, 相手の話を聞きながら, 自分の考えをまとめ, タイミングを見計らって発話するという三つの事柄に注意を分割したと言え, コメント頻度は注意分割機能を用いた認知活動の量を反映する. 一方, 被コメント頻度は, ある参加者に着目した際に, その参加者が話し手の役割の時に, 周囲から受けた発言の頻度と定義する. コメントを受けた参加者は, 自分の話をしながら, 相手の話を聞き, 必要に応じて自分の考えをまとめて答えるという三つの事柄に注意を分割したと言え, 被コメント頻度は, 注意分割機能を用いた認知活動の量を反映する.

共想法では, 話題を素材に集約するため, 素材を提示してテーマや持ち主を答える記憶課題により, 話題が参加者の記憶に残ったかどうかを計測することができる. 記憶率と被記憶率から, 素材を用いて会話をする体験そのものを記憶することができたかどうか, もしくは, 周囲に記憶させることができたかどうか, 即ち, エピソード記憶機能を活用した認知活動が相互に行われたかを評価する. ここで記憶率は, ある参加者に着目した際に, 周囲の参加者が提示した素材を, その参加者が記憶した割合と定義する. 被記憶率は, その参加者が提示した素材を, 周囲の参加者が記憶した割合と定義する.

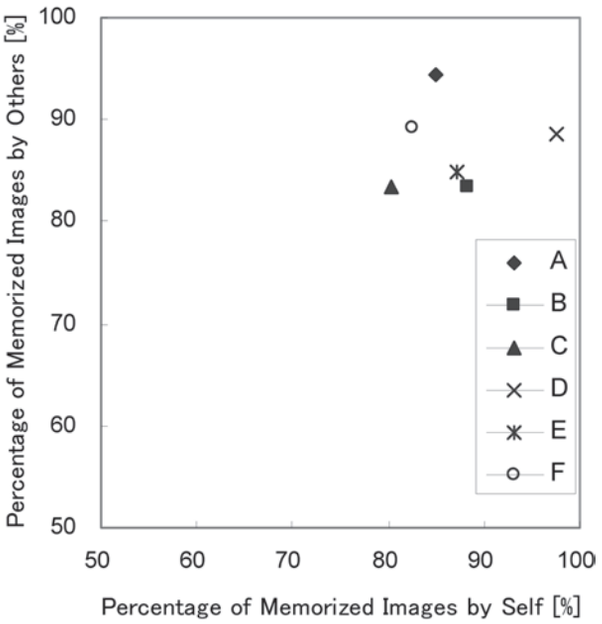


図 3. 共想法一回目の参加者毎の平均記憶課題結果.

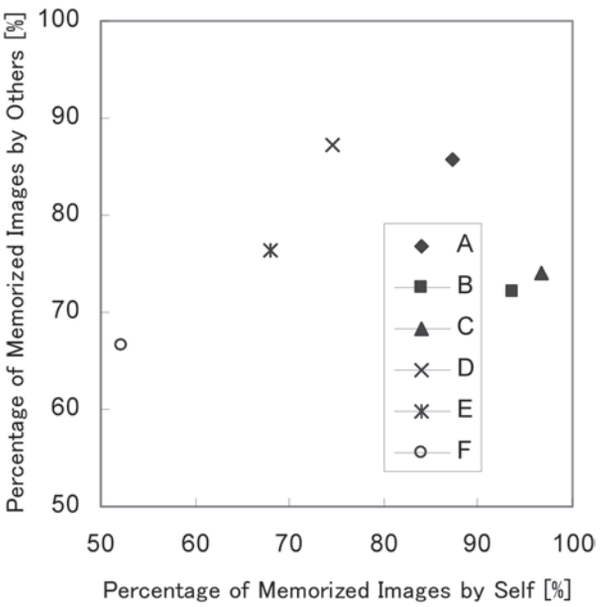


図 4. 共想法二回目の参加者毎の平均記憶課題結果.

ある参加者に着目した際に, その参加者が話し手の役割の時に発話に対して周囲からコメントがあったかどうか, 周囲の参加者が素材を覚えていたかどうかで, 話題提供の計画が功を奏したかどうか, 計画力を評価することができる.

3.4. 共想法における認知活動の定量的な評価

千葉県柏市の介護予防センターにおいて, 二回の共想法を実施した. 参加者は異なるが, いずれも 60 歳代から 80 歳代までの男女三名ずつ, 合計六名である. 一回につき, 毎週一時間ずつ連続五週行い, 第五週に効果測定を

行った. テーマは第一週が好きなもの, 第二週が仕事・生きがい・趣味, 第三週が思い出の場所・おすすめの場所, 第四週が健康・食事・食べ物と設定した.

参加者毎の記憶課題の結果を, 横軸に記憶率, 縦軸に被記憶率としてプロットしたものを示す. 一回目 (図 3) と, 二回目 (図 4) の, 人に関する記憶率, 被記憶率の平均である. 記憶率は, 他の参加者の会話という一種のエピソード記憶の定着を示す. 参加者が記憶機能をどのくらい活用できたかを知る目安となる. 被記憶率は, 他の参加者に本人の会話が記憶された割合を示す. これは, 他の参加者の努力を必要とする相対的な値であるが, 他の参加者の記憶に残る話題を提供できたかどうか, 話題提供に関する計画力を反映する. 参加者によるばらつきが一回目は小さく, 二回目は大きいが, いずれもよく記憶されていることが分かった.

参加者毎の二周目の質疑応答の時間における発話頻度について, 横軸を他の参加者の話題に対するコメント頻度とし, 縦軸を本人の話題に対する他の参加者からのコメント, すなわち被コメント頻度としてプロットしたものを示す. 笑いや短いコメントも発話に含める. 一回目共想法第一週の好きなもの (図 5) と第四週の健康・食事・食べ物 (図 6) の値をプロットしたものである. コメント頻度は, 他の参加者の話題にコメントするという注意分割機能を示す. 被コメント頻度は, 他の参加者が参加しやすい話題を提供できたかどうかという点からの, 話題提供に関する計画力を反映する. いずれも, コメント頻度が高いタイプ (図 6 E) と, 被コメント頻度が高いタイプ (図 6 C) の参加者がいることが分かる. 前者は, 人の話に積極的に参加する聞き手, 後者は, 周囲の人を話に積極的に参加させる話し手であり, 計測データは, 主観的な会話の印象とよく合っていた. 第四週の時は, コメント頻度, 被コメント頻度共にゼロに近い参加者がおらず, すべての参加者が活発に会話に参加していることが分かる. 同じ参加者であっても, 参加する週のテーマにより, 発話頻度が異なり, 相対的なものであることが分かる. 以上から, 認知活動が行われたどうかを参加者毎に計測評価でき, 第二の要件が満たされること, エピソード記憶, 注意分割機能, 計画力をバランスよく活用でき, 第一の要件の一部が満たされることが示された.

4. 生涯学習センターにおける「認知症の予防」講座の実施

前章では, マルチスケールサービスモデルにおけるモノとコトの設計について述べた. 本章では, ヒトづくり, すなわち人材育成について述べる. 共想法は, 参加者の他に, 共想法支援システムを操作しながら会話の流れを調整する司会者と記録者を置く. この司会者と記録者は, 初めての実施の際は開発者が行ったが, 二回目以降は,

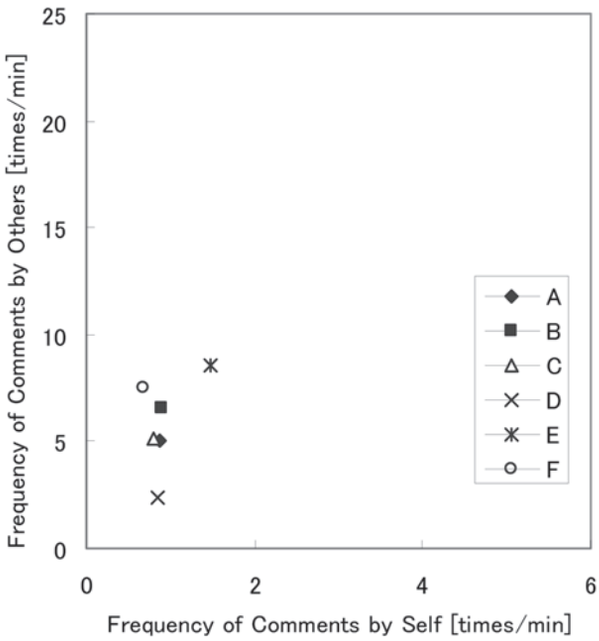


図 5. 共想法一回目第一週の参加者毎のコメント頻度.

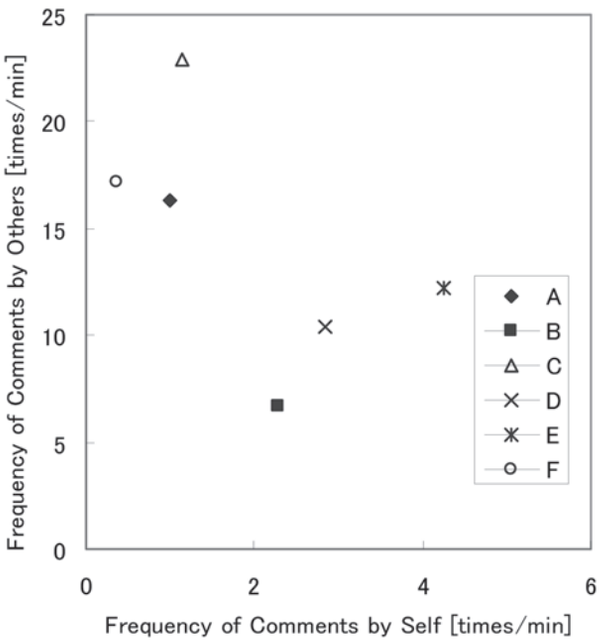


図 6. 共想法一回目第四週の参加者毎のコメント頻度.

それより前の回の参加者が行った. 共想法参加者の有志は, 参加後, 司会など, 運営など実施する側に回る. 共想法を継続的に実施し, 参加者の中から実施者を生み出す循環により, 人材育成を行う仕組みを作り出した. ただし, 認知症予防に関心のある参加者が必ずしも実施者になれるわけではなく, 参加者から実施者になる割合は高くなかった. そこで, 2008 年 10 月から 2009 年 3 月にかけて, 千葉県柏市の生涯学習センターにおいて, 自らが認知症を予防することと, 周囲が認知症になるのを予

図 7.「認知症の予防」講座の受講者と実施者.

防することのいずれかまたは両方に興味を持つ 18 名を対象に「認知症の予防」講座を行った (図 7).

前半の 10 月から 12 月にかけて, オリエンテーション一回の後, 週一回ずつ, 効果測定を含む連続五回の共想法を実施した. 18 名の受講者を 6 名ずつ 3 グループに分け, 同時並行で, これまでの実施者がチューターとなって実施した. 毎回, 一時間の共想法実施の前に, 共想法の仕組みや考え方について, 一時間の講義を行った. 後半の 1 月から 3 月にかけては, 新たに 18 名の参加者を迎え, 10 月から参加した 18 名の受講者が実施者となり, 1 月からの参加者を対象に共想法を実施することで, 実施者としての人材育成をセットで行った. 10 月からの受講者, 1 月からの参加者は, 80 歳を越え認知症予防に興味を持つ方や, 脳梗塞を経験し軽い記憶障害を持つ方, グループホームに勤務する方, 通所型施設を経営する方などで構成され, 多彩な実施人材を育成することができた.

5. NPO 法人「ほのぼの研究所」の開設

一連の活動を支えるヒトの「ネットワーク」が, 研究拠点・ほのぼの研究所である. 共想法はもとより, 知的活動を行う社会ネットワークを構築することを目指しており, これが自然な形で実現した. そこで, 高齢社会に求められるサービスを, 市民と産官学が連携し, 高齢社会の新たな仕組みづくりを実践的に研究する拠点として, 2007 年 7 月には, 市民と産官学が連携する研究拠点 ほのぼの研究所 (所長・大武美保子) を設立した. 市民研究員は, 共想法に参加し, その後実施者として参画する有志より構成され, 2009 年 2 月現在合計 14 名, 平均年齢 70 歳, 最高 85 歳である. 開所以来約一年間で, 100 名以上の市民参加があった. 一年の活動期間を経て, 2008 年 7 月には, 研究拠点・ほのぼの研究所を運営する組織として, NPO 法人ほのぼの研究所 (代表理事・大武美保子) を設立した. NPO 法人設立に当たり, 理事にはサービス工学, 精神神経科学, 情報生命科学, データ科学の研究者, 地域医療を担う開業医, 福祉機器を開発する企業の技術者にご参画頂いた. 副代表理事に 84 歳の市民研究員が就任し, 市民研究員は会員となった.

6. 生涯研究というライフスタイルと人生二周を支える社会システムの提案

第二の人生には学び直しが必要と言われ, 生涯学習の取り組みが盛んである. 学習は, 知識の生産と消費という観点からすると, 知識の消費活動である. 同じ知的活動に従事するのならば, 知識の生産活動, すなわち研究を行う方が, 社会に貢献でき, より大きな生きがいとなると考えられる. ほのぼの研究所において, 市民研究員の研究活動の実践を通じ, 生涯研究という新たなライフ「スタイル」を提案した. 江戸時代, 和算の研究は市井の人々によって育まれ, 学問は文化として栄えた. そのような文化を, 高齢社会の中で, より現代的な形で体現することを意図している. 具体的には, 公募参加者に共想法を実施したり, 実施者を育成したり, 共想法を改良したり, 共想法の新テーマを探索したり, 研究所の内部体制を立ち上げたり, 柏市や千葉県の主催するイベントでデモンストレーション発表をしたり, 認知症予防回復支援サービスに関連する 10 冊の書籍を 10 週間で輪読したり, 共想法実施マニュアルを制作したりした. 2008 年 6 月には, 人工知能学会全国大会の近未来チャレンジセッションにおいて, これらの研究活動の成果を, 84 歳の市民研究員が発表する機会を得た[8].

ほのぼの研究所では, 研究者は街中に出て研究を行い, 市民が学術研究に参加している. この新たな研究の進め方を制度化することで, 生涯研究が可能な市民参加型学術研究都市が実現すると考えられる. この仕組みを支える「ルール」として, 千葉県柏市を中心とする, 大学と地域との連携のための仕組み, 大学コンソーシアム柏がある. ほのぼの研究所は, 大学コンソーシアム柏発の研究プロジェクトとして位置づけられている. 市民の中でも, 高齢者が主体となっている理由は, 次の通りである. 高齢化に応じて, 高齢になっても働くべきという考え方があるが, 長寿が達成しても不老が達成していない現状において, 個人差があるものの, 高齢者が若者と全く同じペースで活動するのは困難である. すなわち, 人生の二周目を, 一周目とは異なる新たな気持ちで, もう一周楽しむことができる新しい社会システムが求められているからである. 高齢化率が年々高まり, 2055 年には 40% を超えると考えられる中, 若者が高齢者を支えるという従来の考え方は破綻することが明らかであり, 高齢者が主体となって高齢者の問題を解決する仕組みが必要である. そこで本研究では, 高齢者の高齢者による高齢者のための生涯研究が可能な, 高齢者参加型学術研究都市を,

人生二周を支える社会システムの一つとして提案した.

7. おわりに

本稿では, モノ, コト, ヒト, ネットワーク, スタイル, ルールで構成されるマルチスケールサービスモデルを提案し, これに基づいて, サービスを構成する異なるスケールの要素技術や手法を設計もしくは提案した. 具体的には, 認知症予防回復支援サービスを, 会話を支援する共想法というコトと, ほのぼの研究所という民産官学のネットワークを中心に設計し, これを支える情報システムを開発し, 社会システムを考察した. 今後は, サービスを通じて生じる状態変化を計測評価する技術をさらに開発し, 認知活動の変化を質的, 量的に捉え, データを蓄積したい. 医療機関, 介護施設等との連携により, 共想法を幅広い対象に実施し, 適用可能性を検討する. また, 独自の人材育成と組織運営の仕組みづくりを行う計画である.

引用文献

1) 内閣府共生社会政策統括官: 高齢社会白書, 内閣府, (2008).
2) 新井民夫: 製造物価値創出のためのサービス工学, 学術の動向, 2006 年 12 月, pp. 68–73.
3) Spohrer, P. Maglio, and D. Gruhl: Steps toward a science of service systems, IEEE Computer, Vol. **40**, No. 1, (2007), pp. 71–77.
4) 下村芳樹, 原辰徳, 渡辺健太郎, 坂尾知彦, 新井民夫, 冨山哲男: サービス工学の提案—第 1 報, サービス工学のためのサービスのモデル化技法—, 日本機械学会論文集 C 編, Vol. **71**, No. 702, (2005), pp. 315–322.
5) 吉川弘之: サービス工学序説—サービスを理論的に扱うための枠組み—, Synthesiology, Vol. **1**, No. 2, (2008), pp. 111–122.
6) 大武美保子: 認知症予防回復支援サービスの開発と忘却の科学—マルチスケールサービス設計手法の提案—, 人工知能学会論文誌, Vol. **24**, No. 2, (2009), pp. 295–320.
7) 矢冨直美, 宇良千秋:「地域型認知症予防プログラム」実践ガイド, 中央法規出版, (2008).
8) 長谷川多度, 谷川弘, 中村一廣, 鵜目勲勇, 蓼沼芳保, 佐藤由紀子, 鵜目美智子, 坂西美知子, 井上陽, 大武美保子: 認知症予防支援サービス「ふれあい共想法」における市民参加型実施手法の開発, 人工知能学会第 22 回全国大会論文集, (2008).

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

In this study, we have simulated evacuation dynamics in fire by Real-coded Cellular Automata (RCA) proposed as a new approach for pedestrian flow. To consider the flame spread in discrete time and space in calculation, a percolation model is used. We change initial number of people, evacuee velocity, exit width, and flame spread rate. We discuss the total evacuation time and number of fatalities involved in fire.

1. は じ め に

避難計画には, 建築物の構造的な安全性と, 火災に対する安全性を考慮する必要がある. 構造的な安全性に関する基準は法規によって定められているが, 火災に対する安全性は, 火災という現象そのものが, 様々な要因によって発生し拡大していくため, 完全な評価が難しい[1)~4)]. その中で避難に関する問題は, 人命に最もかかわる部分であるため, 十分検討する必要がある. 本来, 実際の火災時のデータを蓄積しておくことが望ましいが, 火災発生時のデータは限られており, 消火後のデータは解釈が困難となる. また, 火災の規模や建物の大きさなどをあらかじめ想定した訓練やデモ実験を行うことはコスト, 時間などの面から現実的ではない. そこで我々は, 流体の分野で用いられている手法を応用し, 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再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, 密集した人々が通路を移動するときに見られる自発的レーン形成を模擬することができた.

本研究では, Floor field model を考慮した RCA 法を用いて, 部屋内での火災を想定した避難シミュレーションを行った. 離散モデルにより火炎の燃え拡がり現象を模擬するため, パーコレーションモデル[7)]により火炎の移動を再現した. 人の移動速度, 火炎の燃え拡がり速度, 部屋内の人数などのパラメータを変えて解析を行い, 避難できずに火災に巻き込まれてしまう人数と避難時間を調べた. また比較のため, 火災が発生してない条件, 火災のかわりに障害物を配置する条件についても同様の計算を行い, 火災時の避難経路や避難時間について考察した.

2009 年 1 月 27 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. 計算手法と計算領域

実数型セルオートマトン法は従来のセルオートマトンモデルとは異なり, 任意の速度を扱うことができ, 方向についてもセルの向きにとらわれず自由に設定できる. 時間に関しては従来のものと同様, 離散的な値をとる. 人の存在位置は格子点上であり, その移動は現在の位置に人の移動速度ベクトルを加えることによって行われる. 詳細は参考文献 5, 6 を参照されたい.

次に計算領域について説明する. 本研究では, 火災の発生していない部屋として部屋 A, 火災のかわりに障害物を配置した部屋 B, 火災の発生している部屋 C の解析を行い, 様々なパラメータを変えることで, 避難行動にどのような違いが現れるかを調べた (Fig. 1). 部屋の大きさはすべて 16 m×16 m で正方形の形状の部屋とし, 出口を部屋の右側の壁の中央に配置している. 出口の大きさは W とした. 部屋 B には 6.4 m×6.4 m, または 8.8 m×8.8 m の正方形の障害物を中心に配置した. 火災の発生する部屋 C では, 部屋内のすべての領域を燃焼可能

(a) Room A (b) Room B (c) Room C

Fig. 1. Evacuation in three rooms A to C

な点とした.

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, 初期人数を N, 火災の燃え拡がり速度を v_f, 避難者の移動速度を 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 =5.0 m/s, その間の速度 v_i =3.0 m/s とした. 格子間隔Δは人の肩幅の平均値である 0.4 m, 1 タイムステップ Δ_t を 0.5 s とした. また, 避難できずに火災に巻き込まれてしまった人の人数を N_D, 部屋内にいるすべての人が避難を完了する時間を T_E とし, 様々な計算条件に対して N_D と T_E を求めた.

3. 計算結果及び考察

3.1 避難の様子と総避難時間

ここでは, 部屋 A, B, C での避難経路と総避難時間 (T_E) の違いについて検討した. Fig. 2〜4 に, 各部屋 A, B, C について, N =100, v_i =2.2 m/s, W =1.2 m, v_f =0.8 m/s の条件で計算を行い, 0.5 秒後, 5 秒後, 9 秒後の人の位置を図示した. ただし, 部屋 B の障害物の大きさは 8.8 m×8.8 m である.

(a) t = 0.5 s (b) t = 5 s (c) t = 9 s

Fig. 2. Evacuation simulation in Room A

(a) t = 0.5 s (b) t = 5 s (c) t = 9 s

Fig. 3. Evacuation simulation in Room B

(a) t = 0.5 s (b) t = 5 s (c) t = 9 s

Fig. 4. Evacuation simulation in Room C

これによると, 火災のない部屋 A では避難者は最短経路を, ほぼ直線的に出口へ向かっている. また, t =5s において出口付近にボトルネックの現象が観察された. 一方, 障害物のある部屋 B では, 迂回しながら避難する様子が観察された. ただし部屋 A の結果とは異なり, はじめはランダムに配置した人々が一斉に出口に向かうが, 時間がたつにつれて中央に配置した障害物の角に人が群がって渋滞している様子が見られた. おそらく避難者はこの場合, 最短の経路をとるため障害物の角をめざして移動するので, 出口付近で見られるボトルネックの現象が障害物の角でも観察されることになったと思われる. 一方, 火災の発生している部屋 C の場合, 時間がたつにつれて延焼している領域が拡大するため, 部屋 A と B に比べ, ボトルネックの発生時刻や, 避難経路に大きな違いがみられた.

また, Fig. 5 に各部屋について初期配置人数 N を変化させて得られた総避難時間 T_E の結果を示す. ここでは

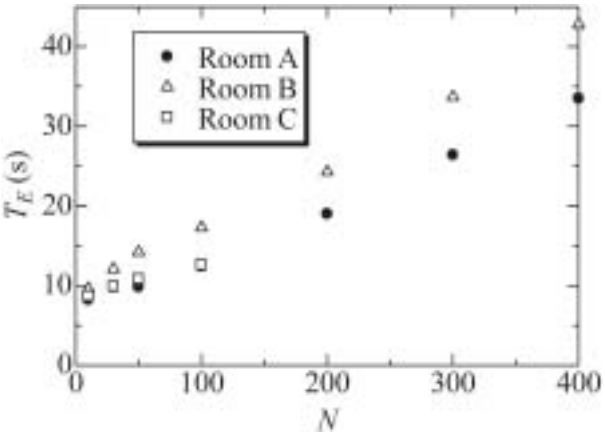


Fig. 5. Variation of T_E at different value of N

v_f =0.5 m/s, 障害物の大きさ 8.8 m×8.8 m として計算を行い, 図中の各プロットは, 人の初期配置を変えた 5 回のシミュレーションの平均値をとった結果である. 部屋 C では初期配置人数が 100 人より大きくなると火災に巻き込まれてしまう人が増え, 総避難時間が決定できなくなるため, 100 人以下の結果のみを示した.

これによると, どの場合でも部屋内の人数が多くなると, 避難時間がほぼ比例して大きくなることがわかった. また, 部屋 A と部屋 B を比べると, 部屋 B の方が避難時間は 3 割程度長くなっている. これは, 障害物を迂回するため, 移動距離が長くなり, また, 障害物の角付近で起きる渋滞により出口に到着する時間が遅れるためである. また, 障害物をより大きくすると, 総避難時間が長くなることがわかった.

3.2 火炎の燃え拡がり速度の影響

次に, 火炎の燃え拡がり速度を変えて火災に巻き込まれる人数 N_D を調べた. 部屋 C について, 初期配置人数 N を変化させて得られた 5 回のシミュレーションの平均値を求める. v_i =2.2, 3.0, 5.0 m/s, N =100, W =1.2 m の条件で, 火炎の燃え拡がり速度 v_f を変化させて N_D を求めた. その結果を Fig. 6 に示す. これによると, 火炎の

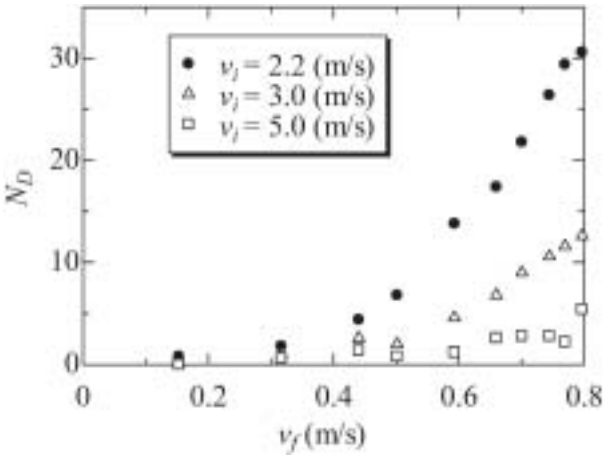


Fig. 6. Variation of N_D at different value of V_f

燃え拡がり速度が速いほど, 火災に巻き込まれる人数が大きくなることがわかった. これは, 火炎の近くを移動している人だけでなく, 出口により早く延焼している領域が到達し, 避難できず出口付近に集まっている人を巻き込んでしまうためである. ただし, 避難者の移動速度 v_i を大きくすることで, N_D が小さくなった. 特に, 移動速度が 5.0 m/s の条件では, 火炎の燃え拡がり速度 v_f が速くなっても N_D は小さい値のままであった. したがって, 火炎の燃え拡がり速度 v_f に対して避難者の移動速度 v_i が相対的に大きいほど, 火災に巻き込まれる人数が少なくなるといえる.

3.3 出口幅の影響

最後に, 部屋の出口幅の影響について調べた. Fig. 7 は, v_i =2.2 m/s, N =100, v_f =0.3, 0.5, 0.8 m/s の条件で, 出口幅 W を変化させて得られた N_D の平均値を示す. 出口幅 W を大きくしていくと, はじめ火災に巻き込まれる人数 N_D は小さくなったが, ボトルネックが観察されなくなる 1.6 m 以上になると一定の値をとった. 出口幅が小さい時には, 単位時間に出口を通過できる人数が少ないために, ボトルネックが発生し, 出口付近で多くの人が火災に巻き込まれるが, 出口幅が大きいとボトルネックが発生しにくいため, N_D が小さくなったものと思われる. また, 火炎の燃え拡がり速度 v_f が小さいほど, N_D は小さくなった. 特に v_f =0.3 m/s の条件では, 避難者の移動速度が火災が拡がる速度より十分速いため, 出口の大きさにかかわらず, N_D は非常に小さい値となった.

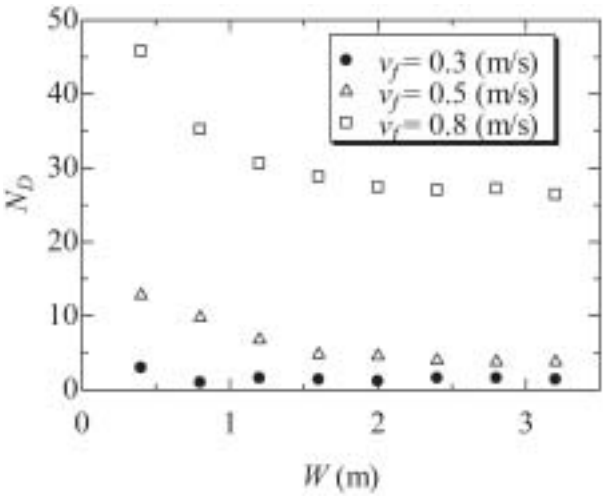


Fig. 7 Variation of N_D at different value of W

4. ま　と　め

本研究では 16 m×16 m の部屋内の火災を想定し, 避難行動を実数型セルオートマトン法 (RCA) により数値的に模擬した. 火炎の燃え拡がりはパーコレーションモデルにより再現した. 比較のため, 火災がない場合と火災のかわりに部屋内に障害物を配置する場合についても同様の計算を行い, 火災時の避難経路や避難時間について検討した. その結果, 以下のことが明らかとなった.

(1) 部屋内に障害物や火災が発生していると人の避難経路が変わるため総避難時間が 3 割程度増える. また, 出口におけるボトルネックの発生に差が見られた.

(2) 火炎の燃え拡がり速度が遅いほど, また避難する人の移動速度が速いほど, 逃げ遅れて火災に巻き込まれる人数は少なくなる.

(3) 出口幅が大きくなると, 火災に巻き込まれる人数は減少するが, 出口でボトルネックが見られなくなる出口幅 1.6 m 以上で, ほぼ一定の値になる.

参 考 文 献

1) T. Tanaka, Textbook on Architectural Fire Safety Engineering, Japan Architectural Center, (1993)
2) T. Hirano, Combustion Science for Safety, *Proc. Combust. Inst.* **29** (2002) pp. 167–180.
3) K. Yamamoto, K. Mori and Y. Onuma, Trans., Effects of Ambient on Flame Spread over Solid Fuel, *Japan Society for Mechanical Engineers* **68–672** (2002) pp. 2437–2443.
4) K. Yamamoto, Trans., A Study for Model of Flame Spread over Solid Fuel, J*apan Society for Mechanical Engineers* **69–680** (2003) pp. 954–961.
5) K. Yamamoto, S. Kokubo, K. Nishinari, New Approach for Pedestrian Dynamics by Real-Coded Cellular Automata (RCA), *Lecture Notes in Computer Science*, LNCS 4173 (2006) pp. 728–31.
6) K. Yamamoto, S. Kokubo, K. Nishinari, Simulation for pedestrian dynamics by real-coded cellular automata (RCA), *Physica A*, **Vol. 379** (2007) pp. 654 660.
7) N. Konno, Complex system, Natsume Publising Company (1998) pp. 155–196.

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

When myosin head is brought close to actin filament in single molecule experiment, myosin head keeps weakly bound to actin filament and moves for a distance corresponding to two or three actin subunits in a stepwise manner. This motion is strongly biased toward forward direction with only 10% backward stepping. The widely accepted lever-arm model is unable to explain this biased stochastic motion, whereas ratchet model also fails to account for such long-distance motion at equilibrium. We have been simulating the motion of myosin after its weak binding to actin filament using molecular dynamics with a coarse-grained model of proteins, which have succeeded in the modeling of the weakly bound state of myosin-actin complex. However, the origin of the strong bias remains unknown. In the present study, we have examined the effect of the attachment of large material to the myosin tail on the motion of myosin head along actin filament, which mimics the experimental setup. The results showed that the strong force exerted at the beginning of the structural change of myosin gives rise to the inertial force of the large material, which result in the strong bias toward forward direction. Although quantitative assessment of this effect is still difficult, this inertial motion may contribute to the observed bias of the myosin motion.

1. イントロダクション

1.1. レバーアーム模型に反した一分子測定による観測事実

標準的な分子生物学の教科書[1]によると, 筋肉が収縮する過程を微視的にみれば, ミオシンフィラメントから飛び出したミオシン頭部がアクチンフィラメントとの結合・解離を繰り返しており, そのサイクルは ATP の加水分解とカップルしている. この途中でミオシンがアクチンと強く結合している間に起こるミオシンの構造変化が必ず決まった方向へと起こるために, ミオシンフィラメントがアクチンフィラメントに対して一方向的に滑り運動を起こす. このとき, アクチンフィラメント上の特定の位置にしっかりと固定されたミオシン頭部に対して, ミオシンの尾部がミオシンフィラメントを動かす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呼ばれている[2] (図 1(a)).

これに対して, 1999 年の大阪大学の柳田らのグループによる一分子測定から, 以下のような現象が明らかとなった[3]. ATP 存在下で, ミオシン頭部をウィスカーと呼ばれる長い針の先端に固定して, これらの全体を動かし

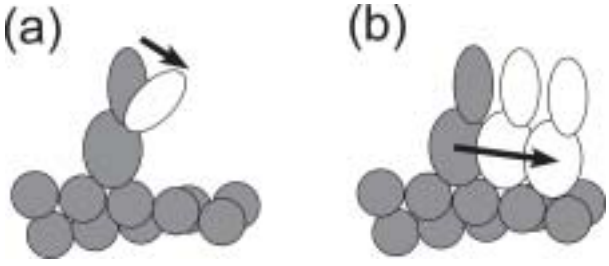


図 1. (a) レバーアーム模型. ミオシンはアクチンフィラメント上の特定の位置に強く結合したまま, 決まった方向への構造変化を起こす. (b) 一分子実験の結果. ミオシンはアクチンフィラメントと弱い結合を保ったまま, アクチンフィラメントに沿って決まった方向に動く. その距離はアクチンサブユニット数個分にもおよぶ.

2009 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)

ながら基盤上に固定された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サブユニットの大きさである 5.5 nm を単位とする，複数回 (2〜3 回程度) のステップに分かれた運動を起こす．このステップの方向は 9 割が前向き，1 割が後ろ向きであり，確率的であるとともに一方向へ向かうバイアスを持っている．このステップサイズがアクチンのサブユニットの大きさと一致していることは，ミオシン頭部がアクチンフィラメントとの弱い結合を保ったままで，アクチンサブユニット数個分の距離を一方向的に動いていることを示唆している (図 1(b))．

1.2. ラチェット模型による記述の限界

ラチェット模型では，一次元上でブラウン運動をする多数の粒子に対して，周期的で非対称な鋸歯型ポテンシャルがかかっている状況を考える[4] (図 2)．例として，ある時刻において，鋸歯型ポテンシャルの谷底のうちのひとつにすべての粒子が存在しているとき，熱揺らぎと比べて十分強いポテンシャルがかかっていれば，粒子の存在位置の分布は変化しない (図 2(a))．しかし，粒子の上で起こる化学反応により粒子の状態が変化して粒子の受けるポテンシャルが弱まると，その間は自由なブラウン運動が起こる (図 2(b))．その後，粒子がポテンシャルの数周期分の距離にわたって拡散した時点で，粒子の状態が元に戻って再びポテンシャルが強まると，粒子の多くは鋸歯型ポテンシャルの傾きの方向に動かされ，すべての粒子の平均位置は移動する (図 2(c))．このようなポテンシャルのオン・オフを多数回繰り返せば，バイアスのかかったブラウン運動が観測されることになる．

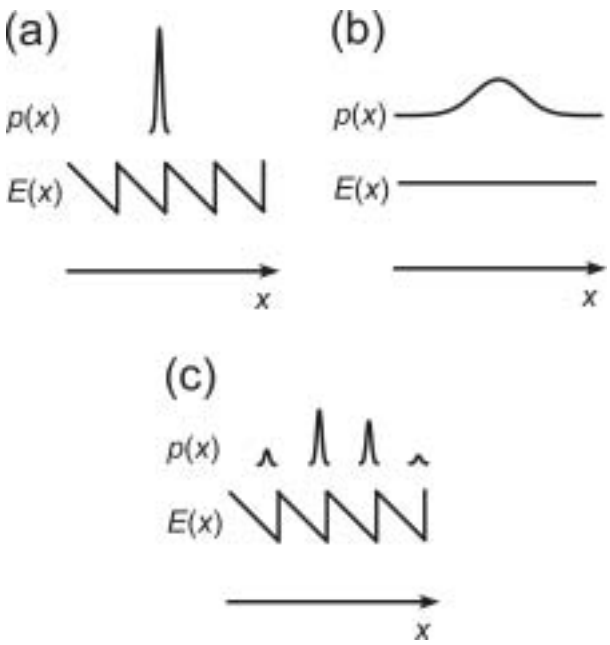


図 2. ラチェット模型．(a) 鋸歯型ポテンシャルが熱揺らぎと比べて十分強くかかっているときには，粒子はポテンシャルの谷底にある．(b) 粒子の状態が変わり，ポテンシャルを感じなくなると，粒子はブラウン運動により等方的に拡散する．(c) 再び粒子の状態が元に戻ると，粒子はポテンシャルを受けて，ポテンシャルの傾きに従って谷底に移動する．ポテンシャルの形状が非対称であれば，粒子の平均位置は一方向的に移動する．

上述の一分子測定における確率的な一方向性も，このラチェット模型により説明できるようにも思われるが，実はそうではない．ラチェット模型では，ポテンシャルの切り替えによってミオシンがいったんエネルギーの高い状態に押し上げられ，そこから新しい位置に向かって運動することによって一方向的な移動が起こるため，系が持続的に非平衡状態におかれることによって一方向の流れが生まれることになる．これに対して現実のミオシンとアクチンからなる系においては，タンパク質の温度が緩和する時間スケールはピコ秒以下であるのに対して，運動の時間スケールはミリ秒以上である．すなわち，一分子実験で観測されたミオシンの運動は平衡条件下における運動であり，外部から系全体に作用するポテンシャルは存在しないのである．

1.3. ミオシンのバイアスのかかった運動の理解へ向けたこれまでの試み

それでは，一分子実験におけるミオシンのバイアスのかかった運動を，どのように理解していけばよいだろうか？ミオシンおよびアクチンフィラメントを含む巨大な系の全体に対して，ミリ秒以上の時間スケールのシミュレーションを行うことは，現状の計算機能力では極めて困難であるばかりか，現実と同じ複雑さを持ったシミュレーションからは，注目する現象を生み出すうえで本質的に重要な要素を知ることは難しい．そこでわれわれは，現実の系が持つ性質の一部分だけを保持した粗視化モデルによるシミュレーションを行い，バイアスのかかったブラウン運動がどのような性質を入れたときに起こるのかを調べることにより，バイアスのかかったブラウン運動に必要な要素を探ってきた．これまでのところ，レバーアーム模型とは異なり，ミオシンがアクチンとの間で弱い結合状態を保ったまま，アクチンサブユニット数個分の範囲を動き回るような状況を再現することには成功しているが，ミオシンの運動には明確なバイアスは見られなかった．

1.4. ミオシンの運動の制限とバイアス

本研究では，ミオシンの運動に影響を与えうる新たな要素として，ミオシン尾部の固定に着目する．一分子実験においては，ミオシンの尾部はウィスカーと呼ばれる酸化亜鉛でできた棒状の結晶の先端に取り付けられている[3]．ウィスカーの曲がりやすい方向がミオシンの運動方向となるように実験状況が選ばれていることから，これまでは尾部はアクチンフィラメントに垂直な平面内では一つの点に向かって拘束力がかかっている一方，アクチンフィラメントに平行な方向には自由に動くことができ

ると仮定してシミュレーションを行ってきた. しかし, ウィスカーの大きさは少なくともマイクロメートルのオーダーであり, 10 nm 程度の大きさのミオシンと比べて非常に大きい. このような巨大な物体がミオシン尾部についていることは, ミオシンの運動に大きな影響を与える可能性がある. そこで本研究では, ミオシン尾部に取り付けられたウィスカーのモデルとして, ミオシン尾部の一つの質点についてだけ, ランジュバン方程式における質量と粘性係数を大きくして分子動力学シミュレーションを行うことにより, これらの変化がミオシンの運動にどのように影響を与えるかを調べた.

2. 計 算 方 法

2.1. Off-Lattice Go-like モデル

タンパク質の構造を粗視化して, アミノ酸残基を C_α 原子の位置にある一つの質点であらわす, いわゆる Off-Lattice モデルを採用する. この粗視化によって失われた原子レベルの詳細は, 残基間の相互作用の中に実効的に繰りこんで表現するが, タンパク質内部の相互作用とタンパク質間の相互作用では性質が異なっているため, 別のポテンシャル関数を定義して用いる.

タンパク質分子内で働く残基間相互作用としては, 与えられた標的構造に対して定義される Go-like ポテンシャル[5)6)]を用いる. Go-like ポテンシャルは, タンパク質の自由エネルギー最小構造である天然構造においては, 局所的に定義される相互作用のそれぞれが最安定となっているという自然界の設計原理を表現したモデルであり[7)], 各残基間の距離と角度が標的構造における値 (添え字 0 で表す) で最安定となる関数である. 角度ポテンシャルは, 連続する三つの残基の座標を用いて

$$\mathrm{COS}\,\theta_i \equiv \frac{(\vec{r}_i-\vec{r}_{i+1})\cdot(\vec{r}_{i+2}-\vec{r}_{i+1})}{|\vec{r}_i-\vec{r}_{i+1}||\vec{r}_{i+2}-\vec{r}_{i+1}|}$$

で定義される角度 θ_i に対して

$$E_\theta = \sum_{i=1}^{N-2} K_\theta(\theta_i-\theta_i^0)^2$$

で定義される. また, 二面角ポテンシャルは, 連続する四つの残基の座標を用いて

$$\cos\phi_i \equiv \frac{\{(\vec{r}-\vec{r}_{i+1})\times(\vec{r}_{i+2}-\vec{r}_{i+1})\}\cdot\{(\vec{r}_{i+1}-\vec{r}_{i+2})\times(\vec{r}_{i+3}-\vec{r}_{i+2})\}}{|(\vec{r}_i-\vec{r}_{i+1})\times(\vec{r}_{i+2}-\vec{r}_{i+1})||(\vec{r}_{i+1}-\vec{r}_{i+2})\times(\vec{r}_{i+3}-\vec{r}_{i+2})|}$$

によって定義される二面角 ϕ_i に対して

$$E_\phi = \sum_{i=1}^{N-3}[K_\phi^1\{1+\cos(\phi_i-\phi_i^0)\}+K_\phi^3\{1+\cos 3(\phi_i-\phi_i^0)\}]$$

で定義される. ϕ_i は, 最安定値の前後約 120 度において準安定となる. 以上の二種類のポテンシャルは, タンパク質主鎖に沿った局所的な相互作用を表現している.

一方, 主鎖に沿って連続していない残基の間には, 接触ポテンシャルが働く. 主鎖に沿って四残基以上離れた残基対のうち, 標的構造中で 7 Å 以内にある native contact とそれ以外の nonnative contact のそれぞれについて, 残基対の間の距離を $R_{ij}=|\vec{r}_i-\vec{r}_j|$ とすると, 接触ポテンシャルは Lennard-Jones 型の距離依存性を持つ相互作用

$$E_{native} = \sum_{native\ contacts} 0.3\times\varepsilon_{MJ}(a(i),a(j))\left\{5\left[\frac{R_{ij}^0}{R_{ij}}\right]^{12}-6\left[\frac{R_{ij}^0}{R_{ij}}\right]^{10}\right\}$$

および

$$E_{nonnative} = \sum_{nonnative\ contacts} 0.08\times\varepsilon_{MJ}(a(i),a(j))\left\{5\left[\frac{R^0}{R_{ij}}\right]^{12}-6\left[\frac{R^0}{R_{ij}}\right]^{10}\right\}$$

で定義される. 極小値は残基対のそれぞれのアミノ酸の種類 $a(i)$ および $a(j)$ に応じて異なる Miyazawa-Jernigan ポテンシャル[8)] $\varepsilon_{MJ}(a(i),a(j))$ に比例する. Native contact の規格化因子は, 分子動力学計算に伴う構造変化が局所的な安定構造にトラップされないという条件から, 0.3 という値を用いている. また nonnative contact の規格化因子は native contact よりは弱くとり, 0.08 としている. Go-like ポテンシャルの接触ポテンシャルは, native contact では nonnative contact と比べて原子間のパッキングが密に形成されることを表現している[7)9)].

2.2. タンパク質分子間で働く残基間相互作用

タンパク質分子間で働く残基間相互作用としては, 接触ポテンシャルのみを考える. タンパク質分子間の相互作用は, タンパク質分子内と比べて密なパッキングが少なく, また水分子を介した相互作用があるため, タンパク質内部とは異なる統計的な分布を持つ. Papoian らの統計的ポテンシャル[10)]は, タンパク質分子間の残基間相互作用について, 残基対のそれぞれのアミノ酸の種類 $a(i)$ および $a(j)$ ごとに, 直接接触してできるコンタクトと水分子を介したコンタクトのそれぞれの安定性を与えるので, 本研究においては 7.0 Å と 10.0 Å でそれら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, 8.5 Å にエネルギーが 0 の bump があるものとして, 7.0 Å と 8.5 Å の間と 8.5 Å と 10.0 Å 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 の間を正弦関数で内挿する. また 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. 全体にかかる規格化因子として, native contact では 0.12, nonnative contact では 0.08 をかけている.

2.3. 運動方程式の積分と計算条件

ミオシンおよびアクチンの各アミノ酸残基をあらわす質点の運動について, ポテンシャル力の合計 $F_i(t)$ に加えて, 溶媒 (水) 中における熱揺動力 $\Gamma_i(t)$ と粘性抵抗 $-\zeta\frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}$ を考慮したランジュバン方程式

$$m\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} = -\zeta\frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}+\Gamma_i(t)+F_i(t)$$

を速度ベルレ法[12]により積分することにより, 分子動力学計算を行った[5][6]. ただし, 熱揺動力 $\Gamma_i(t)$ は温度 T を 300 K として幅 $\sigma=\sqrt{2\zeta kT/\Delta t}$ の Gauss 型の確率分布にしたがう. 連続した残基間の距離は RATTLE 法[13]により拘束した.

次に, 計算に必要な二つの入力構造について述べる. どちらも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, 一つのミオシンとその周辺のアクチンサブユニット 7 個を抜きだしたものをもとにする. 分子動力学計算の初期構造には, 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 (この回転方向のずれは, 弱い結合状態においてミオシンがアクチンフィラメント上の広い範囲を動き回るために必要な条件である), ミオシンの構造をホモロジーモデリング[11]によりパワーストローク前の状態に変形したものを用いた. また, Go-like モデルの標的構造には, 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た. 初期構造はミオシンがアクチンと結合を始める前にとる構造であり, 標的構造はミオシンがアクチン上に強く結合したあとにとる構造である.

アクチンとの結合がミオシンの構造変化のきっかけとなることが知られているため, 本研究では, ミオシンがアクチンへの結合後に初期構造から標的構造へ向かって変形していく様子のシミュレーションを行った. 100 万ステップにわたる分子動力学計算を行ったが, 1 ステップはおよそ 10 フェムト秒に対応するので, 100 万ステップはおよそ 10 ナノ秒程度というごく短い時間に対応する. それにもかかわらず, 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 を実際より三桁小さくしていること, 原子レベルの詳細が失われているためにポテンシャルエネルギーのでこぼこさが少ないことにより, ミリ秒以上かけて起こる構造変形が計算機上で実現できている.

2.4. ミオシン尾部に対する固定

一分子実験でミオシンを固定するために取り付けられたウィスカーを計算機上で表現するために, ミオシンの尾部領域を, 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 3). 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. さらに, 本研究では, 尾部に大きな物体が取り付けられている様子を表すために, ミオシンの C 末端の一つの残基だけを, 質量と粘性係数の大きさを大きくして, この変化に伴う運動の変化について調べることにした. これについては以下で詳しく述べる.

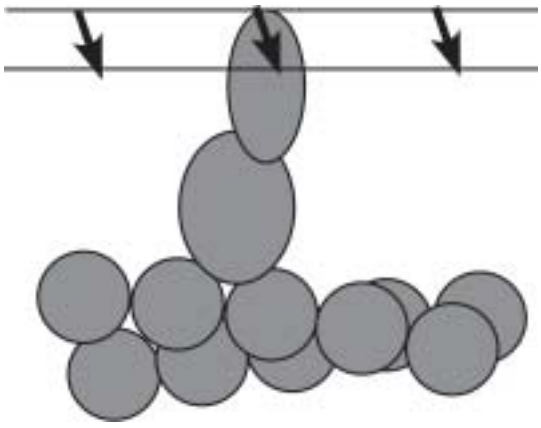


図 3. ミオシン尾部の「カーテンレール」上への固定. 上側の二つの楕円がミオシンの頭部と尾部を, 下側の円筒はアクチンフィラメントをあらわしている. ミオシン尾部の先端部分は, アクチンフィラメントの軸に垂直な平面内で一つの点にバネ状の相互作用により固定されているが, アクチンフィラメントの軸方向には自由に動くことができる. またこの固定されている先端部分は, 向きが固定されている. これらの固定は, 一分子実験においてミオシン尾部をウィスカーの先端に固定している状況を模している.

3. 結 果 と 考 察

3.1. バイアスのかかったブラウン運動

質量と粘性係数をそれぞれ 10 倍にした分子動力学計算の結果と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 4 に示す. 計算開始直後にミオシンが初期構造 (図 4(a)) から大きく構造変化を起こしたあと (図 4(b)), アクチンフィラメントとの間の弱い結合を保ったまま, ミオシン尾部に引っ張られる形で一方向的な運動をしていることがわかる (図 4(c) および(d)).

同じ条件でランダムな熱揺動力の異なる 10 回の計算を繰り返したさいの, ミオシン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 5 に示す. 乱数の選択による偶然ではなく, 前方に向かってバイアスが生じていることがわかる (図 5(a)). また, 11 nm よりも先ではほとんど等速直線運動に近い運動となっているのは, 計算時間の節約のために途中で切断してあるアクチンフィラメントがなくなり, そこから先はミオシン単体での慣性による運動になっているためである (図 5(b)). このことは, アクチンフィラメントと弱い結合を保っている状態においても, ミオシン単体での慣性がバイアスに寄与している可能性を示している. また, 5.5 nm あたりでミ

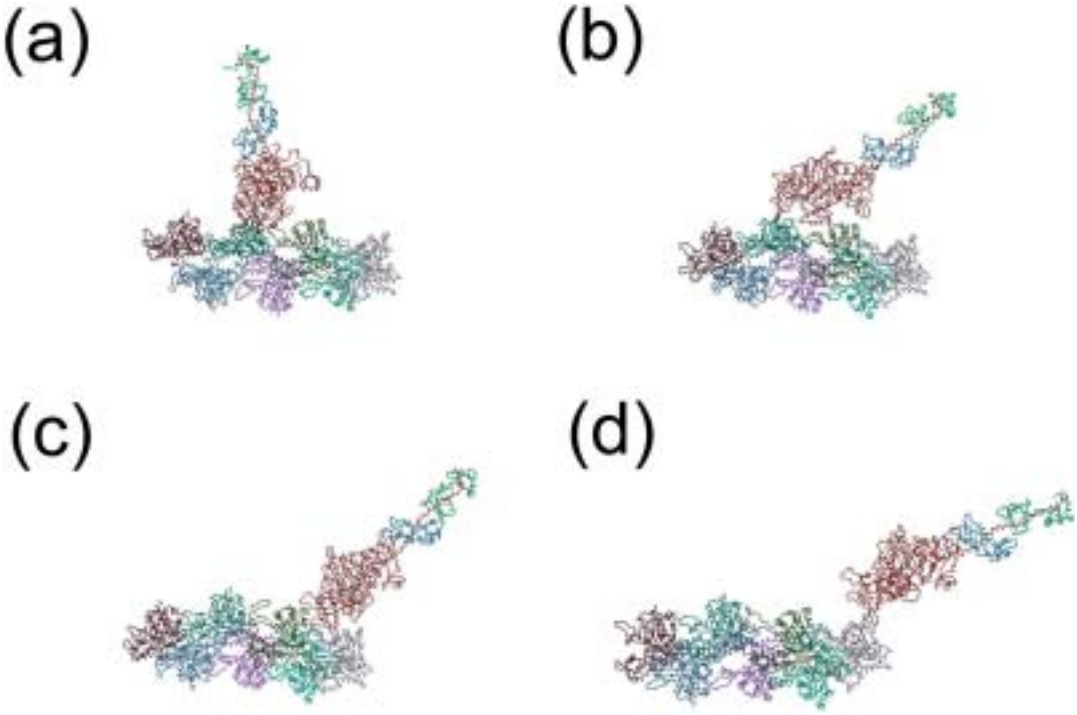


図 4. 質量と粘性係数をともに 10 倍にした分子動力学計算によって得られたトラジェクトリの一例. (a) 0 ステップ目, すなわち初期構造においては, ミオシン尾部が上を向いた構造となっている. (b) 7 万ステップ目において, レバーアーム模型で予想されている構造変化がほぼ完了している. (c) 25 万ステップ目において, ほぼアクチンサブユニット 1 個分だけ前方に進んでいる. (d) 43 万ステップ目において, ほぼアクチンサブユニット 2 個分だけ前方に進んでいる. このあとは, ミオシンがアクチンサブユニットから離れて, さらに前方に進んでいく. 初めにミオシンの尾部が前方向に動いたあと, ミオシン頭部も全体として前方向に運動することがわかる.

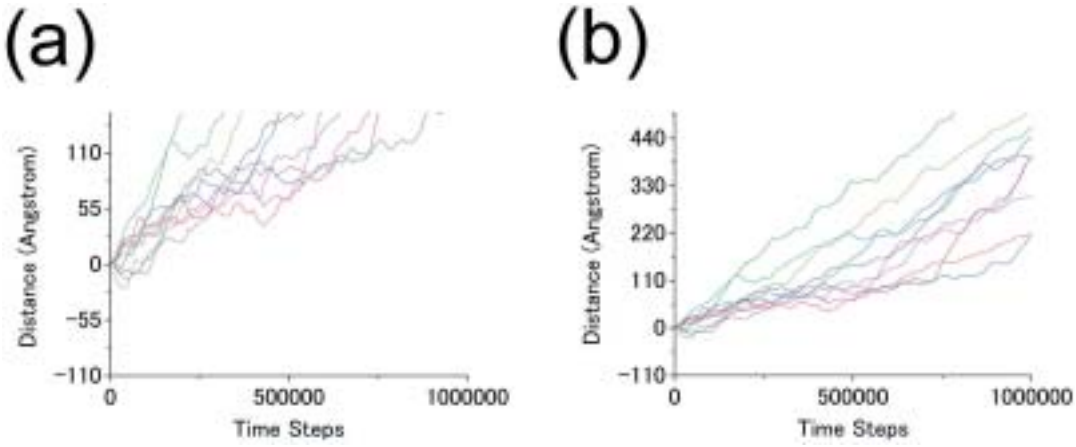


図 5. 質量と粘性係数をともに 10 倍にした分子動力学計算によって得られた, 乱数の異なる 10 本のトラジェクトリ. 横軸は時間ステップ数, 縦軸はミオシン頭部の重心のアクチンフィラメントに沿った移動距離を示している. (b) は (a) のより広範囲のプロット. 11 nm 付近からミオシンの運動が直線的になるのは, 計算時間の節約のためにアクチンフィラメントが途中でなくなってしまい, 純粋に慣性だけによる運動となってしまうためである.

オシンがやや安定にトラップされているのは, アクチンフィラメントの表面がくぼんでおり, ミオシンとアクチンフィラメントの間のコンタクトが多く形成されるためと考えられる.

次に, 質量と粘性係数を他の倍率で変化させたときの, ミオシン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. 1 倍ではバイアスは生じていない (図 6(a)). 3 倍では弱いバイアスが生じている (図 6(b)). 逆に 100 倍と大きくしたときにはバイアスが生じているが, 10 倍のときと大きな違いはない (図 6(c) および(d)).

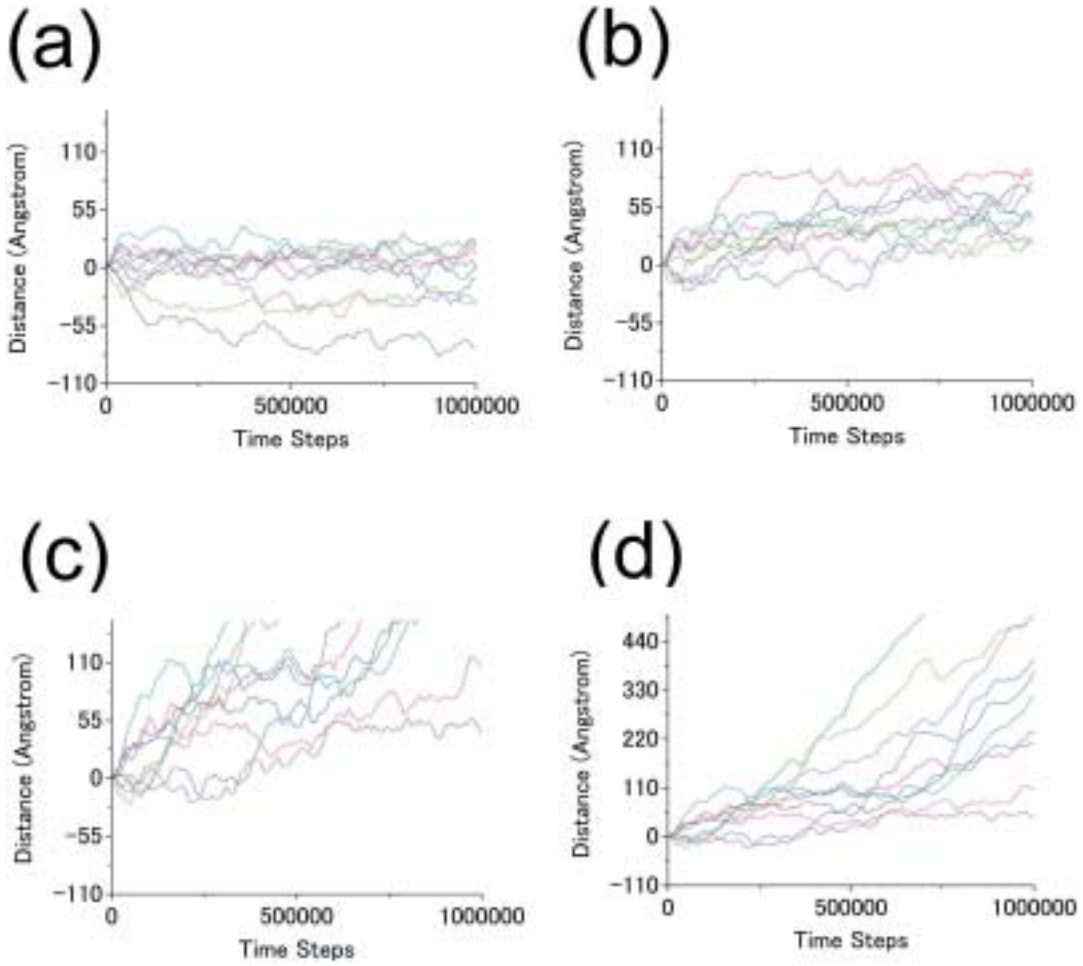


図 6. 質量と粘性係数の倍率を変えた計算における, 乱数の異なる 10 本のトラジェクトリの結果. 横軸と縦軸は図 5 と同様である. (a) 1 倍 (b) 3 倍 (c) 100 倍 (d) 100 倍でより広範囲についてのプロット.

3.2. バイアスが生まれるメカニズム

本研究においてバイアスのかかった運動が生まれるメカニズムは, 以下のようなものであると考えられる (図 7). まず初めに, ミオシンのアクチンへの結合にともない, ミオシンの構造変化が起こる (図 7(a)上). ミオシンとアクチンの間はレバーアーム模型で仮定されるほど強く結合しているわけではないが, それでもミオシン尾部の大きな物体は前方向に力を受けて動き始める. そのあとは, ミオシンはアクチンフィラメントと弱い結合を保ったまま, 一方向的な運動をする (図 7(b)上). アクチンフィラメントはサブユニット二個分進んだところでなくなってしまうが, それにもかかわらず前方向に進み続けることは, この運動がアクチン・ミオシン間の相互作用ではなく, ミオシン単体のもつ慣性によって引き起こされていることを示している. 特に, 大きな物体のついた尾部が前方にあることが多いため, 主に大きな物体のもつ慣性により, 同じ方向への運動が長時間持続して, 一方向的な運動が生まれていると考えられる.

構造変化が起こるときには分子内のポテンシャルエネルギーが高い状態にあり, ラチェットモデルでポテンシャルを強くした直後のように, 非平衡状態にある (図 7(a)下). しかし, ミオシンの構造変化が終わったあとになっても, 大きな物体に働く慣性のために, 熱平衡の条件下でもバイアスを持った運動が維持される (図 7(b)下).

3.3. 生体内における関連した運動

本研究で大きな物体の運動への影響に着目したのは, もともとは一分子実験の状況を念頭においていたためであるが, 実際の生体内においても同様に, 慣性による運動が起こっている可能性がある. ミオシンの尾部は他の多数のミオシンと重合して, 巨大なミオシンフィラメントを形成している. 筋肉が収縮するさいには, 多数のミオシンの頭部がアクチンフィラメントと相互作用を繰り返し, ミオシンフィラメントとアクチンフィラメントの相対的な滑り運動が起こる. 本研究の結果から類推すれば, 一回の相互作用ごとに運動が止まってしまうのではなく, 慣性で動き続けている可能性がある. また, ミオシンファミリーの他のものや, キネシンやダイニンのような微小管の上を運動する分子モーターは, 細胞内輸送の

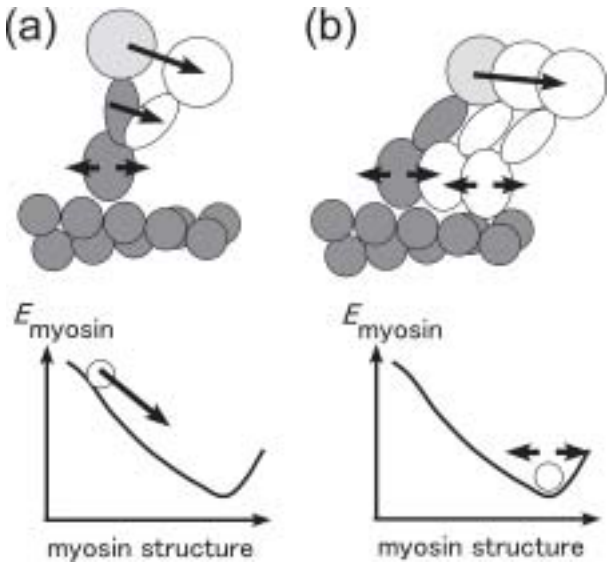


図 7. 本研究で新たに観測された, 慣性に基づく運動のメカニズム. (a) ミオシンがアクチンフィラメントに弱く結合した時点でミオシンは構造変化を開始する (上図). この時点ではミオシンの構造はエネルギーの高い構造にあり, 非平衡状態にある (下図). このとき, 尾部にとりつけられた大きな物体は, 大きな力を受けて一方向的に動き始める. (b) 構造変化が終わった後は, ミオシンはエネルギーの低い構造にあり, 等方的な熱揺らぎを受けるが (下図), 尾部に取り付けられた大きな物体は最初に受けた大きな力による慣性を保ったまま, 一方向的な運動を持続する (上図).

役割を担っており, 尾部に「カーゴ」と呼ばれる, 輸送する物質を包み込む直径 100 ナノメートル程度の小胞を持っている. これらのタンパク質においても, 構造変化が慣性を生み出し, 少ないエネルギー入力で大きな距離にわたる運動を可能にしているのかもしれない.

4. おわりに

本研究の結果から, ミオシンの尾部に質量と粘性係数の大きな物体が存在すると, 熱平衡状態に達したあとも, 慣性のために前向きにバイアスのかかった運動が持続する可能性が明らかとなった. しかし, 現実においてこの効果がどれだけ大きく作用しているかについては, 注意が必要である.

まず, このシミュレーションにおいては, 現実的に実行可能な長さのシミュレーションで構造変化を実現するため, 現実の水と比べて 3 桁小さい粘性係数を用いているとともに, タンパク質の構造が粗視化されているためエネルギー面が実際よりなめらかとなっている. シミュレーション開始後の短い時間のうちに構造変化が非常にスムーズに起こって大きな物体が大きな力で動かされるという傾向は, これらの効果により強められているであろう. 実際の原子レベルの詳細も含めたエネルギー面にはより大きなでこぼこさがあるため, このシミュレーションほど大きくは勢いがつかないものと考えられる.

また, 現在の計算で用いている (一般的にも広く用いられている形の) ランジュバン方程式において, 各アミノ酸残基に働く熱揺動力は互いに独立である. 現実には周囲の水の流れのために近くの残基が動く方向につられて動くことも起こりうるが, この効果が無視されているために, タンパク質全体としての拡散が現実よりも抑えられていることになる. したがって, このような流体力学的相互作用も考慮したモデルを用いることにより, タンパク質の一部分だけ見たときの構造揺らぎの大きさと分子全体としての拡散の大きさが矛盾なく記述できるモデルを構築することも今後の課題である.

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) M. A. Geeves and K.C. Holmes, Annu. Rev. Biochem. **68** (1999) 687.
3) K. Kitamura, M. Tokunaga, A. H. Iwane and T. Yanagida, Nature, **397** (1999) 129.
4) R. D. Astumian, Science, **276** (1997) 917.
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. Go, Annu. Rev. Biophys. Bioeng. **12** (1983) 183.
8) S. Miyazawa and R. L. Jernigan, J. Mol. Biol., **256** (1996) 623.
9) J. N. Onuchic, Z. Luthey-Schulten, and P. G. Wolynes, Annu. Rev. Phys. Chem. **48** (1997) 545.
10) G. A. Papoian, J. Ulander and P. G. Wolynes, J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 9170.
11) A. Sali and T. L. Blundell, J. Mol. Biol. **234** (1993) 779.
12) W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **76** (1982) 637.
13) H. C. Andersen, J. Comput. Phys., **52** (1983) 24.

フィルムと回転体を用いた滑り感覚の提示に関する研究

坂口正道* 岡本尚也**
荒田純平** 藤本英雄**

Study of Slip Sense Display Using Film and Rotor

Masamichi SAKAGUCHI*, Naoya OKAMOTO**,
Jumpei ARATA** and Hideo FUJIMOTO**

The goal of this study is to present very smooth slip sense when touching a soft object. In this study, we propose the slip sense display without direct slip on a finger tip. User's finger touches a rotating object under a thin film. The film and the rotating object are slipping but the finger and the film aren't slipping in this display. In this study, we developed a basic experimental device and made some experiments to examine the sense when a finger has contact with a soft body of rotation through a film.

1. はじめに

人間の感覚には, 視覚や聴覚などの特殊感覚の他に体性感覚がある. 体性感覚は, 主に皮膚感覚と深部感覚に分類される. 皮膚感覚とは, 皮膚表面付近に存在する受容器によって知覚される感覚で, マイスナー小体, パチニ小体, メルケル盤, ルフィニ終末等の受容器により, 接触感覚, 圧覚, 振動覚等を知覚する. これに対し, 深部感覚とは筋肉や腱に存在する受容器により知覚される感覚で, 筋紡錘や腱紡錘で検知する筋肉の長さや張力から, 関節の位置や運動感覚を知覚する.

滑り現象とは, 接触した物体同士の相対的な運動の一つである. 滑りが生じている時, 物体には押し付け力やせん断力が作用するほか, 表面性状等によりそれらの力は細かく変化する. 人には圧力や振動を知覚する受容器は存在するが, 滑り感覚を直接知覚する受容器は存在しない. 滑り感覚, つまり指や手を対象物に接触させながら移動させている時に感じる感覚は, 指先への皮膚感覚と手指の運動感覚の組み合わせにより知覚されるので, 触運動知覚と呼ばれる. ただし, 表面の摩擦抵抗が小さく滑りやすい物体に触れている時は滑り感覚と表現されるが, 表面の摩擦抵抗が小さくない物体に触れている時はなぞり感覚と表現されることもある. 本研究では特に滑りやすい物体に直接指先で触れている時の滑り感覚が提示できるディスプレイの開発を目指している.

2009年3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

滑り感覚の提示に関する先行研究として, 円筒や球などの回転体を直接指先に接触させる研究[1)2)]や, 力覚提示や静電気力によりツール等を介して間接的に提示する研究[3)], 超音波振動や電気刺激, ピンの振動等を用いて擬似的に提示する研究[4)5)]が行われ, 硬い物体の表面をなぞる様々な抵抗感, 粗さ感が提示されている.

これに対し, 本研究では対象物が柔らかく, 表面は滑らかで液体で濡れている場所を, 指で直接なぞる様なつるつる滑る感覚の提示を目指す. 摩擦係数が小さな状態を作り出すためには潤滑剤を用いることが望ましいが, 直接触れると潤滑剤が指に付着してしまうほか, ディスプレイと指との位置関係が不安定となりやすい. そこで, 本研究では柔軟な回転体と指先との間に薄いフィルムを介在させる手法を提案する[6)7)]. 間にフィルムを介することで, 手指への潤滑剤の付着を防ぎ, かつ直接指先でつるつる滑りやすい対象物に触れている感覚の提示を行う. これは, 手袋をして対象に触れている状態に似ている.

本論文では, 2章において対象物を直接指でなぞった場合や回転体に指を接触させた場合, そしてフィルムを介して回転体に触れた場合の力学モデルについて説明する. 3章では, 開発したフィルムと回転体を用いた滑り感覚ディスプレイの概要について述べる. 4章では, 開発したディスプレイを用いた抵抗力測定実験を実施し, フィルムを介して回転体に触れた場合の抵抗力を計測する. 5章では, 開発した滑り感覚ディスプレイを用いた能動的滑り知覚実験を実施し, 触感の評価を行う. 6章で本研究の結果をまとめる.

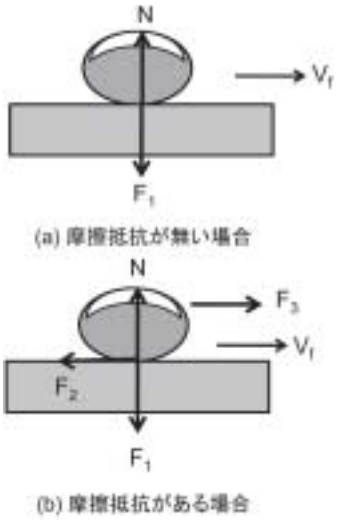


図 1. 指で直接対象物に触れた場合の力学モデル.

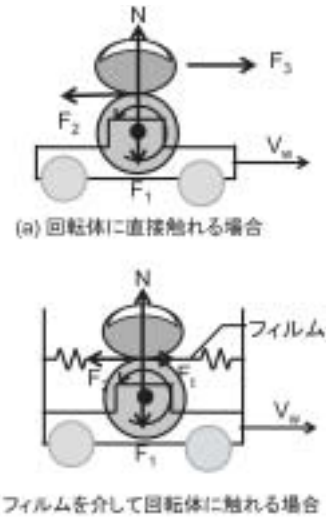


図 2. 台車上の回転体に触れた場合の力学モデル.

2. フィルムを介した滑り現象

図 1 に, 指で直接対象物に触れた場合の力学モデルを示す. 図中の F_1 は押し付け力, F_2 は抵抗力, F_3 は指を動かす力, N は垂直抗力, V_f は指の運動速度を表す. 図 1(a) は, 表面が滑らかで摩擦係数が 0 である対象物の上を指でなぞっている状態の力学モデルを示している. 指が力 F_1 で対象物を押し付け, その反作用力である垂直抗力 N が指先に加わった状態で指が速度 V_f で運動しているが, この時水平方向の抵抗力は全く指に作用しない. これは理想的に滑りやすい対象物の上をなぞっている状態と言える.

これに対し, 図 1(b) は, 水平方向に抵抗力が働く場合の力学モデルを示している. 指が速度 V_f で運動する時, 指先には押し付け力 F_1 に対する垂直抗力 N の他に, 運動の方向と反対方向の抵抗力 F_2 が作用する. 抵抗力 F_2 には, 摩擦係数に起因する動摩擦力や粘性係数に起因する粘性抵抗力が働く他, 対象物が柔らかい場合には変形に起因する抵抗力も働く. このため, 指先を一定速度で運動させるには, 抵抗力 F_2 と大きさが同じで向きが反対の力 F_3 を常に指に加えなければならない.

図 1(b) において, 例え押し付け力 F_1 や運動速度 V_f を一定にしても, 指先と対象物の接触状態は変化しやすく表面性状の影響等も受けるため, 抵抗力 F_2 は理想的に一定とはならず, 常に細かく変化する. 表面が滑らかで非常に滑りやすい感覚を提示するには F_2 をできるだけ小さくすることが望ましいが, 逆に指先で対象物に直接触れているような感覚を提示するためには, 細かく変化する抵抗力 F_2 を適切に提示することが重要となってくる. 抵抗力 F_2 を計測してモデルを構築し, ディスプレイで再現する方法も考えられるが, 本研究では, 実際に回転体を指先に接触させることで抵抗力の提示を行う.

図 2 に, 台車に取り付けられた回転体に指を接触させた場合の力学モデルを示す. 図 2(a) は直接回転体に指が触れている場合, 図 2(b) はフィルムを介して回転体に触れている場合を示す. 図中の V_w は台車の移動速度, F_t はフィルムの張力を表す. 台車を動かすための慣性力や抵抗力は無視できるとする. 台車上の回転体は, 台車の移動速度に合わせて回転速度を制御できる.

図 2(a) において, 回転体を停止させた状態で台車を動かすと, 指先には押し付け力 F_1 に対する垂直抗力 N しか作用しない. これは図 1(a) の状態と同様であるが, これでは指で直接対象物に触れて滑らせている感覚が得られない. そこで, 台車の移動速度 V_w を計測し, この移動速度と同じ速さで反対向きのせん断速度が指と接触している回転体の表面で再現できるように回転体の速度を制御すると, 指先には抵抗力 F_2 が加わるようになり, 図 1(b) と同じ状態となる. しかし, 回転体に指を直接接触させると, 指と回転体の位置が不安定になる他, 抵抗力を低減させるために潤滑剤を用いると, 潤滑剤が指に付着してしまう.

そこで, 本研究では図 2(b) に示すフィルムを介して回転体に触れる滑り感覚ディスプレイを提案する. 図 2(a) と同様に台車の上に回転体が設置されているが, 更に回転体の上に薄いフィルムが取り付けられ, 指はフィルムを介して回転体に触れる構造となっている. 回転体とフィルムの間には滑りが生じるが, フィルムと指の間には滑りは生じない. 指と回転体が直接接触しているわけではないが, フィルムが薄くて柔軟なら F_t は小さいので, 台車の移動速度 V_w に応じて回転体を駆動することで, 図 2(a) と同様に抵抗力 F_2 を提示できる. また, この方法なら回転体と指の位置は安定で, 潤滑剤を用いても指先に付着することはない. 更に, 回転体の回転速度を変化させることで抵抗力を, フィルムの張力や設置位置を変化させることで対象物の硬さ感覚を変化させることも可

図 3. フィルムと回転体を用いた滑り感覚ディスプレイ.

能である.

3. 滑り感覚ディスプレイの開発

2 章で提案した手法を用いて, フィルムと回転体を用いた滑り感覚ディスプレイを開発した. 開発したディスプレイの写真を図 3 に示す. 幅 80 mm, 奥行き 105 mm, 高さ 51 mm, 重量は 478 g である. 4 つの車輪を有する台車型で, 車軸はベアリングで保持されており, 移動させる時の抵抗は非常に小さい. 車軸にはロータリエンコーダ (COPAL, RE12D-300, 分解能 300 p/r) が設置されており, 台車の移動速度が計測できる. 台車には, 直径 30 mm, 幅 30 mm のウレタン樹脂製回転体が設置されている. 回転体の回転軸と台車の車軸は平行である. 回転体には DC ギヤードモータ (キヤノンプレシジョン, DG16, 24V, 減速比 1/62) が接続されていて, 台車の移動速度に応じて回転体の回転速度を制御できる. 台車の上面には 30 mm×44 mm の穴が空いており, その穴の中央に回転体が設置されている. フィルムは, 回転体の上部に弛みなく接するように台車の天板に固定した. フィルムは厚さ 0.01 mm のポリエチレンフィルム (以下 PE フィルム) と, 厚さ 0.1 mm の天然ゴムシートを用いた. PE フィルムは伸縮性が小さいが, 天然ゴムシートは柔らかく伸縮性が大きい. 潤滑剤は ISO 粘度グレード 7 の鉱物油を使用した. 被験者は, 台車の天板の上に手をのせ, 穴の部分からフィルムを介して回転体に指を押し付け, 台車を移動させる. 指の方向は, 回転軸と平行, 垂直のいずれも可能である. この装置を用いて, 4 章では抵抗力計測実験を, 5 章では触感評価実験を行った.

4. 抵抗力測定実験

3 章で開発した滑り感覚ディスプレイを用いて, 指先に加わる抵抗力を測定する実験を行った. 実験の様子を図 4 に示す. 計測システムは, AC サーボモータ, ボールねじ駆動リニアガイド, 力覚センサ, 人の指を模した接触子で構成される. AC サーボモータを制御することで, 力覚センサの先端に取り付けられた接触子の上下方向の位置を制御できる. 接触子は, ウレタン樹脂製で先端の曲率半径 7.5 mm, 幅 15 mm の半円筒型である. 6 軸力覚センサを用いることで, 接触子に加わる垂直抗力やせん断抵抗力を計測することができる. 計測システムの下に開発した滑り感覚ディスプレイを設置し, フィルムなしで回転体と接触子が直接接触した場合, PE フィルムを介して接触した場合, 天然ゴムシートを介して接触した場合について実験を行った. 回転速度は, 回転体の周速度が 50 mm/s の場合と 150 mm/s の場合の 2 種類とした. いずれの場合も潤滑油を使用し, フィルムは回転体の上部に弛みなく接するように設置され, 接触子がフィルムの上面に接触した位置から下向きに 3 mm 押し込んだ状態で実験を実施した. なお, 回転体に対し鉛直上向きを z 方向, 回転軸に垂直な方向を y 方向とした.

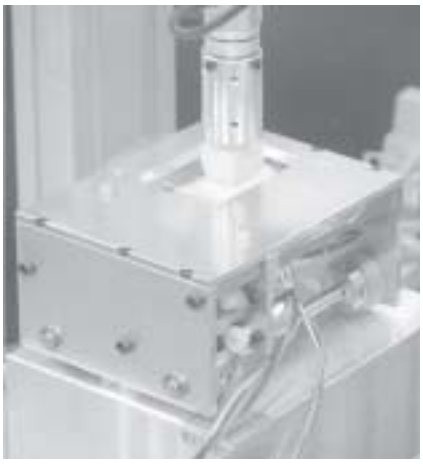


図 4. 抵抗力測定実験の様子

図 5 に, 垂直抗力 F_z の計測結果を示す. 図 5(a) は回転体周速度が 50 mm/s の場合, 図 5(b) は回転体の周速度が 150 mm/s の場合である. いずれも横軸は時間, 縦軸は力を表している. 時刻 0 から接触子の押し込みを開始し, 押し込み量が 3 mm になったら接触子を停止させ, その後回転体の回転を開始させ, 回転を保ったまま接触子を引き上げて実験を終了している. 回転体の回転前と回転後のいずれにおいても, 直接接触させた場合, 天然ゴムシートを介して接触させた場合, PE フィルムを介して接触させた場合の順で僅かに垂直抗力が大きくなっているが, その差は小さく, 回転中の垂直抗力はほぼ 150gf であった. 回転速度が変化すると, 回転に伴う垂直抗力の変化の周期が変わっているが, バラツキの度合いにはほとんど差が無かった.

図 6 に, せん断抵抗力 F_y の計測結果を示す. 実験条件や実験方法, グラフの見方は図 5 と同様である. せん断抵抗力は, 回転体の回転前はその値が小さかったが, 回転を始めると, 接触子を直接接触させた場合及び天然ゴムシートを介して接触させた場合においてその値が大き

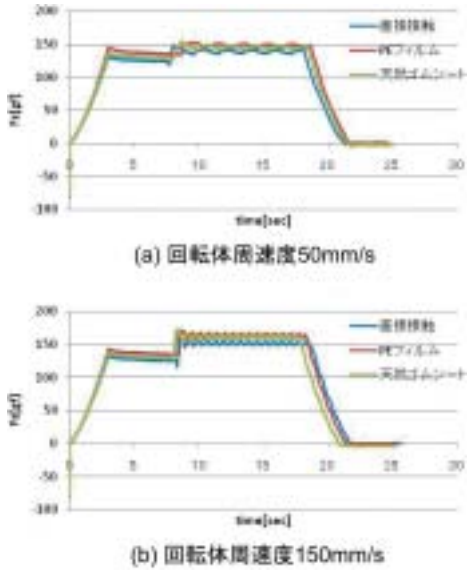


図 5. 測定結果 (垂直抗力 F_z).

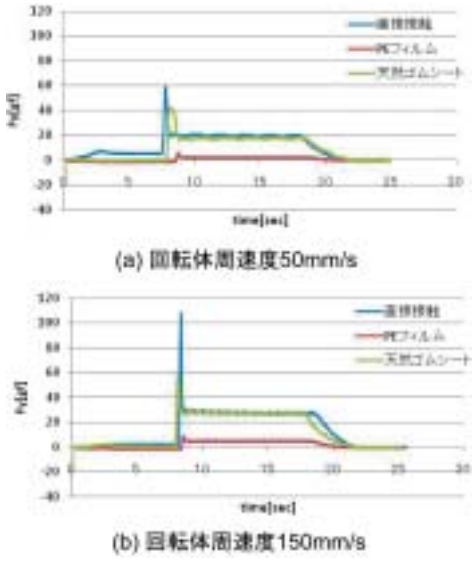


図 6. 測定結果 (せん断抵抗力 F_y).

く変化した. これに対し, PE フィルムを介して接触させた場合は, 回転開始後もその変化は小さかった. これは, フィルムの伸縮性の違いに起因する. PE フィルムは伸縮性が小さいので, せん断抵抗力が生じてもフィルムの張力がそれを打ち消してしまい, 接触子まで伝わらなかった. これに対し, 天然ゴムシートは柔らかく伸縮性が高いので, フィルムの張力の影響は小さく, 接触子を直接接触させた場合とほぼ同様の抵抗力が計測された. また, 回転体の周速度が 50 mm/s の場合の抵抗力は約 20 gf, 周速度が 150 mm/s の場合は約 30 gf となっており, 回転速度の増加に伴いせん断抵抗力も増加する傾向が見られた.

以上の結果から, フィルムと回転体を用い, フィルムを介して回転体に触れることで, 直接回転体に触れた場合と同様の抵抗力を提示できることが確認できた. 回転に伴い垂直抗力やせん断抵抗力が細かく変化していることが重要である. また, 伸縮性のあるフィルムを用いることで, 回転速度に対応したせん断抵抗力が提示可能である.

5. 触感評価実験

開発した滑り感覚ディスプレイを用いた場合の触感評価実験を行った. また, 比較のために, 回転体を同じ材質のウレタン樹脂プレートをなぞった場合についても同様の実験を行った. 図 7 に触感評価実験の様子を示す. 図 7(a) はウレタン樹脂プレートなぞり実験の様子を, 図 7(b) は滑り感覚ディスプレイ評価実験の様子を示す.

ウレタン樹脂プレートなぞり実験では, 厚さ 15 mm のウレタン樹脂プレートを作製し, その表面に潤滑油を十分塗布し, その上を指で直接なぞった場合と, 厚さ 0.1 mm の天然ゴム製手袋をはめてなぞった場合について実験を行った. 後に実施する滑り感覚ディスプレイ評価実験と条件をそろえるため, 被験者にはイヤホンからホワイトノイズを聞かせ, 聴覚情報は遮断した. ウレタン樹脂プレートの上を何度か指でゆっくりなぞった後で, 表 1 に示す 10 組の形容詞対について 7 段階で評価させた. 被験者数は 6 名で, 20 代男性 4 名, 30 代男性 1 名, 40 代男性 1 名に対し実施した.

図 7. 触感評価実験の様子.

表 1. 触感評価実験評価指標

すべすべ ⇔ ざらざら	しっとりした ⇔ 乾いた
凹凸 ⇔ 平ら	ぬるぬる ⇔ さらさら
きめの粗い ⇔ きめの細かい	粘る ⇔ 滑る
滑らか ⇔ 引っかかる	硬い ⇔ 柔らかい
抵抗感のある ⇔ 抵抗感のない	弾力あり ⇔ 弾力なし

図 8 に, ウレタン樹脂プレート触感評価実験の結果を示す. 10 組の形容詞対の中から, 差が見られる 5 組について各被験者の評価を平均して示した. 図中の菱形は直接指を接触させた場合, 四角印は手袋を着用して接触した場合を示す.「滑らか—引っかかる」,「抵抗感のある—抵抗感のない」,「ぬるぬる—さらさら」の項目で差が見られた. 潤滑油の粘度が低かったので, 直接触れても濡れている感じやさらさら感は感じるが, 粘性は感じなかった. 逆に, 直接接触で少し押し付け力を大きくすると, 抵抗感や引っかかり感が感じられた. 一方手袋を着用することで, 引っかかり感の減少, 抵抗感の減少, ぬるぬる感を感じるようになった.

滑り感覚ディスプレイ触感評価実験では, 開発した滑り感覚ディスプレイを用いて, 指は回転体の回転軸と平行とし, 天然ゴムシートを介して回転体に指を押し付けながら台車を左右に移動させた. このディスプレイはモータの動作音がするため, 被験者にはイヤホンからホワイトノイズを聞かせ, 聴覚情報は遮断した. 台車の慣性力を感じぬように台車はゆっくりとできるだけ一定速度で移動させ, 方向を切り替える際には一端停止させ, 何度か左右に移動させた. 回転体の回転速度は, 停止させた場合と, 台車の移動速度と同じせん断速度を提示できるよう回転させた場合の 2 種類とした.

図 9 に, 滑り感覚ディスプレイ触感評価実験の結果を示す. 形容詞対は 5 組で, 図中の三角印が回転体停止の場合, 菱形が回転させた場合の評価の平均を示す. 回転体が停止している場合については, 指を動かしている運動感覚は得られるものの, 指先でなぞっている感覚が得られず, 皮膚感覚に関する「すべすべ—ざらざら」や「ぬるぬる—さらさら」において, どちらでもないという

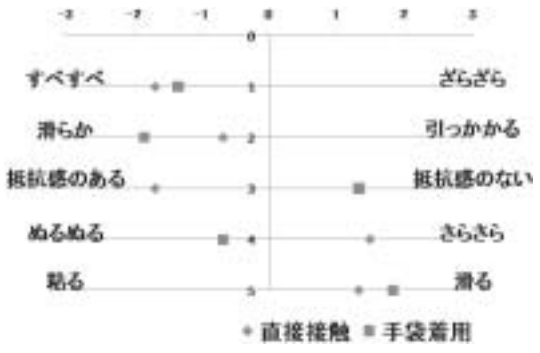


図 8. ウレタン樹脂プレート触感評価結果.

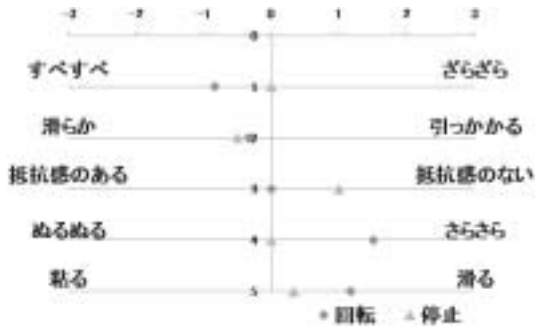


図 9. 滑り感覚ディスプレイ触感評価結果.

回答が多く, 滑り感覚は得られなかった. これに対し, 回転体を回転させることで, すべすべ感やさらさら感, 滑る感覚などの評価が高くなった. この結果から, 細かく変化する抵抗力を提示することが, 滑り感覚の提示にとって重要であると言える.

6. おわりに

本研究では, 触知覚運動の一つである滑り感覚の提示を目的とし, 特に滑りやすい物体に直接指で触れて滑らせている感覚を提示するために, フィルムと回転体を用いた滑り感覚ディスプレイを提案した.

受動的に動かすことのできる台車に回転体として円筒ローラを装着し, 台車の移動速度に応じて回転速度を制御し, フィルムを介して回転体に触れる触覚ディスプレイを開発した. 回転体の回転により指先に加えられる抵抗力について, 計測システムを用いて実験的に検証した. 伸縮性のあるフィルムを介して回転体に接触することで, 直接接触した場合と類似した抵抗力が提示可能であり, 回転体の回転速度により提示できる抵抗力を変化させることができることを確認した.

開発した触覚ディスプレイを用いて触感評価実験を行った. 伸縮性のあるフィルムを介して回転体に触れ, 台車の移動速度に応じてローラを回転させ抵抗力を提示することで, 潤滑剤を塗布したウレタン樹脂プレートを手袋をしてなぞった場合に似た滑り感覚を提示できることを確認した.

参考文献

1) 石井克典, 増田良介: 圧力・すべり提示機能をもつロボットハンド操作デバイスの開発, 日本ロボット学会ロボティクス・メカトロニクス講演会'01, 1A1-C5 (2001).
2) 佐伯航太, 黒柳和夫, 田中真二, 高橋秀智: なぞり感を提示するホイール型触覚ディスプレイの感覚マップを用いた基本特性評価, 日本バーチャルリアリティ学会第 13 回大会論文集, (2008) pp. 142–145.
3) 横田秀彰, 山本晃生, 山本弘明, 樋口俊郎: 静電触感

ディスプレイにおける粗さ感と柔らかさ感の統合提示機構の開発, 日本バーチャルリアリティ学会第 11 回大会論文集, (2006) pp. 181–184.
4) 佐野明人, 西恒介, 宮西英樹, 藤本英雄: 触覚情報に基づく遠隔臨場感多指ハンドシステムの構築, 計測自動制御学会論文集, Vol. **40**, No. 2, (2004) pp. 164–171.
5) L. Winfield, J. Glassmire, J. E. Colgate, M. Peshkin: T-PaD: Tactile Pattern Display through Variable Friction, Proc. WorldHAPTICS 2007, (2007) 421–426.
6) 坂口正道, 岡本尚也, 荒田純平, 藤本英雄: 滑らない滑り感覚ディスプレイの開発に関する研究, 日本バーチャルリアリティ学会第 13 回大会論文集, (2008) pp. 475–476.
7) 岡本尚也, 坂口正道, 荒田純平, 藤本英雄: 回転体とフィルムを用いた滑り感覚ディスプレイの開発に関する研究, 計測自動制御学会第 9 回システムインテグレーション部門講演会 (SI2008), (2008) pp. 963–964.

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

Layer-structured detector module is developed for passive microwave imaging in the millimeter-wave band. Microstrip-to-waveguide transition is connected to the planar detector circuit, which produces a waveguide-input detector-module. The detector circuit is composed of a zero-bias Shottky Barrier diode with low-pass filters and a matching circuit. Performance of the fabricated detector module is evaluated by experiments in the millimeter-wave band.

1. は じ め に

近年, ミリ波と呼ばれる数十 GHz 以上の高い周波数帯が注目されている. ミリ波は波長が短いので, 小さいアンテナでも高感度かつ高分解能な受信系が期待できる. また, ITS (Intelligent Transport Systems: 高度交通システム) のサービスが広く一般に浸透し始め, 自動車の安全性能にも注目が集まるとともに車載用ミリ波レーダが商品化され, 高級車だけでなく大衆車にも徐々に普及し始めている. 現行のミリ波レーダでは, ターゲットを点の情報としてのみ認識しているにすぎないが, 周囲の障害物や環境を形状として認識することが可能になれば, 自動車の安全性向上はもちろん, 自動車自身が状況を的確に判断して自律的に運転する, 自動運転も現実味を帯びてくる. それを実現させる方法として, ミリ波を使ったイメージング (画像化) 技術が注目されている. カメラによる画像センシングでは, 高分解能が期待できるが, 夜間や霧発生時において, ターゲットの検出は極めて困難である. しかし, ミリ波の電波によるイメージングでは, 雨や霧を透過するミリ波の性質を利用し, 気象条件に依らないターゲット形状の把握が可能となる.

ミリ波イメージングの技術は, 車載用レーダ以外にも電波の雨や霧, 衣服, 炎などを透過する性質を利用して様々な応用が期待されている. 空港におけるセキュリティチェックでは, 衣服やカバンの中に隠された拳銃や爆発物等の検知などに応用可能であると考えられている. あるいは, 飛行機の着陸時に滑走路が霧等で不明瞭な場合, 滑走路上に障害物等がなく安全に着陸出来る状態であるかの確認が可能となる. そのほかにも, 火災現場における内部状況把握, 噴煙で覆われた火山の観測, トンネル事故における内部状況把握など, 様々な分野での応用が考えられている[1].

電波を使ったイメージングには, センサから電波を照射しその反射波を受信する「アクティブ方式」と, 電波を照射するのではなく, ターゲットからのみの電波を受信する「パッシブ方式」の 2 種類があり, 以下の特徴を有する.

■アクティブ方式
- 受信電力が大きい
- ターゲットまでの距離, 相対速度, 方位が検出可能
- ターゲットのエッジの認識が困難

■パッシブ方式
- ターゲット形状の正確な認識が可能
- 受信電力が微弱

アクティブ方式では, ターゲットに電波を照射することで十分な散乱電力を得られる. しかし, 照射した電波がターゲットの形状により, 反射の法則を満足するターゲット上の点方向からの反射波のみが支配的となり, 正確な形状をイメージングすることができない. 一方, パッシブ方式は, 物体自身の熱輻射, 及び周囲の環境からの電波がターゲットにより散乱されたものを受信する方式である. ターゲットの熱輻射はあらゆる方向に放射されており, 周囲からの電波もあらゆる方向から到来し散乱される. したがって, パッシブ方式では, ターゲットの形状を正確にイメージングすることが可能である. しかし, パッシブ方式における受信波は, アクティブ方式に比べ

2009 年 2 月 2 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)

非常に微弱であるため, 検出系には高感度な特性が要求されるという課題がある.

これまでに欧米などで軍需用や調査用として, 電波イメージングに関する研究がされてきたが, 受信機を機械的に走査して像を取る大掛かりなシステムであったり, 受信素子の二次元配列による研究例でも, サイズやコストが大規模となってしまうなどの課題があった[2)~4)]. 本報告では, ミリ波パッシブイメージング (Millimeter Wave Passive Imaging) に要求される性能を満足し, 尚且つ小型で製作が容易という特長をもったイメージングモジュールを提案する. そして, 提案のモジュールの主要構成部品である検波器モジュールを開発した結果を報告する.

2. 提案のイメージングモジュール

パッシブイメージングは受信信号が微弱なため, イメージングモジュールには高感度な特性が求められる. 本研究では, 高周波モジュール全体として高感度特性を有し, さらに小型で製作の容易な構成を提案する. 提案のイメージングモジュールの全体構成を図 1 に示す. 提案のイメージングモジュールは, レンズアンテナと検波器モジュールで構成されている. レンズアンテナは, 一次放射器であるホーンアンテナと電波レンズからなる. 検波器モジュールは, 導管波マイクロストリップ線路 (WG-MS) 変換器と検波回路からなる. ホーンアンテナと検波器モジュールは, 電波レンズの焦点付近に配列されている. このモジュールでは, 物体からの放射電力を電波レンズで収束し, ホーンアンテナで受信する. そして受信電力を WG-MS 変換器を介して検波回路に伝送し, 直流電圧を得る構成になっている.

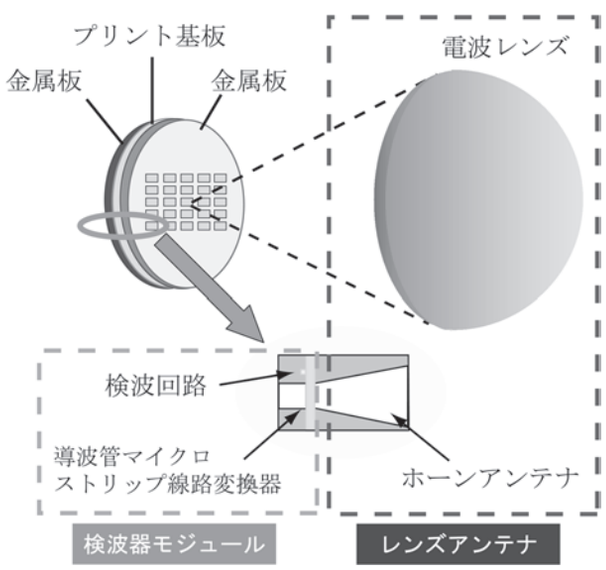


図 1. パッシブイメージングモジュール

提案のモジュールは, プリント基板を二枚の金属板で挟む層構造となっているため, 小型かつ製作が容易という特長がある. その構造を図 2 に示す. 一層目は, 金属板に角錐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, 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. WG-MS 変換器は, 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, WG-MS 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 程度となり, 小型なモジュールとなっている.

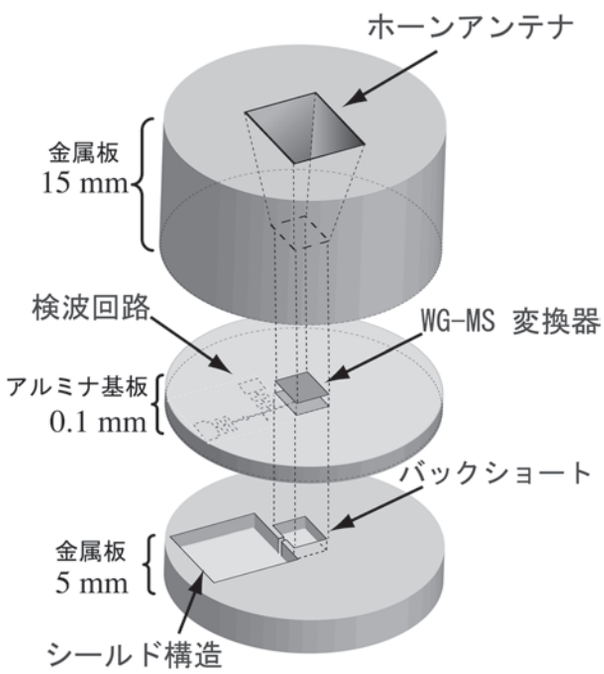


図 2. 層構造パッシブイメージング用検波器モジュール

3. 検波器モジュール

図 3 に本論文で設計した検波回路のブロック図を, 図 4 に試作した検波回路の写真を示す. 検波回路は厚さ 0.1 mm のアルミナ基板 (ε_r =10) を使用し, ダイオード, 整合回路, LPF, DC 出力ポートから構成されている. なお, ダイオードにはゼロバイアスショットキーダイオードを使用したので, バイアス回路は設けていない. 検波回路では, 入力信号をダイオードで整流し, LPF で高周波成分を除去することで直流電圧を検出している. ダイオードは, RF 信号線の開放端とショートインピーダンスの LPF の間に置かれている. そのダイオードに効率良く電

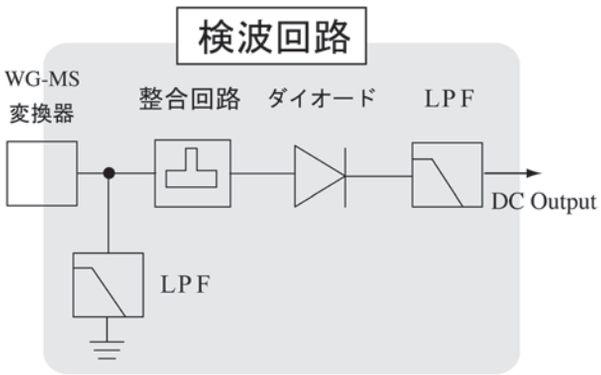


図 3. 検波回路の構成

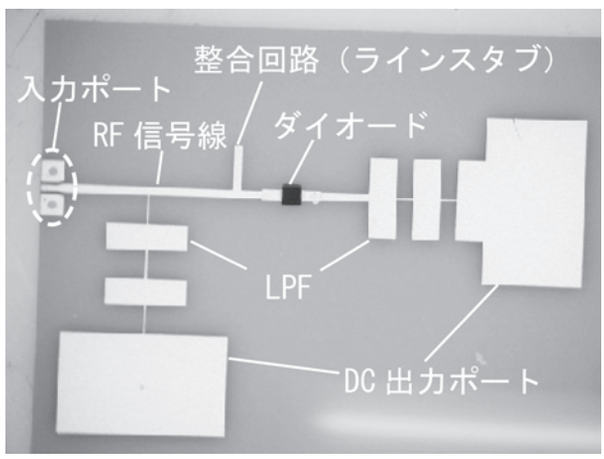


図 4. 試作した検波回路

力を伝送するために, ダイオードの入力側に整合回路を設けている. また, ダイオードの入力側にある LPF はオープンインピーダンスとなっており, DC 出力ポートを接続することによる RF 信号線への影響を抑圧している.

次に, 検波器モジュールについて述べる. 検波器モジュールは, 検波回路と導波管マイクロストリップ線路変換器を接続したものである. その構成を図 5 に示す. 金属台

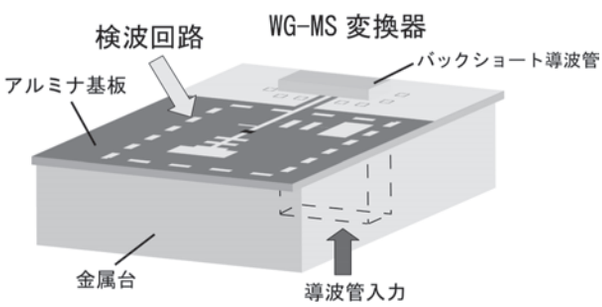


図 5. 検波器モジュールの構成

の背面に導波管系の入力端がある. イメージングモジュールでは, この入力端はホーンアンテナと接続されている. WG-MS 変換器と検波回路の間は, マイクロストリップ線路にて接続されている. 試作した検波器モジュールの写真を図 6 に示す. 検波回路の反射が最小となる周波数と WG-MS 変換器の反射が最小となる周波数を, 設計周波数である 73 GHz に合わせて設計した.

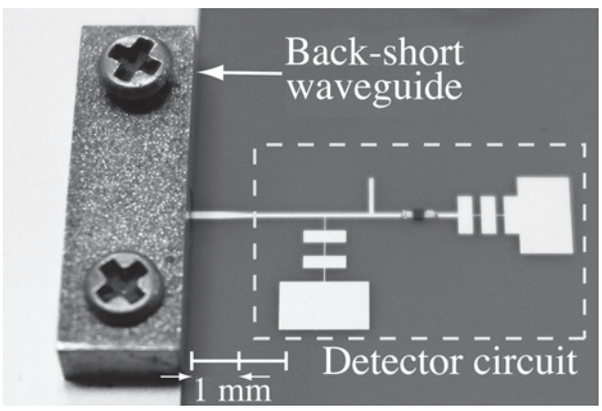


図 6. 試作した検波器モジュール

4. 検波器モジュールの感度測定

まず, 検波器モジュールへの入力源として発振器を用いた時の感度の測定結果について述べる. ベクトルネットワークアナライザを発振器として用い, 可変減衰器とパワーメータで入力電力を制御した. 図 7 に検波器モジュールの反射特性と入力電力−30 dBm 時の感度の周波数特性を示す. 感度の最大値は 73 GHz のときに 8100 V/W が得られた. 感度 1000 V/W 以上となる帯域は 67 GHz から 78 GHz の 11 GHz 幅が得られ, 反射量が−5 dB 以下となる帯域は 70.1 GHz から 84.5 GHz の 14.4 GHz 幅が得られた.

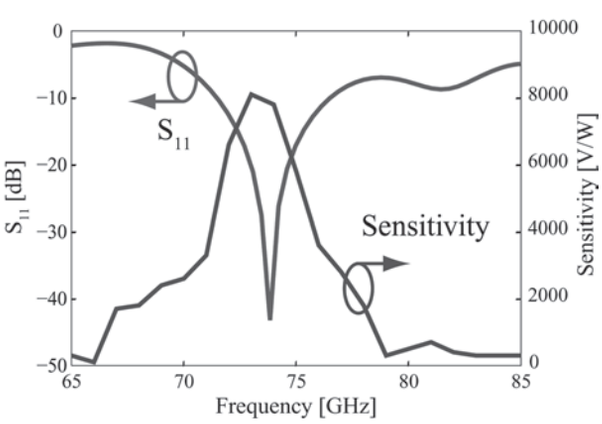


図 7. 試作した検波器モジュールの感度特性
(入力電力−30 dBm)

次に, 各検波器モジュールの入力電力特性を図 8 に示す. 測定周波数は, 感度が最大となる周波数 73 GHz である. 図 8 から, −30 dBm 付近から飽和しているのが確認できる. 飽和する感度は約 8000 V/W 程度と高感

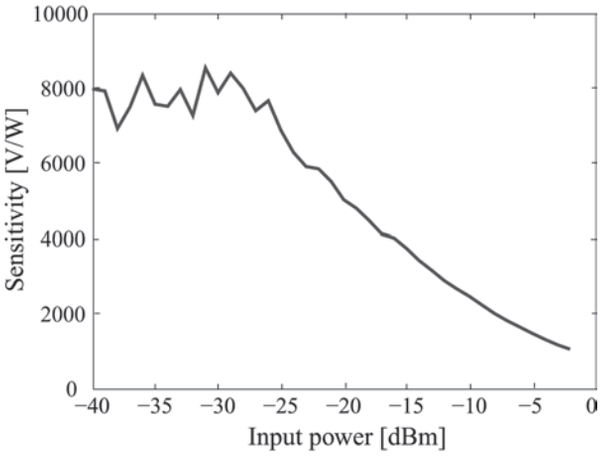


図 8. 試作した検波器モジュールの入力電力対検波特性

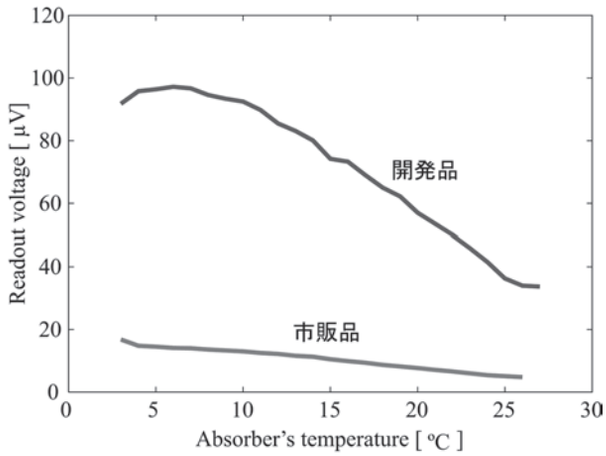


図 9. 電波吸収体の温度と出力電圧

度が得られており, 受信装置の設計周波数を検波器モジュールの感度が最大となる周波数 73 GHz に合わせられれば, 高コントラストが期待できる.

5. 検波器モジュールの受信実験

次に, 検波器モジュールを受信装置に組み込み, 物体の放射を受信した時の出力電圧について評価した. 受信方式には, 構成が比較的簡単で, 出力が受信機の雑音の影響を受けない不均衡ディッケ式[5]を用いた. アンテナポートと参照源ポートをディッケスイッチで切り替えることにより, アンテナポートと参照源ポートの出力の差が全体の出力として得られることになる. アンテナポートにはホーンアンテナを用い, その開口面を電波吸収体で覆った. 電波吸収体の温度は, 温度計を用いてモニタしながら実験を行った. 参照源ポートにはノイズソースを用い, その温度を 25 度に保った. ディッケスイッチを通過した信号は, 利得 50 dB の低雑音増幅器で増幅される.

開発した検波器モジュールと市販品で同じ実験をした結果を図 9 に示す. 市販品の感度の仕様は 500 V/W である. 図に示す結果から, 開発した検波器モジュールの方が, 出力値が高く, なおかつ温度変化に対する出力電圧の変化が大きいことがわかる. 電波吸収体の温度が 25 度の時に, 開発品 36.3 μV, 市販品 5.1 μV となっており約 7 倍の出力電圧が得られている. また, 5 度と 25 度の出力電圧の差は, 開発品 60.1 μV, 市販品 9.4 μV で約 6.4 倍になっている. このことから, 試作した検波器モジュールを使ってパッシブイメージングをすれば, 高コントラストが得られることが期待できる.

6. ま と め

本研究では, 小型かつ製作容易なミリ波パッシブイメージングモジュールを提案し, その実現に向けて, コンポーネントである検波器モジュールを設計・評価し, 高い感度特性を有することを確認した. 今後の課題としては, 既に開発したレンズアンテナと検波器モジュールを接続し, 撮像実験によってイメージングモジュール全体としての性能を評価することが挙げられる.

参 考 文 献

1) 水野皓司, 信学誌, **vol. 79**, No. 2, (1996) pp. 176–181.
2) W. J. Wilson, R. J. Howard, IEEE Trans. Microw. Theory Tech. **vol. 34**, no. 10, (1986) pp. 1026–1035.
3) G. M. Rebeiz, D. P. Kasilingam, IEEE Trans. Microw. Theory Tech. **vol. 38**, no. 9, (1990) pp. 1473–1482.
4) P. F. Goldsmith, C. T. Hsieh, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., **vol. 41**, no. 10, (1993) pp. 1664–1675.
5) F. T. Ulaby, R. K. Moore, A. K. Fung, MICROWAVE REMOTE SENSING, **vol. 1**, 1981.

アクティブ運動量交換型衝撃吸収ダンパを用いた衝撃振動制御実験

原　　進*

Experiment of Shock Vibration Control Using Active Momentum Exchange Impact Damper

Susumu HARA

The previous study of the author's group proposed a novel of shock vibration control using the active momentum exchange impact damper (AMEID). By using this method, the shock vibration of the vibratory system is greatly reduced by transferring a part of its momentum to the damper mass. This feature is effective for suppressing the first large peak value of the acceleration response due to a shock load. However, the validity of AMEID for actual implementations has not been investigated yet. In this paper, the active control of shock vibration using AMEID in actual conditions is evaluated by simulation and experiment. A one-degree-of-freedom vibratory system is used as the controlled object. The controller is designed by using the LQR optimal control theory. Reductions of acceleration response and transmitted force to the base are investigated by the simulations. Experiments are carried out to verify the simulation results.

1. INTRODUCTION

Shock vibration has become a common problem in industrial and environmental areas. The large vibration response and transmitted force in forging machines are the examples of shock vibration problems found in industry[1]. These problems decrease machining accuracy and cause vibration pollution to surroundings. Another example of shock vibration problem is floor vibration in multistory buildings due to shock excitation by human activities such as dancing, jumping, etc[2]. This excitation force induces floor vibration and noise to the ceiling of lower rooms. Recently, research on shock and impact problems for mechanical structures, such as conveyance devices and robots, has been increased significantly. For example, Bergés and Bowling discussed the energy based approach to analyze the impact problem in multi-legged robot locomotion[3]. Impacts on a suspension seat have been studied by Wu and Griffin[4].

Several researchers used the tuned mass damper (TMD) method to control shock vibration[5][6]. However, this method can not reduce the maximum peak of the acceleration response.

Some recent studies have discussed shock vibration control induced by collision of two objects. Wang *et al.* utilized the LQI and H_∞ control techniques to control the deformation ratio between two collision objects[7]. To cover the nonlinearity ranges when deformation changes from the elastic range to the plastic range, Wang *et al.* have formulated a linear parameter varying system and applied a gain scheduled (GS) control[8]. Kawashima has proposed a semi-active shock control system in the case that the collision-receiving object has perfect plasticity and the colliding object has perfect elasticity[9]. However, the first large acceleration response can not be decreased by these methods because the shock vibration is reduced by modifying the damping of the system using an actuator.

The passive momentum exchange impact damper

2009年1月14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)

(PMEID) has been proposed to suppress shock vibration induced by the external excitation force. Different from the previous mentioned methods, in the PMEID, shock vibration of the controlled object is reduced by transferring a part of its momentum to the damper mass. Therefore, the first large acceleration response can be decreased significantly. The application of PMEID to floor shock vibration problems has been proposed[10]. Even though this method effectively reduces both the acceleration response and the transmitted force to the slab, it has one important remaining problem: that the contact parameters should be selected appropriately to obtain optimal damper performance. In actual conditions, the system's operating conditions or parameters change over time. Therefore, the optimal parameters for PMEID drift significantly and its effectiveness is sharply reduced.

Recently, the author's group has proposed an active momentum exchange impact damper (AMEID) for floor shock vibration problem[11]. The simulation results have shown that AMEID has had better performance in comparison with PMEID in reducing the maximum acceleration response of the floor and the transmitted force to the slab. Furthermore, the performance of AMEID does not depend on the system's operating conditions and the contact properties. In addition, AMEID enables us to reduce the size of impact damper mass in comparison with the conventional PMEID. However, the effectiveness of such a control technique for actual implementations has not been addressed yet. Different from our previous paper[11], which utilizes the continuous time controller design for AMEID, this paper utilizes digital controller design. It is very important that the validity of the digital AMEID control is investigated for digital computer based implementations because active shock vibration control is carried out during a very short period. In this paper, the effectiveness in the actual conditions of AMEID is evaluated by simulation. Furthermore, experiments corresponding to the simulation are carried out. By comparing the simulation and the experiment results, it is verified that AMEID is more effective in reducing shock vibration than the previous passive one.

2. DYNAMICAL MODEL

For the experimental study in the following section, a mass supported by a flexible plate is taken as the primary system. The mass is excited by a shock force generated by collisions with a steel ball. The schematic diagram of shock vibration control using AMEID is shown in Fig. 1. It is assumed

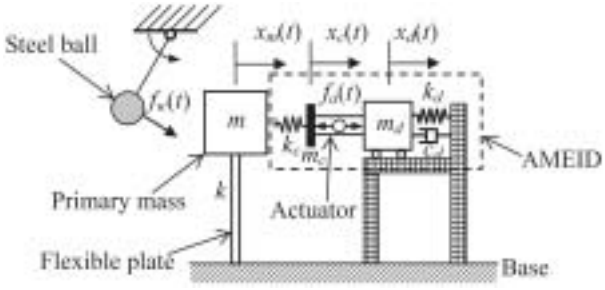


Fig. 1. Dynamic model of AMEID.

that the shock force $f_w(t)$ is given by a half sine function with amplitude F_w and frequency ω_w. The actuator is a voice coil motor installed between the damper mass m_d and the contact spring k_c. It is assumed that the damper mass is supported by a soft spring k_d and a dashpot c_d. The dashpot has a low damping coefficient for forward motion and a high damping coefficient for return motion. When a shock load is applied to the primary mass m, the actuator simultaneously produces an active force $f_a(t) = k_f i_a(t)$, where k_f and $i_a(t)$ are the force constant and the electric current, respectively. This active force pushes the contact spring k_c and the damper mass m_d. As a consequence, the contact spring force increases and compensates the shock load in the primary mass. During the contact period, the contact spring releases its potential energy by transferring a part of its momentum to the damper mass m_d. The governing equations are obtained as follows:

$$m\ddot{x}_m(t)+f_{kc}+kx_m(t)-f_w(t) = 0 \qquad (1)$$

$$m_c\ddot{x}_c(t)-f_{kc}+f_a(t) = 0 \qquad (2)$$

$$m_d\ddot{x}_d(t)+c_d\dot{x}_d(t)+k_dx_d(t)-f_a(t) = 0. \qquad (3)$$

Contact condition between the primary mass and the actuator is modeled using a linear spring. Thus, the contact force can be expressed as:

$$f_{kc} = \begin{cases} k_c[x_m(t)-x_c(t)], & if\ x_m(t) \geq x_c(t) \\ 0, & if\ x_m(t) < x_c(t). \end{cases} \qquad (4)$$

The dashpot c_d has a low damping coefficient c_{dl} for forward and high damping coefficient c_{dh} for return motion as given by

$$c_d = \begin{cases} c_{dl}, & if\ \dot{x}_d(t) \geq 0 \\ c_{dh}, & if\ \dot{x}_d(t) < 0 \end{cases}. \quad (5)$$

The transmitted force to the base is calculated from:

$$f_t(t) = kx_m(t) + c_d\dot{x}_d(t) + k_d x_d(t). \quad (6)$$

The input voltage to the actuator is given by:

$$u_p(t) = k_v[\dot{x}_d(t) - \dot{x}_c(t)] + R_a i_a(t) + L_a \dot{i}_a(t) \quad (7)$$

where k_v, R_a and L_a are the back electromotive force constant, the actuator resistance and the inductance, respectively. The state equation of the analytical model is obtained as follows:

$$\dot{\boldsymbol{x}}_p(t) = \boldsymbol{A}_p \boldsymbol{x}_p(t) + \boldsymbol{b}_b u_p(t) + \boldsymbol{d}_p f_w(t) \quad (8)$$

where
$\boldsymbol{x}_p(t) = [x_m(t)x_d(t)x_c(t)\dot{x}_m(t)\dot{x}_d(t)\dot{x}_c(t)i_a(t)]^{\mathrm{T}}$ and T is the transpose operation.

The actuator of AMEID works only while the contact spring is in contact with the primary mass. During this period, the damping coefficient c_d is assumed to be a constant c_{dl} because the damper mass only moves forward. Therefore, the LQR optimal control theory can be applied to designing the controller of the AMEID. LQR provides a convenient mean of finding feedback gains which produce a stable control system. In many control problems for mechanical structures, the LQR objective functions can be parameterized with relatively few variables so that the control parameters can be tuned easily. For designing the controller we consider the reduced order state equation as follows:

$$\dot{\boldsymbol{x}}(t) = \boldsymbol{A}\boldsymbol{x}(t) + \boldsymbol{b}u(t) + \boldsymbol{d}f_w(t) \quad (9)$$

where $\boldsymbol{x}(t) = [x_m(t)x_d(t)x_c(t)\dot{x}_m(t)\dot{x}_d(t)\dot{x}_c(t)]^{\mathrm{T}}$.

The order of equation (9) is lower than that of equation (8). Equation (9) can be obtained by neglecting the influence of the actuator inductance L_a. In designing the controller for simulations and experiments, the discrete-time model of equation (9) is utilized. However, a more precise model (8) is utilized for the response calculations in the simulations. To implement LQR digital control, the dynamic equation (9) is approximately discretized as:

$$\boldsymbol{A}_d = \exp[\boldsymbol{A}T],\ \boldsymbol{b}_d = \int_0^T \exp[\boldsymbol{A}\tau]d\tau\boldsymbol{b}, \quad (10)$$

where T is the sampling period. The discrete-time state feedback LQR optimal control is obtained by minimizing the criterion function as:

$$J_{LQRD} = \frac{1}{2}\sum_{n=0}^{\infty}[\boldsymbol{x}_d^{\mathrm{T}}(n)\boldsymbol{Q}_d\boldsymbol{x}_d(n) + r_d u_d^2(n)], \quad (11)$$

where n is the sample number, $\boldsymbol{Q}_d =$ diag[q_d 00000] is a symmetric positive-semidefinite matrix and r_d is a positive constant. q_d and r_d are the weights on the primary mass displacement and the control input respectively. Here, we take only the primary mass displacement and the control input as the object functions because the shock vibration of the primary mass and the transmitted force to the base are proportional to the displacement. The feedback control input is given by

$$u_d(n) = -(r_d + \boldsymbol{b}_d^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}_d\boldsymbol{b}_d)^{-1}\boldsymbol{b}_d^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}_d\boldsymbol{A}_d\boldsymbol{x}_d(n) = -\boldsymbol{f}_{bd}\boldsymbol{x}_d(n), \quad (12)$$

where $\boldsymbol{f}_{bd}$ is the discrete-time feedback gain vector and $\boldsymbol{P}_d$ are the positive-definite solutions of the following discrete-time algebraic Riccati equation:

$$\boldsymbol{A}_d^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}_d\boldsymbol{A}_d - \boldsymbol{P}_d - \boldsymbol{A}_d^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}_d\boldsymbol{b}_d(r_d + \boldsymbol{b}_d^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}_d\boldsymbol{b}_d)^{-1}\boldsymbol{b}_d^{\mathrm{T}}\boldsymbol{P}_d\boldsymbol{A}_d + \boldsymbol{Q}_d = \boldsymbol{0}. \quad (13)$$

3. EXPERIMENTAL SETUP

The experimental setup corresponding to Fig. 1 is shown in Fig. 2. The photo of this setup is shown in Fig. 3. The system consists of a primary mass supported by a flexible plate and the voice coil motor as the actuator. The voice coil motor is a direct drive device based on a permanent magnet

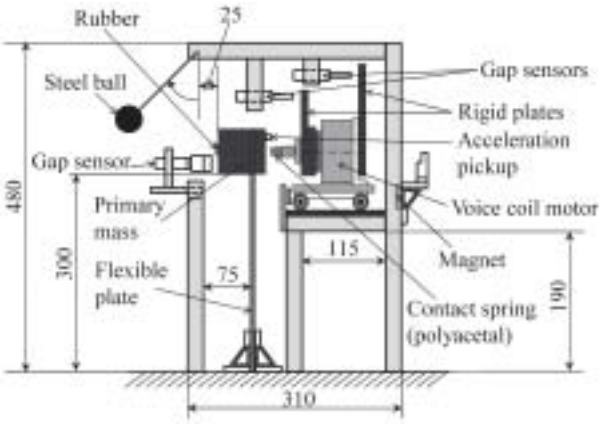


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup.

Fig. 3. Photo of the experimental setup.

field and current-carrying coil windings. This motor produces a force which is directly proportional to the applied current. In the field of shock vibration control, the main advantage of a voice coil motor is that only the light coil moves, whereas the heavy stator is fixed. The maximum thrust force and stroke of the actuator are 52 N and 5.0 mm, respectively. The stator of the actuator is fixed on an impact damper mass. Therefore, the stator mass is added to the damper mass. The damper mass can move freely in the horizontal direction. The displacement of the primary mass, the actuator coil and the damper mass are detected by the gap sensors. The velocity of the primary mass, the actuator coil and the damper mass are numerically calculated by differentiating the displacements. The acceleration of the primary mass is measured by an acceleration pickup. The shock force is generated by collision of the primary mass with a steel ball. The contact condition between the primary mass and the steel ball is given by a linear spring model. The contact stiffness of the rubber between the primary mass and the steel ball, and the mass of the steel ball are 4.5×10^{3} N/m and 58.8×10^{-2} kg, respectively. The excitation period and the excitation amplitude are 3.5×10^{-2} s and 25 N, respectively.

In the experiment, the signals from the gap sensors and the acceleration pickup are fed to the DSP through analog/digital (A/D) converter, the control input voltage is then calculated. The control input voltage is fed to the power amplifier through the digital/analog (D/A) converter and the amplifier drives the voice coil motor. For the experimental study, as shown in Fig. 3, the impact damper spring k_d and the dashpot c_d are not utilized. This is because the support condition for the impact damper, using a soft spring and one-directional damping, is very difficult to realize in our experimental setup. Therefore, in the simulation, the transmitted force, as given in equation (6), can be written by: $f_t(t) = kx_m(t)$. Even though the transmitted force components: $k_d x_d(t)$ and $c_d \dot{x}_d(t)$ are neglected in this simulation, this simplification has no significant effect because these values are very small in comparison with $kx_m(t)$. The experimental parameters are shown in Table 1. These experimental parameters are used as the nominal parameters. It should be noted that the nominal value for the damper mass ratio (m_d/m) is 1.06.

Table 1. Experimental parameters.

Parameter	Value	Unit
Main mass, m	4.75	kg
Actuator mass, m_c	4.41×10^{-1}	kg
Damper mass, m_d	5.05	kg
Excitation frequency, ω_e	90	rad/s
Excitation amplitude, F_e	25	N
Main spring stiffness, k	2.3×10^{3}	N/m
Damper stiffness, k_d	0.0	N/m
Damping coefficient of the damper, c_d	0.0	Ns/m
Contact stiffness, k_c	2.5×10^{8}	N/m
Actuator inductance, L_c	2.4×10^{-3}	H
Actuator resistance, R_c	3.5	Ω
Back electromotive force constant, k_v	28	Vs/m
Force constant, k_f	28	N/A

4. SIMULATION AND EXPERIMENTAL RESULTS

This section discusses the simulation and experimental studies of the AMEID. At first, the performance of the AMEID due to variation of the system's parameters is investigated by simulation. In this simulation, the numerical calculations of equation (8) are carried out in a MATLAB/Simulink computational environment by using the fourth-order Runge-Kutta method with constant time steps. The controller feedback gains are obtained by the discrete-time LQR control design procedure as explained in the previous section. The discrete-time input voltage to the actuator is calculated from equation (12). Its sampling period is 1.0 ms. Next, experiments are conducted to verify the simulation results.

4.1. The damper mass effect

$q_d = 1.0\times10^8$ and $r_d = 1.0$ are tuned as the nominal values of the LQ control weights. Figure 4 shows the acceleration ratios of the primary mass when the contact stiffness k_c and the impact damper mass ratio m_d/m are varied under the use of the nominal weights controller. It can be seen in Fig. 4

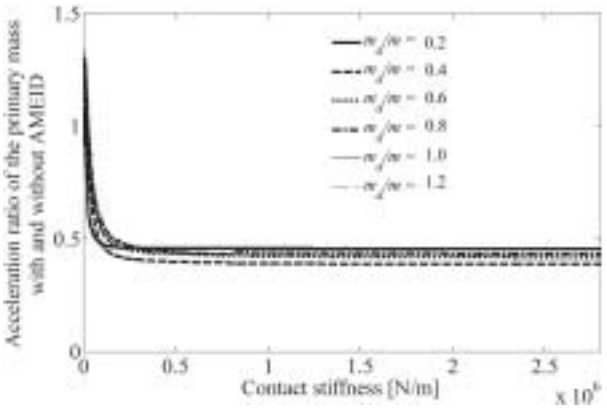


Fig. 4. Relationship between the acceleration ratio with k_c and m_d/m.

that the performance of the AMEID is not much affected by the impact damper mass. It is very important to emphasize that even though a small damper mass has the same effect as a large damper mass, a small damper mass is the most valuable result in this study. However, due to the experimental constraints, we can not reduce the size of the damper mass in the following experimental study.

4.2. Comparison with PMEID

In order to check the effectiveness of the AMEID, its performance is compared with the conventional PMEID as shown in Fig. 5. In this case, the value

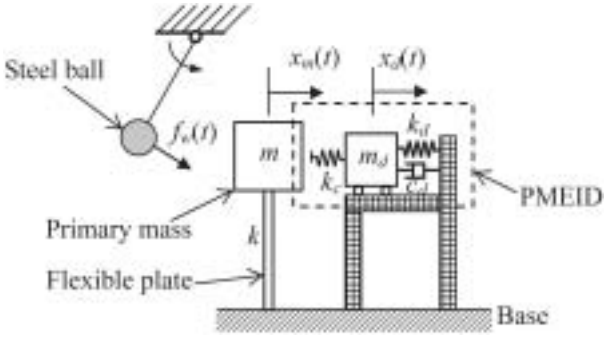


Fig. 5. Schematic diagram of the PMEID.

of contact force is mainly dependent on the impact damper mass m_d and the contact stiffness k_c. As a consequence, the amount of momentum being transferred to the damper mass is very small for small value of m_d. However, in the AMEID case (see Fig. 1), the active force from the actuator simultaneously pushes the contact spring when the shock force exists. Therefore, the reaction force from the contact spring is large and the performance is better than that of the PMEID.

Figure 6 shows the variation of acceleration ratio

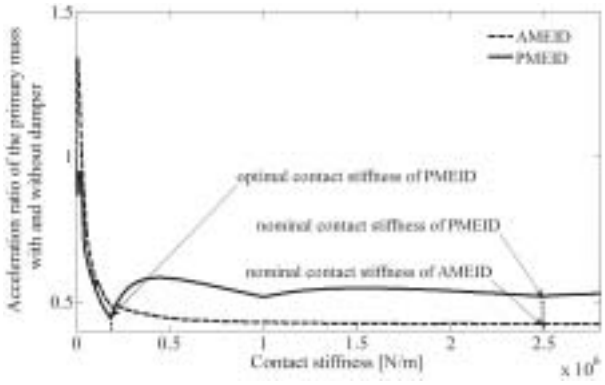


Fig. 6. Relationships between the acceleration ratio and k_c for the AMEID and the PMEIDs.

with contact stiffness k_c using the AMEID and the PMEID. It can be seen in Fig. 6 that the AMEID is better than the PMEID in the wide range of k_c. The PMEID has a very effective point at $k_c = 1.8\times10^5$ N/m theoretically. This contact stiffness is named as the optimal contact stiffness of the PMEID as given by

$$k_{copt} = m_d\omega_w^2\left[\frac{9(9-\beta^2)}{9(\mu+1)-\beta^2}\right], \qquad (14)$$

where β is frequency ratio ω/ω_w, μ is mass ratio m_d/m and $\omega = \sqrt{k/m}$ [12]. Equation (14) shows that the optimal contact stiffness is function of the mass and stiffness of the control system.

For the experimental study, the nominal k_c as shown in Table 1 is used. This is because the optimal contact stiffness k_{copt} is dependent on the system parameters as shown in equation (14). Therefore, it is difficult to realize this contact stiffness in the experiment. It should be noted for the following simulations that the nominal PMEID utilizes the same k_c as used in the experimental study. Meanwhile, the optimal PMEID utilizes k_{copt} as expressed by equation (14).

4.3. Primary mass variation

The numerical comparisons of the maximum aceleration and the maximum acceleration after the shock (residual acceleration) obtained by the AMEID and the PMEID are shown in Fig. 7. In this simulation, the primary mass is varied from the nominal value $0.5 \leq m_{var}/m_{nom} \leq 1.5$. Other parameter values for the PMEID are the same as those of the AMEID. It can be seen in Fig. 7 that the maximum acceleration and the residual acceleration obtained by the AMEID are smaller than those of the PMEID. In addition, the performance of the PMEID decreases when the primary mass is reduced from the nominal value. However, in the AMEID, the performance is not affected by variation of the primary mass.

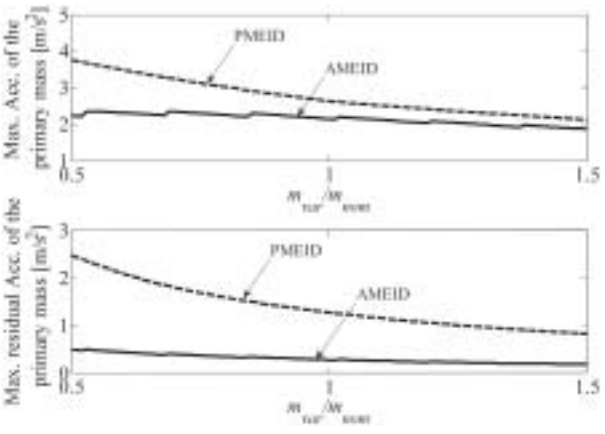


Fig. 7. Maximum acceleration and residual acceleration obtained by the AMEID and the PMEID.

Figure 8 shows the maximum transmitted force obtained by the AMEID and the PMEID when the primary mass is varied. In this simulation, the transmitted force is calculated by: $f_t(t) = kx_m(t)$, because k_d and c_d are zero. As seen in Fig. 8, the maximum transmitted force obtained by the AMEID is smaller than that obtained by the PMEID.

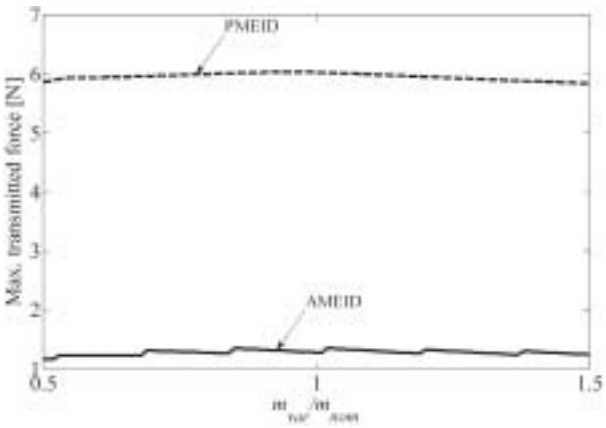


Fig. 8. Maximum transmitted force obtained by the AMEID and the PMEID.

4.4. Shock vibration control experiment

The experimental parameters are shown in Table 1. The initial height of the steel ball before collision with the primary mass is 1.5×10^{-2} m. The maximum value of the excitation force and its contact period are 25 N and 3.5×10^{-2} s, respectively. Due to the experimental constraints, the transmitted force was not measured. However, the primary mass displacement was measured by using a gap sensor. This primary mass displacement is proportional to the transmitted force to the base because k_d and c_d are zero. It is important to note that the square of primary mass displacement (or transmitted force) is proportional to the potential energy of the vibrating system.

The acceleration data obtained by the experiment contain high frequency components. Figure 9 shows an example of the Fourier transform of the acceleration obtained by the experiment without the damper. It can be seen in Fig. 9 that the first natural frequency of the primary mass is about 3.4 Hz. Another peak located at 15.5 Hz is related to the second vibration mode.

For comparison with the simulation data, the acceleration data obtained by the experiment are filtered by a fourth-order low pass filter with 7.0

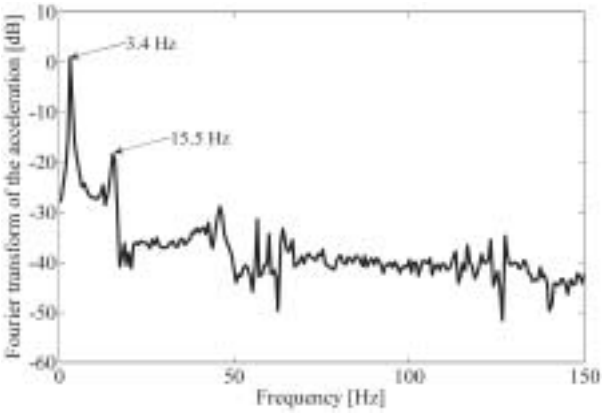


Fig. 9. Fourier transform of the primary mass acceleration.

Hz cut-off frequency. By using this filter, the signal components at frequency higher than the first natural frequency of the flexible plate are removed.

Figure 10 shows the displacement of the primary

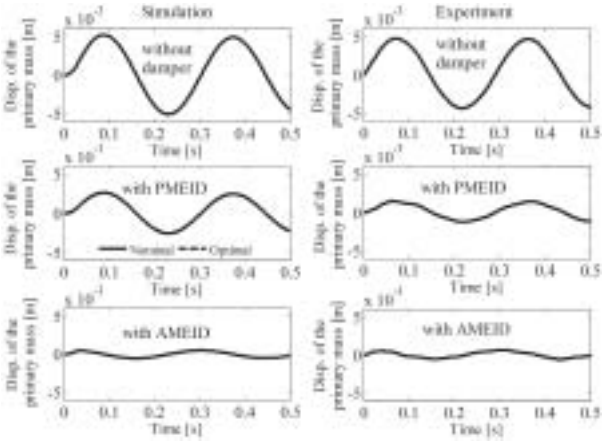


Fig. 10. Displacement of the primary mass.

mass obtained by simulation and experiment for three control cases (i) without damper (ii) with the PMEID and (iii) with the AMEID. In the experiment, the same contact stiffness is used for the PMEID and the AMEID. However, in the simulation study, both the nominal contact stiffness and the optimal contact stiffness are used for the PMEID. It can be seen in Fig. 10 that the maximum displacement responses obtained by the simulation and the experiment agree very well. The experimental results show the maximum displacement of the primary mass could be reduced by 69.2% and 88.7% by using the PMEID and the AMEID, respectively.

Figure 11 shows the acceleration responses of the primary mass obtained by simulation and experiment. In the experiment, the acceleration data are filtered by the low pass filter. Because the shock frequency is higher than the filter cut-off frequency of 7.0 Hz, this filter also removes shock vibration obtained from experimental data as shown in Fig. 11. In the experiment, the maximum residual vibrations are reduced by 70.7% and 78.7% by using the PMEID and the AMEID, respectively.

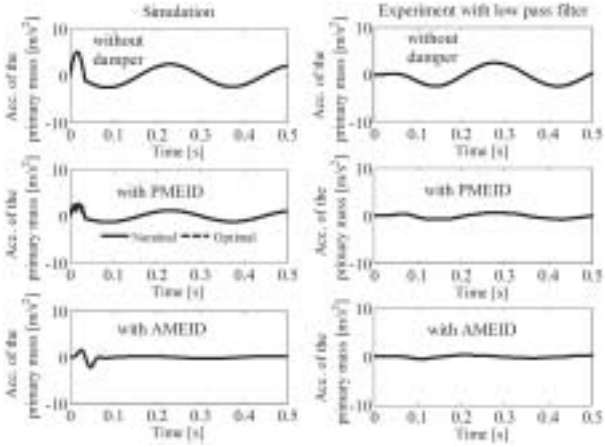


Fig. 11. Acceleration of the primary mass.

The experimental data of the acceleration obtained without and with the low pass filter are compared in Fig. 12. The original data has many

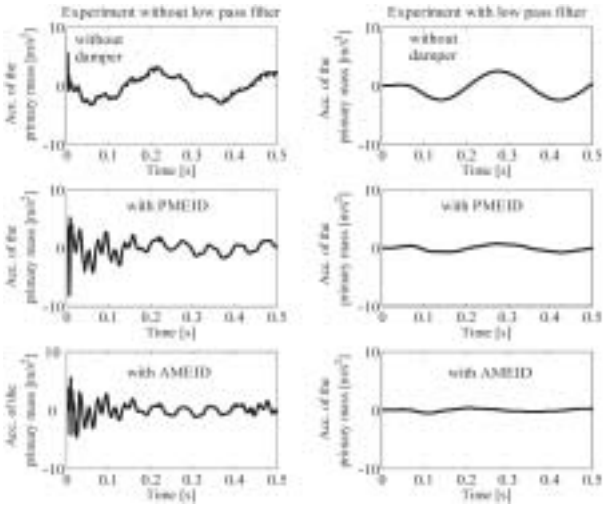


Fig. 12. Acceleration of the primary mass obtained without and with filter.

high frequency components, especially during shock period. In the cases of the PMEID and the AMEID,

the residual vibrations of the first mode are very small. Therefore, the second mode of vibration significantly effects the residual vibration of the acceleration response. In addition, the acceleration response of the experimental result, obtained without the low pass filter, has a very large peak at the initial shock. It is shown in Fig. 12 that the maximum peak obtained by the PMEID is larger than that obtained by the AMEID.

The input voltages of the actuator using the AMEID obtained by the simulation and the experiment are shown in Fig. 13. It can be shown in Fig. 13 that the maximum voltages obtained by the simulation and the experiment agree very well.

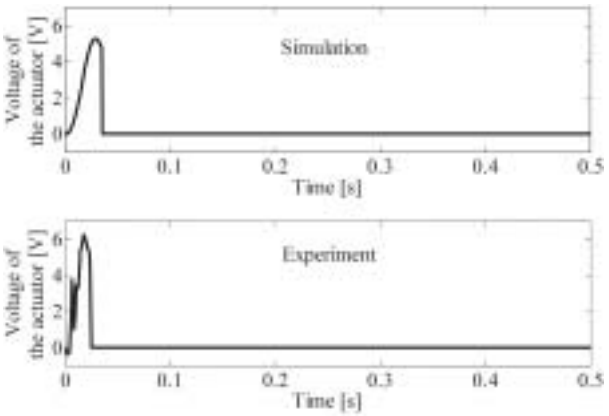


Fig. 13. Voltage of the actuator.

5. CONCLUSION

The purpose of this study is to investigate the effectiveness of the active momentum exchange impact damper (AMEID) for shock vibration control in the actual condition. At first, a control simulation of the AMEID was conducted. The discrete-time LQR optimal control theory was utilized for designing the controller of the AMEID. Simulation results showed that the AMEID is effective in reducing shock vibration. Experiments were carried out to verify the simulation results. It was shown that the experimental results agree well with the results obtained by simulation. Therefore, the effectiveness of the AMEID for actual implementations was verified in this paper.

Acknowledgments

This paper describes the results of collaborative work of the author, Dr. Lovely Son from Andalas University, Indonesia, Dr. Keisuke Yamada from Kyoto University, Japan, and Prof. Hiroshi Matsuhisa from Kyoto University. The author would like to thank for their cooperation. This work was supported by Toyota Physical and Chemical Research Institute, Japan.

REFERENCES

1) N. Tanaka and Y. Kikushima, “A study of a servodamper with preview action (an optimal design for impact vibration control),” *JSME International Journal, Series 3*, **vol. 32**, no. 2, (1989), pp. 215–222.
2) T. Ji and B. R. Ellis, “Floor vibration induced by dance type loads: theory,” *The Structural Engineer*, **vol. 72**, no. 3, (1994), pp. 37–44.
3) P. Bergés and A. Bowling, “Rebound, slip, and compliance in the modeling and analysis of discrete impacts in legged locomotion,” *Journal of Vibration and Control*, **vol. 12**, no. 12, (2006), pp. 1407–1430.
4) X. Wu and M. J. Griffin, “A semi-active control policy to reduce the occurrence and severity of end-stop impacts in a suspension seat with an electrorheological fluid damper,” *Journal of Sound and Vibration*, **vol. 203**, no. 5, (1997), pp. 781–793.
5) M. Setareh and R. D. Hanson, “Tuned mass dampers to control floor vibration from humans,” *ASCE Journal of Structural Engineering*, **vol. 118,** no. 3, (1992), pp. 741–762.
6) A. C. Webster and R. Vaicaitis, “Application of tuned mass dampers to control vibrations of composite-floor systems,” *Engineering Journal of AISC*, **vol. 29**, no. 3, (1992), pp. 116–124.
7) D. Wang, H. Nishimura, and T. Shimogo, “Active control of shock (application of LQI control and H_∞ control),” *Transactions of JSME, Series C* (in Japanese), **vol. 71**, no. 704, (2005), pp. 1223–1230.
8) D. Wang, H. Nishimura, and T. Shimogo, “Active control of shock by gain scheduling,” *Journal of Sound and Vibration*, **vol. 308**, no. 3–5, (2007), pp. 647–659.
9) T. Kawashima, “Consideration of optimal input on semi-active shock control systems (in case of collision-receiving object with plastic property),” *Journal of System Design and Dynamics*, **vol. 2**, no. 1, (2008), pp. 127–138.
10) L. Son, M. Kawachi, H. Matsuhisa, and H. Utsuno, “Reducing floor impact vibration and sound using a momentum exchange impact damper,”

Journal of System Design and Dynamics, **vol. 1**, no. 1, (2007), pp. 14–26.

11) L. Son, K. Yamada, S. Hara, H. Utsuno, and H. Matsuhisa, “Reduction of floor shock vibration by active momentum exchange impact damper,” *Journal of System Design and Dynamics*, **vol. 2**, no. 4, (2008), pp. 930–939.

12) L. Son, “Studies on shock vibration control by momentum exchange impact damper,” *Ph.D. dissertation*, Kyoto University, Japan, (2007).

液晶光バルブにおける非線形パターンダイナミクスの研究

長　屋　智　之*

Dynamics of Non-Linear Patterns in a Liquid Crystal Light Valve

Tomoyuki NAGAYA

The bifurcation from the static petal pattern to the fluctuating petal pattern in a liquid crystal light valve with optical rotational feedback is investigated experimentally. At a threshold voltage of the bifurcation, rotationally propagating patches arise on the petals. As the increase of applied voltage, the motion of the patches becomes irregular and the fluctuations of the pattern develop. By measuring the time correlation function for the major spatial wave numbers, the characteristic features of the spatiotemporal fluctuations are analyzed in detail. To understand the bifurcation scenario in an ideal system, a numerical simulation based on a phenomenological model is performed. The static and dynamical features of the petal patterns obtained in the numerical simulation are very close to the experimental observations.

1. は　じ　め　に

液晶光バルブ (Liquid Crystal Light Valve: LCLV) は, 図 1 に示すように, ネマチック液晶, 誘電多層膜ミラー, 光導電体を 2 枚の透明電極付ガラス板で挟んだ構造をしている. 光導電体 (*Write*) 側に光 $I_W(\mathbf{r},t)$ を照射すると, 光導電体内にフォトキャリアが発生するため, 電極間に電圧 V が印加されていると, 液晶の傾き角 α が V と $I_W(\mathbf{r},t)$ に応じて変化する. 直線偏光を液晶 (*Read*) 側に入射すると, 液晶層で常光と異常光が分かれて伝播し, それらが誘電ミラーで反射され, 液晶層から楕円偏光した光が出てくる. この楕円偏光の位相 $\phi(\mathbf{r},t)$ は, V と $I_W(\mathbf{r},t)$ に依存して変化する. この様に, LCLV は電圧 V と Write 光強度 $I_W(\mathbf{r},t)$ によって Read 光の位相を制御できることから, 空間位相変調器 (Spatial Light Modulator) とも呼ばれている.

Read 側の出射光を Write 側にフィードバックすると, ある条件で液晶の傾き角 α が二つの異なる角度で安定になる (双安定性). フィードバック方法, 印加電圧, 光強度, 光学配置を変化させることによって, 非常に多彩な自己組織化パターンが出現するため, 非線形動力学の興味深い実験系として研究されている[1)~8)].

光導電体内に生じるフォトキャリアは光の強度に応じて生成されるため, フィードバックの際に位相 $\phi(\mathbf{r},t)$ の情報を強度に変換する必要がある. この変換方法には (i) 干渉型と (ii) 回折型の 2 種類がある. 干渉型では, 偏光板を用いて位相－強度変換を行い, 回折型ではフィードバックに用いるレンズの結像位置を Write 側からずらし, そのずらした空間で回折を起こさせることによって位相―強度変換を行う. 多彩なパターンが出現するのは, フィードバックの方法と光学配置に多様性があるためである.

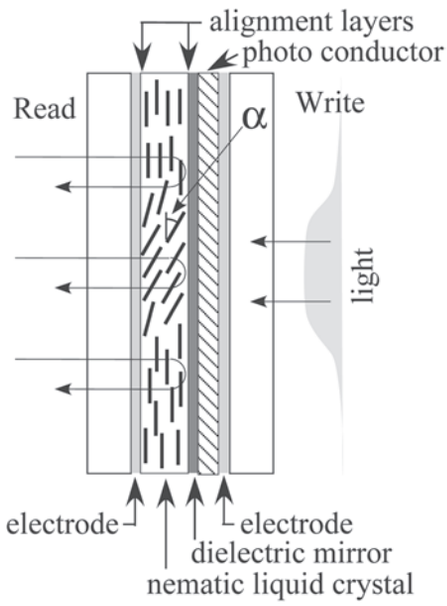


図 1. LCLV の構造.

干渉型のフィードバックに光ファイバー束やダブプリズムで回転を導入すると, 回転角 Δ が 2π と整合する場

2009 年 1 月 21 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(大分大学工学部)

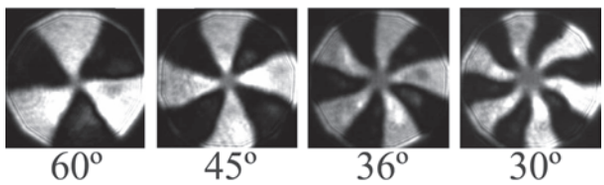


図 2. 回転角 Δ が整合の場合の静的花弁状パターン (直径 10 mm).

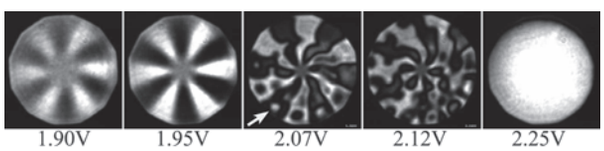


図 3. Δ＝30° での花弁状パターンの電圧変化.

合は, 傾き角 α が双安定性を示す電圧領域で π/Δ 本の静的な花弁状パターンが出現する (図 2). 静的な状態から電圧を増加させていくと, ある電圧でパターンが揺らぎ始め, 電圧の増加と共に揺らぎが増大していく. さらに電圧を増大させ, 傾き角の双安定領域を超えると, 花弁状パターンが無くなる. Δ = 30° の場合のパターンの電圧変化を図 3 に示す.

花弁状パターンは Akhmanov らが初めて観測した[1)2)]. Adachihara らは, 静的な花弁状パターンの生成メカニズムを理論とシミュレーションによって解明した[3)]. その後, Ramazza らは, 花弁状パターンの揺らぎの特徴を, 空間と時間の相関関数を用いて解析した[4)]. しかし, 時空揺らぎの特徴は十分解析されておらず, また, 静的なパターンがどの様に不安定化するかはわかっていない. そこで, 本研究では, この不安定化のシナリオを調べるために時空揺らぎの特徴を調べる実験とシミュレーションを行った.

2. 実　　験

実験で用いた光学系を図 4 に示す. ただし, 2 枚の偏光板の代わりに BS_1 として偏光ビームスプリッターを用いた. LCLV は浜松ホトニクス製液晶空間光変調器 PAL-SLM を使用した. He-Ne レーザー (ネオアークモデル 30) の光を ND フィルターで減光し (3.9%), 対物レンズとピンホールでコリメートして直径 10 mm の平行光を LCLV の Read 側に液晶の配向に対して 45 度で入射した. そして, 反射光をミラーと光ファイバー束 (個々のファイバーの直径は 10 μm) で Write 側にフィードバックした. ファンクションシンセサイザー (NF 回路設計ブロック WF-1940) を用いて 1.9 V から 2.3 V までの交流電圧 (α の双安定領域) を印加した. 周波数は 1 kHz に固定した. レンズの焦点距離 f は 25 cm である. レンズ L_2 の焦点面をファイバー束の入り口の面から距離 L (自由伝搬長) だけずらすとこの間で回折が起きるが, 花弁状パターンは純粋な干渉型のフィードバックで観測できるため, L＝0 とした. つまり, 回折効果は生じない. フィードバック光の 10% を BS_2 でサンプリングして CCD カメラで観測した. 揺らぎの平均的な特徴を捉えるために, 同じ条件で 10 回測定した. 図 3 はこの実験系でのパターンの電圧変化である.

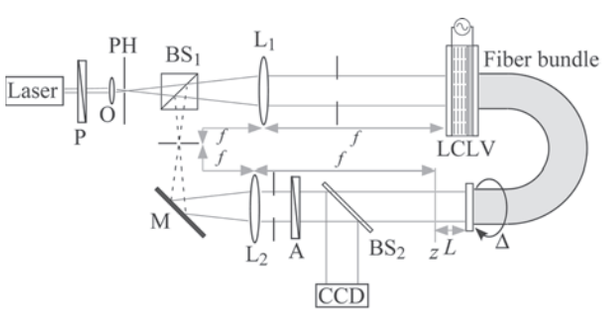


図 4. 光学系の模式図. P: 偏光子; O: 対物レンズ; PH: ピンホール; $BS_{1,2}$: ビームスプリッター; $L_{1,2}$: レンズ; M: ミラー; A: 検光子; CCD: カメラ; f: $L_{1,2}$ の焦点距離; z: L_2 の結像位置; L: 自由伝搬長; Δ : フィードバックの回転角度.

3. 時空揺らぎの画像解析

花弁状パターンは放射状であるので, CCD カメラの光の強度 $I(x, y, t)$ を極座標での強度 $I(r, \theta, t)$ に変換し, $I(r, \theta, t)$ の方位角 θ に関するフーリエ係数 $I(r, k_\theta, t)$ を計算して, r＝1.5 mm から 4.5 mm まで 0.5 mm 毎に以下の物理量を求めた.

- 時間に関して平均した方位角 θ 方向のパワースペクトル $P(r, k_\theta)$
- 方位角 θ に関して平均した時間相関関数 $C(r, t)$
- フーリエ係数 $I(r, k_\theta, t)$ の時間相関関数 $C_{k_\theta}(r, t)$

$P(r, k_\theta)$, $C(r, t)$ および $C_{k_\theta}(r, t)$ の定義は以下の通りである.

$$P(r, k_\theta) = \langle |I(r, k_\theta, t)|^2 \rangle \tag{1}$$

$$C(r, t) = \left\langle \frac{I(r, \theta, t) I(r, \theta, 0)}{I(r, \theta, 0)^2} \right\rangle \tag{2}$$

$$C_{k_\theta}(r, t) = \left\langle \frac{I^*(r, k_\theta, t) I(r, k_\theta, 0)}{|I(r, k_\theta, 0)|^2} \right\rangle \tag{3}$$

Δ ＝30° の場合, 花弁数 6 のパターンが現れる. この構造に対応する基本波数 $k_\theta = 6$ とその半分の波数のパワースペクトル値の電圧変化を図 5 に示す. 静的花弁状パターンは約 1.90 V で現れ始め, 電圧の増加と共にコントラストが明瞭になってくる. 2.00 V 程度まではパターンは静止しているが, さらに電圧を増加すると花弁が揺らぎ始める. $k_\theta = 6$ の基本モードは, 1.95 V で急激に大きくなり, 1.975 V 以上で減衰し始める. $P(r, 6)$ は, 半径による違いは比較的に小さい. 一方, 基本周期の倍に対応する $k_\theta = 3$ のモードは, 基本モードが減少している 2.000 V から 2.025 V において 2.5 mm＜r＜3.5 mm の範囲で増加していることがわかる. これは, この電圧領域で隣

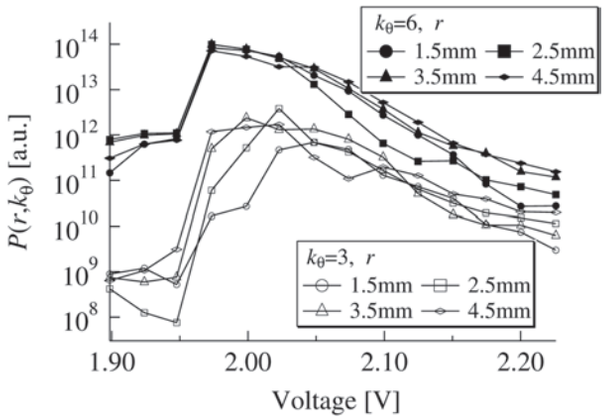


図 5. k_θ =6 と 3 のパワースペクトル値の電圧依存性.

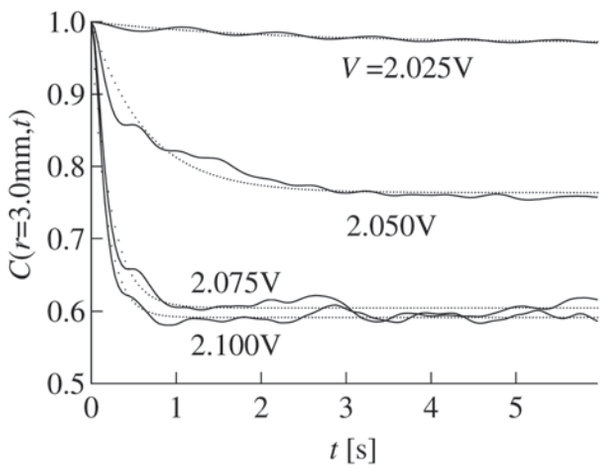


図 6. r=3 mm での時間相関関数 $C(r,t)$. 実線は実験結果, 点線は fitting 曲線を表す.

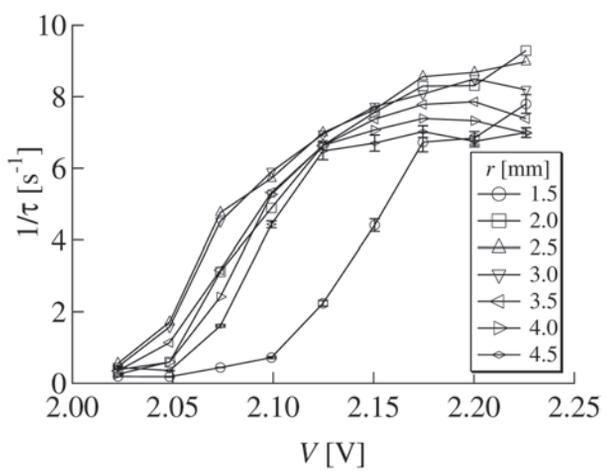


図 7. 緩和周波数 $1/\tau$ の電圧 V 依存性.

り合う花弁の濃淡に差が出ていることを示す. 花弁の濃淡に差が出ている花弁パターンを 2 色性花弁パターン (bicolored petal) と呼ぶことにした.

次に, 時間相関関数 $C(r,t)$ の測定結果を r=3 mm を例にして図 6 に示す. 各電圧の時間相関関数を, 式 (4) で

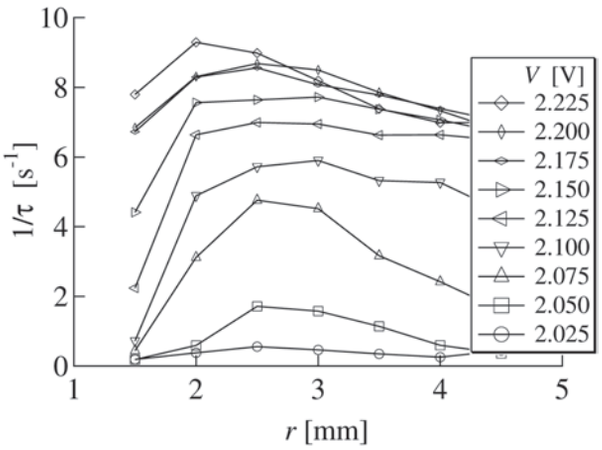


図 8. 緩和周波数 $1/\tau$ の半径 r 依存性.

fitting した場合の緩和時間を τ, その逆数 $1/\tau$ を緩和周波数と定義し, その電圧 V および半径 r 依存性を図 7 と図 8 に示した.

$$C(t) = (1-C_\infty)\exp(-t/\tau)+C_\infty \qquad (4)$$

図 8 より, パターンの揺らぎは半径が 2.5 mm から 3.0 mm の領域で生じ始めることがわかる. 半径が小さい領域では, Δ =30° 回転の境界条件を短い円周で課すために, 液晶が受ける拘束力が強くなり, その結果揺らぎが発生しにくいと考えられる. また, 半径が大きい領域では, r>5 mm の静止している液晶から拘束力を受けるために揺らぎが発生しにくいと考えられる.

揺らぎが発生しやすい r=3 mm における k_θ = 6 と 3 のモードの時間相関関数 $C_{k_\theta}(r,t)$ の結果を図 9 と図 10 に示す. V=2.025 V では, $C_6(r,t)$ はほとんど一定で変化が無いが, $C_3(r,t)$ は振動しながら減衰していることがわかる. これは, 後に示すように, 花弁内に配向が異なるドメインが発生し, 方位角方向に伝播するためである. 図 3 の白矢印で示すドメインもその様なドメインの一つである.

4. 現象論モデルによるシミュレーション

V=2.0 V 付近の静的花弁状パターンの不安定点近傍では, 光学部品のわずかなミスアライメントによって発生する揺らぎが影響を受ける. そこで, 現象論モデルに基づいた数値シミュレーションを行った.

これまでに LCLV の自己組織化パターンを記述するモデルがいくつか提案されており, それらのモデルでは, Read 光の常光と異常光の位相差 $\phi(\mathbf{r},t)$ が拡散とフィードバック光に依存して時間変化すると考えられている. このフィードバック効果を見積もる際には, LCLV の特性を評価する必要がある. 過去の花弁状パターンに対するモデル[3)4)]では, LCLV の電圧応答特性を三角関数で近似しているが, これは広い電圧範囲では良い近似にはな

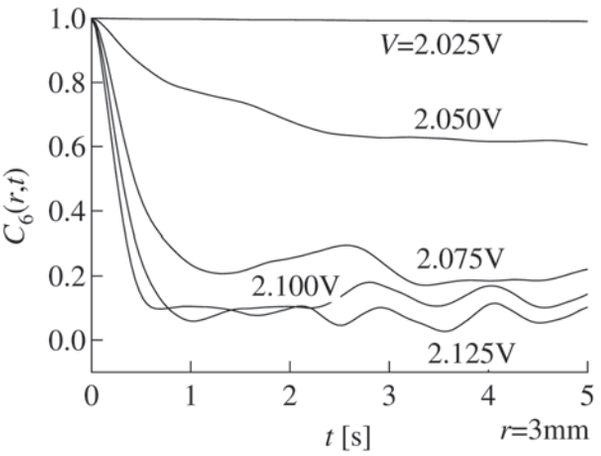


図 9. $k_\theta = 6$ での波数分解した相関関数 $C_{k_\theta}(r, t)$.

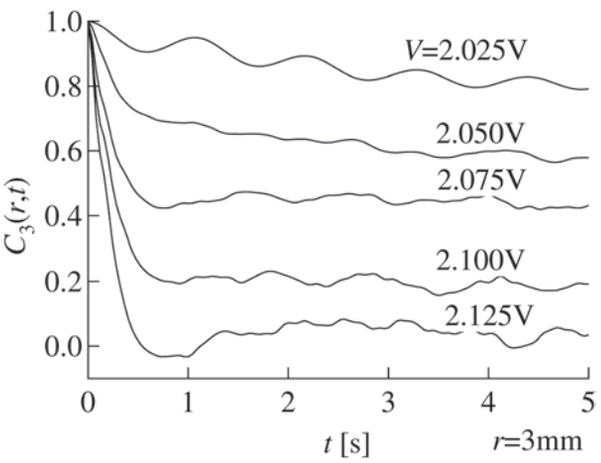


図 10. $k_\theta = 3$ での波数分解した相関関数 $C_{k_\theta}(r, t)$.

らない. LCLV の応答特性を示す理論式は導かれていないが, 広い電圧範囲で良い近似を行う手法が Iino ら[5]によって提案されている. そこで, 本研究では, Iino らのモデルを改良し, 位相差 $\phi(\mathbf{r},t)$ の時間発展を式 (5) で記述してシミュレーションを行った.

$$\tau\frac{\partial\phi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\phi(\mathbf{r},t)+p+l_d^2\nabla^2\phi(\mathbf{r},t) - p\mathrm{R}\{\mathrm{F}[I_\mathrm{W}(\mathbf{r},t)]\}. \tag{5}$$

ここで, τ は位相差の緩和時間, l_d は位相差の拡散長, p は無電圧時の位相差であり, 光の波数を k, 液晶層の厚みを d, 液晶の屈折率異方性を δn とすると, $p = 2dk\delta n$ で与えられる. R は空間回転の演算子である. F は LCLV の特性を表現する経験式であり以下の式で与えられる[5].

$$\mathrm{F}(I_\mathrm{W}) = \frac{sa\tilde{I}_\mathrm{W}+b}{a\tilde{I}_\mathrm{W}+1}, \qquad \tilde{I}_\mathrm{W} = \frac{I_\mathrm{W}}{I_\mathrm{ref}}, \tag{6}$$

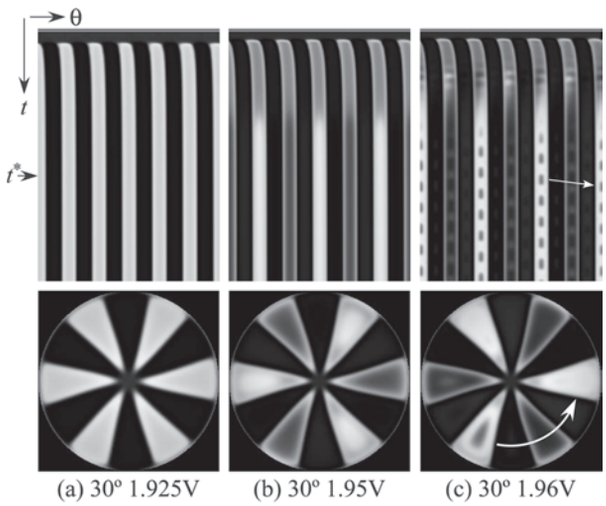


図 11. $\Delta = 30^\circ$. 上側: $r=3$ mm での $\theta - t$ 図, 下側: $t=t^*$ でのパターン.

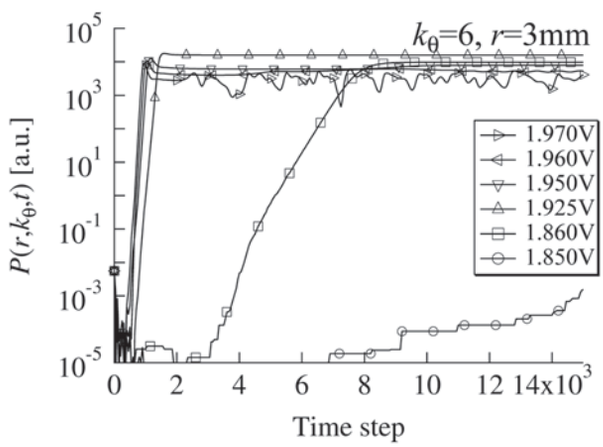


図 12. $r=3$ mm での $k_\theta = 6$ のパワースペクトル値の時間発展.

s, a, b は電圧と Write 光強度に依存するパラメターであり, 実験によって求めた. $\tilde{I}_\mathrm{W}$ は Write 光強度 I_W を適切な参照光強度 I_ref でスケールして無次元化した量である. ϕ と Write 光強度 I_W の関係は以下の式で与えられる.

$$I_\mathrm{W} = e^{-\gamma}\frac{I_0}{2}(1-\cos\phi), \tag{7}$$

γ はフィードバックに伴う光の減衰を与えるパラメター, I_0 はレーザーの入射光強度である. 位相差の初期値として, $\phi(r,0) = 30.67 + \delta\phi(r)$ とした. 第 1 項は, LCLV の無電圧時の位相差, 第 2 項は初期の位相の空間揺らぎであり, $|\delta\phi(r)| < 0.3$ の乱数を与えた.

上記のモデルに基づいて, $\Delta = 30^\circ$ として, 静的な花弁状パターンが不安定化する電圧領域でパターンの生成過程を調べるシミュレーションを行った. $r=3$ mm における方位角方向 θ の時間変化と, ある時刻 $t=t^*$ でのパターンを図 11 に示す. $V=1.925$V では, $k_\theta = 6$ の構造ができた後はパターンに時間変化は起きていない. 1.950V では, $k_\theta = 6$ の基本構造ができた後, $k_\theta = 3$ のモードが

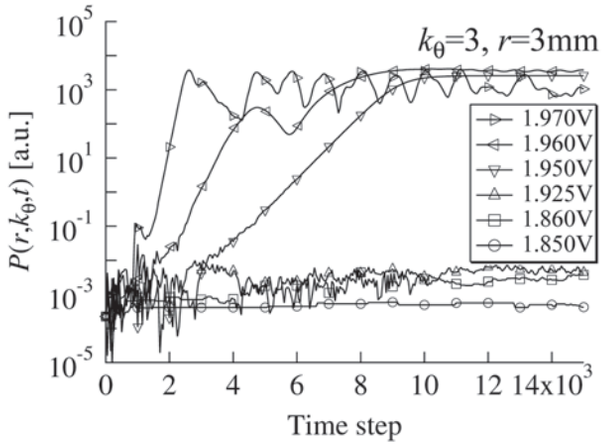


図 13. r=3 mm での k_θ =3 のパワースペクトル値の時間発展.

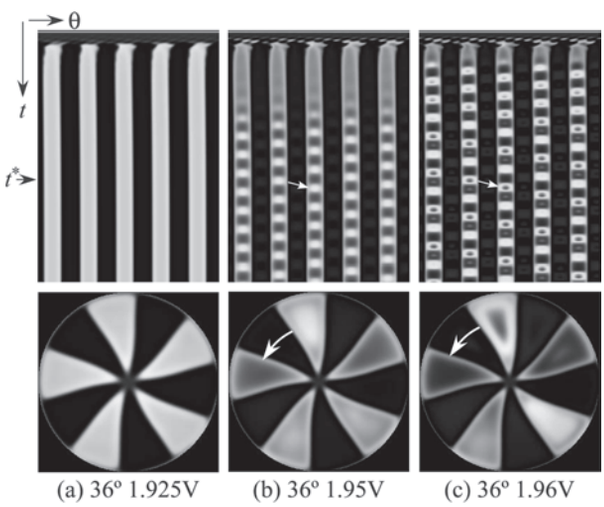


図 14. Δ =36°. 上側: r=3 mm での $\theta - t$ 図, 下側: t=t^*でのパターン.

生じて隣り合う花弁の濃淡が異なる静的な高次構造ができた. そして, 1.96V では, k_θ =3 のモードが生じた後, 花弁の中に配向の異なるドメインが発生し, それが方位角方向に一つ飛びに伝播する動的なパターンとなった. ただし, パターン全体は回転していない.

図 12 と図 13 に k_θ =6 と 3 のパワースペクトル値の時間変化を示す. 図 13 より, 1.95V までは k_θ =3 のモードが生じないことがわかる. 一方, 図 12 より, 1.95V 以上では, k_θ =3 のモードが生じることにより, k_θ =6 のモードが減少することがわかる. 図 13 で, 1.97V の k_θ =3 のモードが振動しているのは, 方位角方向に伝播するドメインの存在に起因すると考えられる.

上記のように, Δ =30° の場合は, 伝播するドメインが発生する前に, k_θ =3 のモードが生じて静的な高次構造が出現した. もし, 花弁の数が奇数ならこの様な構造はできるのであろうか. それを確かめるために, Δ =36° の場合で同様なシミュレーションを行った. その結果を図 14 に示す. Δ =36° の場合は, V=1.95V までは静的な

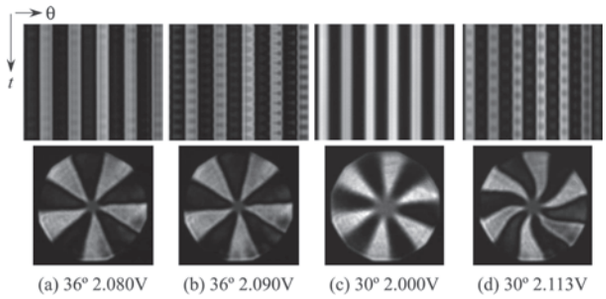


図 15. Δ =36°, 30° での静的花弁状パターン不安定化.

k_θ =5 の基本モードが生成する. 1.95V では, 一つの花弁の中央が明るくなり, それが方位角方向に伝播する動的パターンとなった. k_θ =5 の半分は整数ではないため高次構造は静的には存在できないと考えられる. 1.96V では花弁の一部にドメインが現れ, それが方位角方向に伝播する. これらの偶奇性の特徴は, Δ =45°, 60° の場合においても存在することがわかった. 最後に, 図 11 と図 14 に対応する実験結果を図 15 に示す. シミュレーションほど顕著でないが方位角方向に伝播するドメインが確認できる.

5. おわりに

干渉型回転フィードバック下の液晶光バルブに出現する花弁状パターンの時空揺らぎを解析し, 以下の事実がわかった. Δ =30° の場合, 静的花弁状パターンが不安定化する電圧では, k_θ =6 の基本モードに加えて k_θ =3 のモードが現れ, 隣り合う花弁の濃淡に差が生じる静的な高次構造になる. 基本波数の 1/2 の波数のモードは基本波数が偶数の場合のみ静的に存在でき, 基本波数が奇数の場合は, 明るい花弁が方位角方向に伝播するパターンが出現する. 静的花弁状パターンが不安定化するとき, r =2〜3 mm 付近で花弁の中に配向が異なるドメインが生じ, それが方位角方向に伝播する. さらに電圧を増加させると, 定常的な伝搬が乱れを生じて時空カオスへと遷移する. 現象論モデルに基づくシミュレーションは実験結果と定性的に良く一致する.

謝辞　本研究は, 科学研究費特定領域「ソフトマター物理」公募研究 (No.19031026), および, 基盤研究 C (No.18540375) による支援も受けて遂行しました. この場を借りてお礼申し上げます.

参考文献

1) S. A. Akhmanov, M. A. Vorontsov, and V. Yu. Ivanov, J.E.T.P. Lett. **47** (1988) 707–711.
2) S. A. Akhmanov, M. A. Vorontsov, V. Yu. Ivanov, A. V. Larichev, and N. I. Zheleznykh, J. Opt. Soc. Am. B **9** (1992) 78–90.

3) H. Adachihara, and H. Faid, J. Opt. Soc. Am. B **10** (1993) 1242–1253.
4) P. L. Ramazza, S. Residori, E. Pampaloni, and A. V. Larichev, Phys. Rev. A **53** (1996) 400–407.
5) Y. Iino, and P. Davis, J. Appl. Phys. **85** (1999) 3399–3405.
6) S. Residori, T. Nagaya, and A. Petrossian, Europhys. Lett. **63** (2003) 531–537.
7) S. Residori, A. Petrossian, T. Nagaya and M. G. Clerc, J. Opt. B **6** (2004) S 169–S 176.
8) S. Residori, Phys. Rep. **416** (2005) 201–272.

大脳視覚連合野の神経活動と視覚刺激選択意思の相関

長谷川　功*　戸田春男**

Neural Correlates of Visual Choices in the Rat Visual Association Cortex

Isao HASEGAWA* and Haruo TODA**

A distributed cortical network among the visual association areas is implicated in imagery as well as perception of visual objects. In macaque monkeys, single neurons in the visual association cortex can represent visual long-term memory acquired through associative learning. The coded representation of memory can be reactivated along bottom-up and top-down visual pathways. Here we tried to construct rodent animal models to read out visual images generated in the distributed network. First, we developed a new behavioral paradigm to test Long-Evans rats in visual discrimination task. Second, we tested chronic multi-channel recording of local field potentials, and directly compared them with conventional single-unit recording techniques in the same animal. Our results showed feasibility of rodent animal models for both behavioral and electrophysiological investigation of complex visual cognition.

1. 目　　的

大脳高次視覚野においては複雑な形態の視覚刺激の知覚に特異的な神経活動が観測される[1)2)]. 筆者らは, 個体が「次にどの視覚刺激を選びたいか」という意思と, 大脳視覚連合野の神経活動の相関を電気生理学的多点計測にもとづいて解明することを目標としている. このため, 視覚イメージ想起の脳内機構に関する筆者らのサル慢性実験[3)~6)]の知見を拡張し,『視覚刺激を選ぶ意思判断は, 視覚連合野を活性化する広範囲の大脳ネットワークの活動に分散表現されている』という作業仮説を立てた. 仮説を検証するためには, 二つの問題を解決する必要がある.

第一に, 大脳の情報処理の特徴の一つは, 広範囲の脳領野にわたって階層的/並列分散的に行われることであり, 仮説検証のためには広範囲の大脳ネットワークにおける神経活動をミリ秒単位の高い時間分解能で同時計測することが必要である. しかし, これは決して容易でない. この問題を打開するための一つの方法として, 広範囲の脳表からの局所フィールドポテンシャル (local field potential: LFP) 多点計測が有効と考えられる. 例えば, ヒトの機能的脳外科でも利用される皮質脳波 (electrocorticogram: ECoG) の手法は, 脳波と比べると頭蓋骨・脳脊髄液を介さずに記録する分, 信号記録特性が時間分解能・空間分解能とも格段に優れる. また脳に直接刺入する微小電極法に比べると比較的侵襲性が低い点, マカクザル等における基礎研究からヒトにおける臨床応用まで幅広い用途が考えられる. ECoG による記録は, LFP を脳の広範囲にわたりミリ秒単位で取得でき, MUA 計測では捉えきれなかった閾値以下の神経活動をも検出できるという利点が考えられる反面, 微小電極法による多細胞活動 (Multi-unit activity: MUA) 記録に比べて個々の細胞の応答特性が鋭敏に検出できないという欠点がある. LFP に視覚情報がどれだけきめ細かく符号化されているかは必ずしも明らかでなく, この手法の技術的フィージビリティーを, 従来からの MUA 記録ないし単一細胞活動記録 (Single-unit activity recording: SUA) による侵襲的な方法と比較対照しながら, できれば同一の個体で確かめる手続きが必要である.

第二に, 上記の同一個体での検証にはラットの動物モデルが最適であるが, げっ歯類で視覚像を選ぶための認知パラダイムは確立されてこなかった. 一つの理由は, げっ歯類は視覚の発達が極めて弱いと信じられていたためである. しかし, 近年, 視覚系の発達したラット種 (ロングエヴァンス) を用いた視覚実験の報告が散見される. そこで, 本研究ではこのロングエヴァンスラットを用いて筆者らのサル慢性実験の手法を適応し, 視覚認知課題の実験パラダイムの構築を試みた.

本研究では次の二つの下位目標を立てた.

1. 視覚刺激を選択する意思の脳内メカニズムを調べ

2009 年 2 月 10 日 受理

* 豊田理化学研究所研究嘱託
(新潟大学医学部生理学教室)
** 新潟大学医学部生理学教室

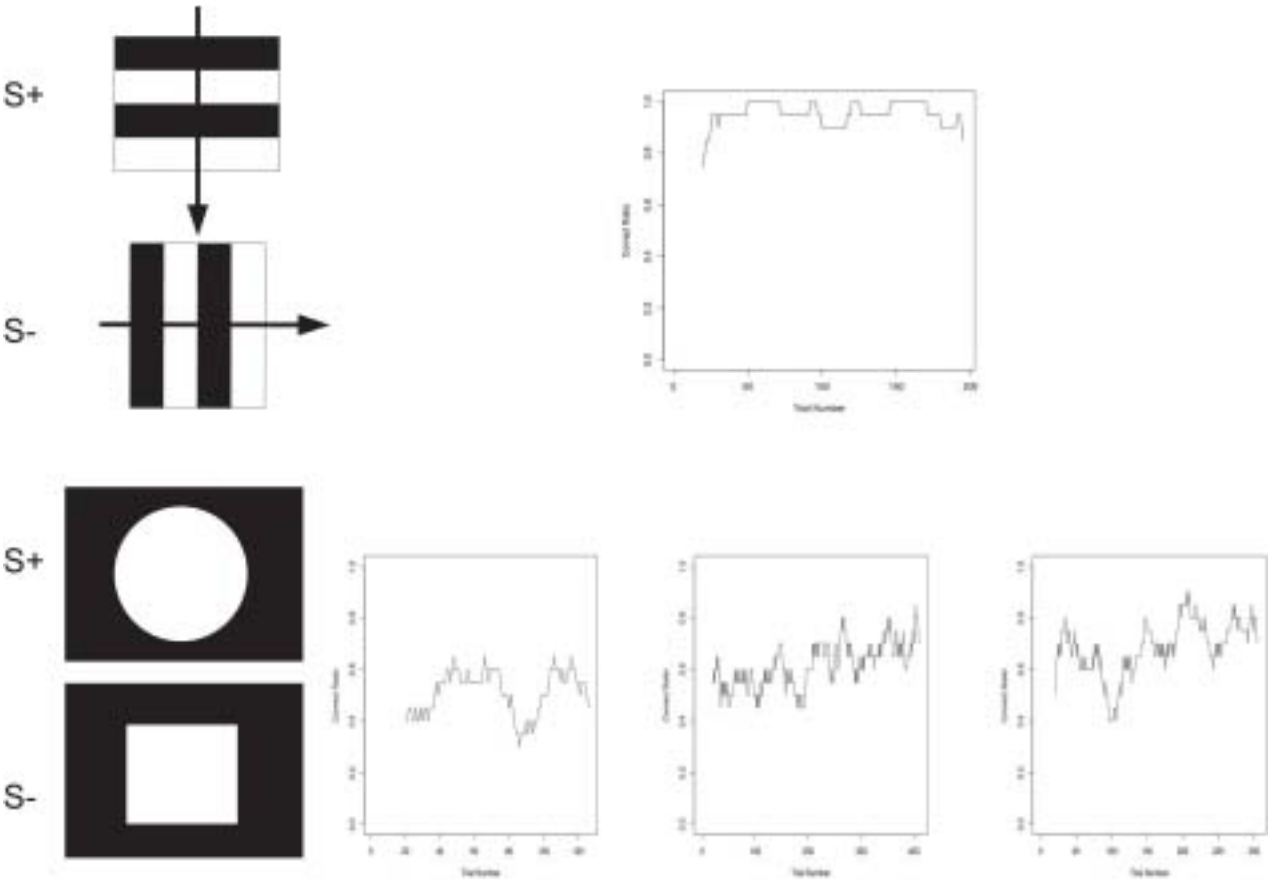


図 1

左: 視覚認知実験に使用した視覚刺激
上から順に, 報酬価値のある (S+) 下向きに動く黒白の横縞 (suare grating) 刺激, 報酬価値のない (S−) 右向きに動く黒白の縦縞 (suare grating) 刺激, 報酬価値のある (S+) 黒地に白い丸の刺激, 報酬価値のない黒地に白い四角の刺激 (図下).
右: ラットの行動学習の成績
上段: 縦縞と横縞の二つの刺激のうちラットが横縞を選んだ確率の 1 訓練セッション内での経過.
下段: 丸と四角のうち, ラットが丸刺激を選んだ確率の 1 訓練セッション内での経過. 訓練 1 日目を左, 2 日目を中, 3 日目を右に示す.

るためのラット動物実験モデルの構築

2. 同一の個体で SUA 記録法と対照しながら慢性 LFP 多点記録法の時間的安定性を検証

2. 方　　法

2.1. 視覚認知課題におけるラットの訓練

実験には 12–20 週令のオスのロングエヴァンスラットを用いた.

行動実験は, Y 字型迷路を改変して製作したラット用オペラント視覚実験箱 (小原医科産業製) を開発して行った. 実験箱は, 開始領域と選択領域からなり, 両者はガラス製の左右 2 枚の仕切り板で仕切られている. 選択領域は仕切り板の直前方から緩やかな勾配で 10 cm の高さを降下し, 平らになったその先に 20 インチ液晶モニターとエサのペレットディスペンサーを配した. 実験では, ラットが穴に鼻を突っ込む習性 (ノーズポーキング反応) を利用するため, 開始領域の背面壁, 左右の仕切り板の中央, モニターの下二箇所にノーズポーキング用の穴と, それを検知するための赤外線センサーが設置してある. まず, 3 匹のロングエヴァンスラットにこの実験システムへの馴化を数日間かけておこなわせた後, シェイピングと視覚弁別課題の訓練をおこなった.

この課題は, ラットが開始領域の背面壁にある穴にノーズポーキングしたのを検知した瞬間に左右のガラス仕切り板が閉じることで開始される. 次に, ラットは左右のガラス板の真ん中にできた隙間の穴に 1 秒間ノーズポークしなければならない. この間, モニター上には, 左右二つの視覚刺激を提示する. 1 秒間経つと, 仕切り板が左右に観音開きで開く. ラットは, 選択領域に移動し, 二つの視覚刺激のうち正しい一方の真下にある反応穴にノーズポークすることが要求される. 正しい刺激を選ぶと, 報酬として餌のペレット (1 回当たり 25 mg 粒) が得られる. 誤ったものを選んだり, 2 秒以上躊躇していると反応穴はシャッターで閉じられてしまう. このように餌を強

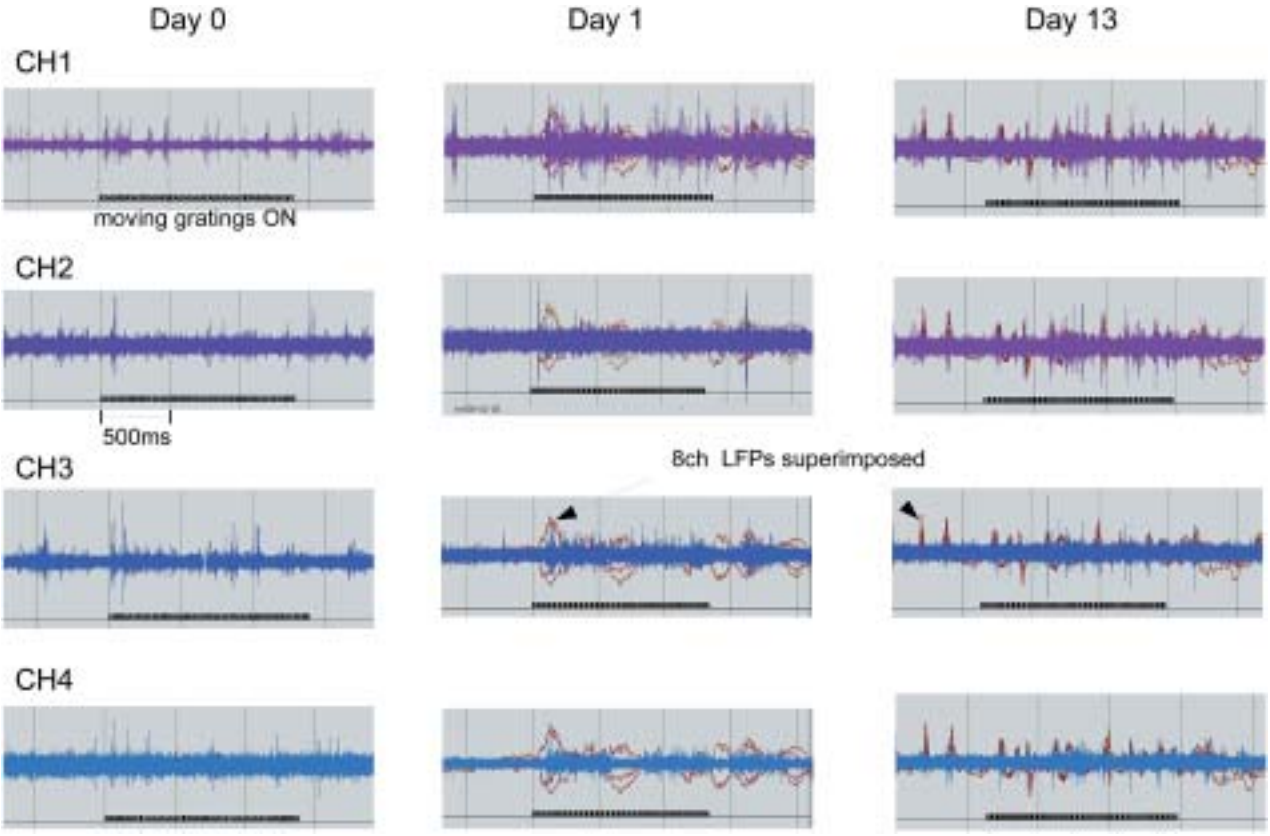


図 2. 慢性埋め込み多点電極で記録された多細胞活動と局所フィールド電位
各段は 8 チャネルの多点電極のうち, チャネル 1–4 の電極から記録されたデータに, 左列, 中央列, 右列は, 慢性埋め込み手術直後, 術後 1 日目, 術後 13 日目でのデータに対応する. 各チャネルの多細胞活動を紫線で, チャネル 8 で記録された局所フィールド電位を赤線で表す. 動く縞刺激の呈示期間を黒線で示す.

化因子としたオペラント学習を行う. 課題のイベントの制御および視覚刺激の生成・提示には米国 National Instrument 社製の DIO ボード PCI-6503 と, 同社の LabVIEW 開発環境で作成した自作ソフトウエアを利用した. 視覚刺激としては, 照度を合致させた縦縞と横縞がそれぞれ垂直方向に動く square grating の刺激対 (図 1 左上), または黒地に白色の丸または四角の静的な刺激対 (図 1 左下) を用いた.

2.2. 多チャネル LFP, SUA の電気生理記録

慢性電気生理記録は筆者らのマカクザルにおける手法[3)5)]を踏襲したが, 多チャネル記録に特異的な方法は以下の通りである.

まず, 電極には直径 50 μm のテフロン被膜ステンレス線を 500 μm 間隔で 3×3 に配列した微小電線アレイを米国オムニテクス社の 0.025 インチピッチのマイクロコネクタに繋いだもの (米国マイクロプローブズ社製) を用いた. このうち, 中央の一本を基準電極として用いた. この多点電極を上記 2.1.とは別の一匹の動物個体の大脳後頭葉表面に頭蓋骨・硬膜を剥がして留置し, 歯科用セメント (スーパーボンド, サンメディカル社製) で固めた.

手術直後, 1 日後, 13 日後にこの電極アレイから LFP および MUA の 8 チャネル記録をネンブタール麻酔下 (60 mg/kg i.p.) でおこない, 視覚応答を調べた. 多チャネル神経データは高インピーダンス入力対応型のヘッドアンプを経て前置増幅器 (米国プレクソン社製) で増幅後, 0.7 Hz–10 kHz の広帯域周波数フィルターを経て LabVIEW の AD 変換ボード (PCI-6259) で記録した. 多チャネルデータのオンライン収録・表示には特注ソフトウエア (NS コンピュータサービス社製) を用いた.

なお, 実験動物の飼育・管理・実験はすべて新潟大学動物実験委員会の承認を得て, NIH のガイドラインを遵守しておこなった.

3. 結　　果

3.1. 視覚刺激選択のラット動物行動実験モデル

2 匹のロングエヴァンスラットは, オペラント訓練により縦縞と横縞の動く square grating 刺激を正しく識別することができるようになった. 行動課題の成績のチャンスレベルは 50%であるのに対して, 図 1 の右上に示した訓練後のラットではこれより有意に高く, 1 日の訓練セッションの平均で 90%以上の成績で, 正しく弁別し

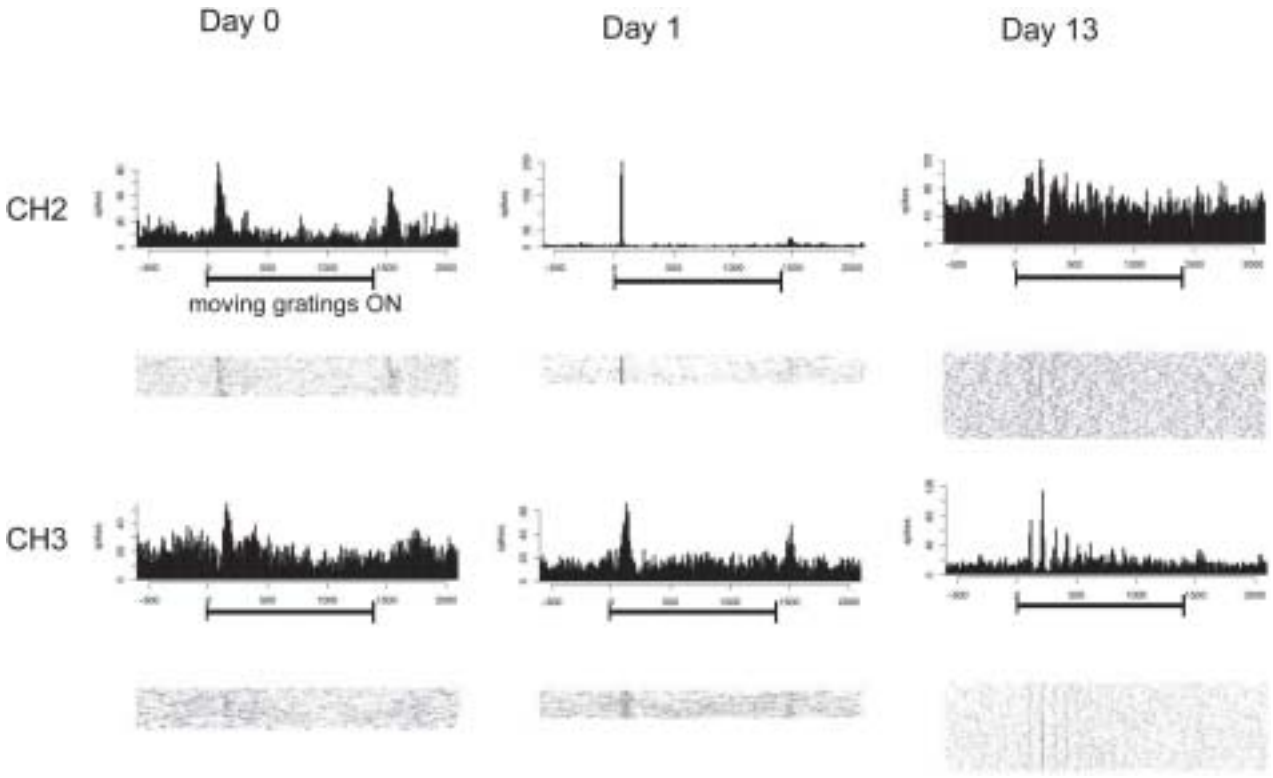


図 3. 慢性埋め込み多点電極で記録された単一細胞活動
上段・下段は 8 チャネルの多点電極のうち, チャネル 2 と 3 からの記録を, また左列・中央列・右列はそれぞれ慢性埋め込み手術直後・術後 1 日目・術後 13 日目での記録を表す. 各欄はさらにスパイク発火頻度ヒストグラム (上) と試行毎のスパイク経過のラスタグラム (下) からなる

ている.

さらに, 1 匹の別のラットで, 丸と四角の形態の弁別もできるようになった. 図 1 右下は, 左から順に, この動物の訓練 1 日目, 2 日目, 3 日目の成績を表す. 1 日目の初めにチャンスレベル (50%) から始まった成績が次第に上昇して, 3 日目の後半には 70%台まで上昇し, 学習が進む様子がわかる.

3.2. 多チャネル電気記録

慢性多点電極の埋め込み手術直後, 8 チャネルの電極のうち 4 チャネルの電極からの電気記録が有効に行えた. この 4 つの電極からの記録は, 1 日後, 13 日後においても有効に行えた. 図 2 に, チャネル 1–4 の電極の, 最適方向に動く縞模様刺激に対する視覚応答を示す. 1 日後, 13 日後では, high pass filter 後の多細胞活動記録 (MUA) 波形の上に, 8 チャネルの LFP 波形が重なっている. この実験の結果, 慢性埋め込み後 13 日までは, 適刺激に対する応答が安定に維持されることがわかった.

図 3 は, 図 2 のチャネル 2 とチャネル 3 のデータから単離した単一細胞活動記録 (SUA) の結果を表している. 表示には, 一試行ずつ活動電位 (スパイク) の生起した時刻を小さな縦線で表示したラスター表示 (spike rastergram) と, 視覚刺激の提示時刻で揃えてスパイク生起頻度の度数分布を試行間で平均した, 事象関連平均発火頻度分布図 (peri-stimulus time histogram) を示す.

この手法により, 刺激提示をする前の baseline 期間の活動には増減があるものの, 少なくとも視覚刺激が提示された直後約 80 ms の潜時でみられるスパイクのピークについては, 手術後 13 日目までは安定的に保たれていることが分かった.

4. 結　　論

本研究により, 二つの結論が得られた.

第一に, 複雑な視覚刺激を選択する意思の脳内メカニズムを調べるための, ロングエヴァンスラット行動実験モデルを構築することができた.

第二に, 慢性多点電極埋め込みにより, 少なくとも 2 週間の期間, LFP とスパイクが安定的に記録できることがわかった. 現在は, チャネル数を 32 チャネルまで拡張し, 同様の実験により, 視覚連合野の広範囲からの同時記録を行う試みを続けている.

さらに, 筆者らは 32 チャネル多点 ECoG 電極の試作をおこなっている.

近い将来, この ECoG 電極と多点微小電極アレイの併用により, LFP による複雑な形の情報表現を MUA 法と比べることが可能となるはずである. 新しく開発した視

覚認知行動実験パラダイムと組み合わせることで,『視覚刺激を選ぶ意思判断は, 視覚連合野を活性化する広範囲の大脳ネットワークの活動に分散表現されている』という作業仮説検証の第二段階に進みたい.

謝辞 本研究は豊田理化学研究所研究嘱託による助成を得て行われた.

文　　献

1) Hasegawa & Miyashita, Nat Neurosci **5**, (2002), 90–91.
2) Hasegawa, Rev Neurosci **11**, (2000), 113–125.
3) Tomita, *et al*. Nature **401**, (1999), 699–703.
4) Hasegawa, *et al*. Science **281**, (1998), 814–818.
5) Fukushima, Hasegawa, Miyashita, J Neurophysiol **91**, (2004), 1367–80.
6) M. Koyama*, Hasegawa*, *et al*. Neuron **41**, (2004), 795–807. *co-authors

電極アレイ基板を用いた培養心筋細胞の電気活動評価

武内彬正* 高山祐三* 森口裕之*
李鐘国** 小谷潔*** 神保泰彦*

Estimation for Electrical Activity of Cultured Cardiac Myocytes by Using Electrode-Arrays

Akimasa TAKEUCHI*, Yuzo TAKAYAMA*, Hiroyuki MORIGUCHI*,
Joug-Kook LEE**, Kiyoshi KOTANI*** and Yasuhiko JIMBO*

In order to study the detailed mechanism of cardiac arrhythmia, developement of simultaneous recording methods that allows us to detect both optical and electrophysiological phenomena in cardiac tissue is required. Therefore, in this work we cultured rat cardiomyocytes on the microelectrode arrays (MEA). Spontaneous electrical activity was detected through the embedded 64 electrodes of the MEA. Intracellular calcium transients were simultaneously observed by fluorescent imaging using fluo-4. We confirmed that cardiomyocytes on the MEA show synchronized electrical activity following calcium oscillations. Then we estimated the effect of electrical stimulation via embedded electrode on beating rhythm of cultured cardiomyocytes. As a result, mean beating interval, standard deviation and coefficient of variation were significantly decreased after electrical stimulation. This result suggests that electrical stimulation have a possibility to provide artificial change to beating rhythm. Overall the experimental system in this study provides novel knowledge to investigation of arrhythmia.

1. はじめに

心臓は心筋細胞の同期拍動とそのタイミングの精密な制御により, そのポンプ機能を実現している. この制御機構の障害により発生するのが不整脈現象である. 現在, 臓器から細胞レベルまでの幅広い領域においてその詳細な発生メカニズムの解明や効果的な治療法の確立に向けて研究が進められている状況にある[1)2)]. そこで電気刺激や薬物投与などにより, 集合的に培養された心筋細胞がどのような挙動を見せるか, 視覚的・電気的に捉えることは不整脈現象のメカニズム解明のための基盤的手法として有効な手段である[3)~6)].

この背景の下で本研究では, ラット新生児より採取した心筋細胞を, 培養組織に対して非侵襲的に電気活動を観測することが可能な微小電極アレイ (MEA) 基板 (Fig. 1) 上で培養し, 拍動と電気活動の同時観測, Ca 動態と活動電位発生の同時観測, 電気刺激の印加を行い, 不整脈現象の発生メカニズムの解明や新たな治療法の開発のための新たな知見を見出すための手法としての評価を行った.

2009 年 1 月 27 日 受理
* 東京大学大学院新領域創成科学研究科
** 名古屋大学環境医学研究所
*** 豊田理化学研究所研究嘱託
(東京大学大学院新領域創成科学研究科)

2. 材料と方法

2.1. 細胞単離方法

初代心筋細胞は 2〜3 日齢の Wistar Rat 新生児の左右心室から採取した. 採取後, 細切した心室片は Trypsin (Worthington) (50 μg/ml, 4℃, 16〜20 h と Collagenase (37℃, 10〜15 min) で段階的に酵素分解した後, Tissue Culture Dish (Corning) 上への初期接着性の差を利用して線維芽細胞と心筋細胞のおおまかな分離を行い, 心筋細胞の懸濁液を調製した. 生成した細胞は Collagen (type 1-C, 新田ゼラチン) でコートした微小電極アレイ基板上に播種し, 37℃・水蒸気飽和・二酸化炭素濃度 5%の条件で培養した. 培養液には Medium 199 (GIBCO) の基本培地に Fetal Bovine Serum (10%) と

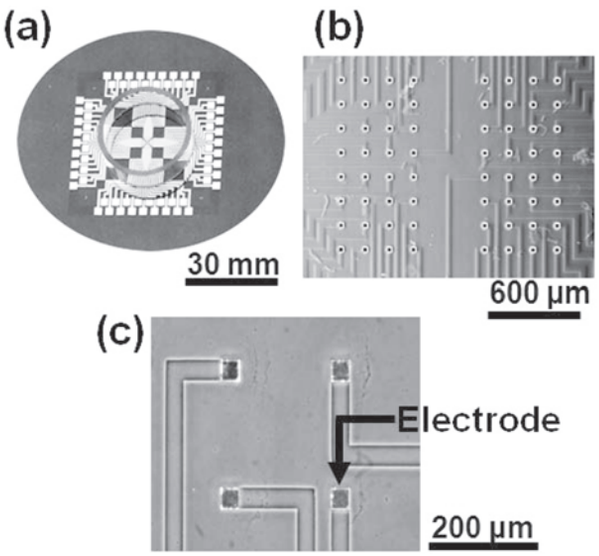


Fig. 1. Microelectrode arrays (MEA)
(a) Pattern diagrams for microelectrode arrays.
(b) (c) Peripheral area of electrodes.

Penicillin-Streptomycin (Sigma) を加えたものを使用した.

2.2. 測 定 方 法

培養心筋細胞は, 培養開始から 3 日程経過した時点で同期拍動を確認できる状態となる. そのため, 測定には 3 DIV (Days *in vitro*) 以上経過した試料を用いた.

MEA 基板 (Fig. 1) は微細加工技術によってマイクロ電極を多数集積化した細胞培養基板であり, 非侵襲的に高い時間分解能で電気活動計測や多点電気刺激可能であることが特徴である[7)~9)].

測定系は蛍光記録装置と細胞外電位記録装置により構成されている. 電気信号は微小電極アレイ基板の 64 点の各電極より計測された帯域 100〜5000 Hz の信号を, 増幅器を経由させた後, 分解能 12 bit, サンプリング周波数 25 kHz で A/D 変換し PC に記録した. データは LabView (National Instruments) を用いて計測した. Ca 濃度変化記録の際には, 培養液を除去し 20 分間 fluo-4AM (10 μg/ml) を含む 1 mM Mg^{2+} 溶液中に置いて染色した後, fluo-4 AM を含まない培養液と交換した. 試料は倒立顕微鏡ステージ上に設置し, 励起光源 (水銀ランプ) の光を G 励起のダイクロイックミラーを通し照射する. 励起光の波長は約 490 nm である. 以上の測定システムによって観測された蛍光は冷却 CCD (浜松ホトニクス, C8800-21 C) を用いて, 連続した画像として記録した. 本実験では画像の解像度 250×250 pixel または 500×500 pixel, および時間分解能 25 frame/s と設定し画像を取得した.

2.3. 電 気 刺 激

本実験では, 培養開始後 4〜6 日目の心筋組織を用い

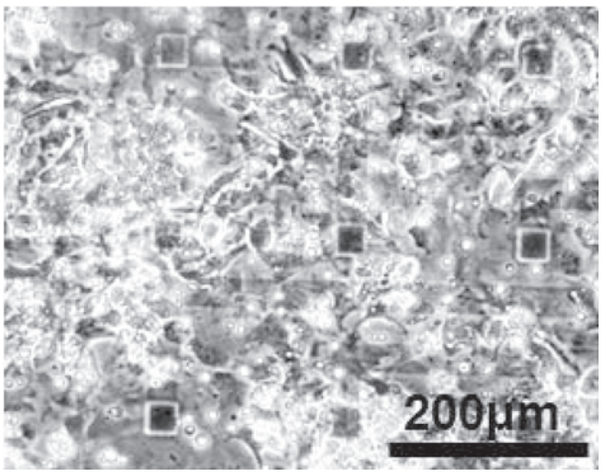
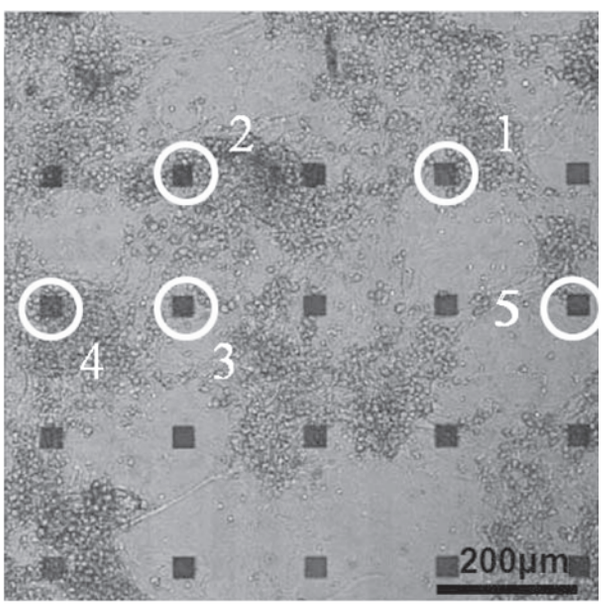


Fig. 2. Cultured cardiomyocytes on the microelectrode array at 6 DIV



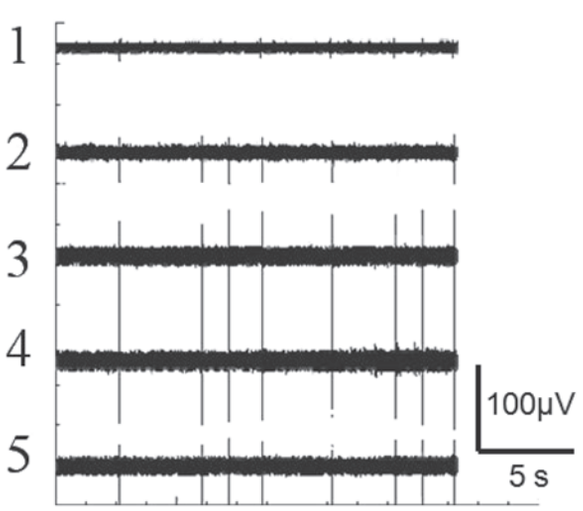


Fig. 3. Spontaneous activity of cultured cardiomyocytes at 6 DIV

て, MEA 基板を刺激装置 (エヌエフ回路設計ブロック) に接続し, 刺激信号 (双極性方形波パルス, 2 Hz, パルス幅 1 ms, 3 V) を, 64 個の電極から細胞に印加した. 電気刺激を印加した状態で, インキュベータ内で 12 時間培養を行った後, 再度自律拍動リズムを計測し, 電気刺激印加前と印加後の平均拍動間隔と標準偏差, 変動係数を比較し, 電気刺激印加による自律拍動リズムへの影響を評価した.

3. 結果と考察

3.1. Ca ダイナミクスと電気活動の同時観測

培養心筋細胞の Ca 動態を観測する前段階として, 励起光源を用いずに冷却 CCD で撮影を行うと同時に, 自発電気活動を測定した. 培養開始 6 DIV における微小電極アレイ基板上の培養心筋細胞を Figure 2 に示す. 6 DIV では, 30×30 μm の記録電極上で心筋細胞が成長し, 多数の細胞が同期して拍動する様子を観察できた. また, Figure 3 は, 他の試料の自発的電気活動を計測した結果であり, 自発電気活動が観測された 5 つの電極チャンネルを選択し, それぞれのチャンネルから測定された電気信号を表している. 拍動の間隔は不定期なものながら拍動に合わせてスパイクが観測された. また 1 回のスパイクに関し, およそ 4 ms で終了する様子も観測された.

以上の結果より, 心筋細胞の収縮のタイミングと電気活動のスパイクが同期している事が確認でき, 心筋細胞の自発電気活動と Ca ダイナミクスを評価する基礎を築くことができた. これらのことを踏まえた上で培養心筋細胞の Ca ダイナミクスの観測を行った.

Figure 4 は, 培養開始 3 DIV, 5 DIV, 9 DIV における微小電極アレイ基板上の培養心筋細胞について, Ca イメージングの蛍光画像を連続的に並べて比較した画像であり, 心筋細胞の自律拍動と同期して Ca 濃度の顕著な変化 (Ca Transients) を観測することができた. このことにより, 心筋細胞が拍動する時に細胞内への Ca 流入による蛍光が高速で伝播していく様子を光学的観察可能であることが示された.

また, Figure 4 の 3 つの試料を個別に評価した. 3 DIV の試料では部分的に独立した小規模な自律拍動と多数の細胞から成る大規模な同期拍動が観測された (Fig. 4a). 一方で 5 DIV, 9 DIV の試料では, 観察視野内のほぼ全ての心筋細胞が同期して自律拍動を行う様子が観察され, さらに Ca 濃度上昇による蛍光はこの同期拍動の心筋収縮のタイミングに伴って観測された (Fig. 4b, c).

3 DIV の試料では, 同期拍動が始まったばかりの状態で測定を行った. そのため, 取得した画像内の全ての部位が同期する場合と, 蛍光がわずかなタイムラグを挟んで伝播していく場合が観察できた. まだ心筋細胞ネットワークが構築の中途段階であると考えられるが, その伝播速度は非常に速いものであった. 全体が完全に同期している状態ではないため, 周囲と異なるリズムで拍動を続ける細胞も随所に見られた (Fig. 4a). また, 9 DIV の試料では, 観測された部位はほぼ全て同期拍動を行っており, 蛍光も同期拍動に伴って, 3 DIV の試料に比べ非常に強く明るく観測された (Fig. 4c).

次に 3 DIV の試料に関して, 同時に自発電気活動を計測した. 今回 Ca 濃度による輝度の経時変化を捉えた領域と, その領域における輝度変化を, 最も顕著にスパイクが観測されたチャンネルにて取得された電気活動のデー

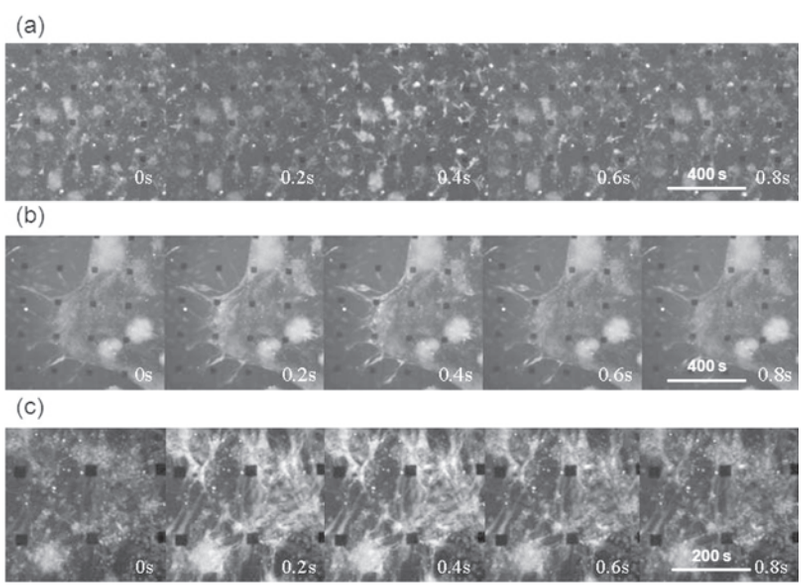


Fig. 4. Ca transients of cultured cardiomyocytes. (a) 3 DIV (b) 5 DIV (c) 9 DIV

タと並べた結果を Figure 5 に示す. 同時計測は 60 秒間継続して行った. 同期拍動に伴ってスパイクが発生しており, 更にそれとほぼ同じタイミングで Ca 濃度上昇が観測された. 電気活動によるスパイクと Ca の濃度上昇は, 同じタイミングで検出されている.

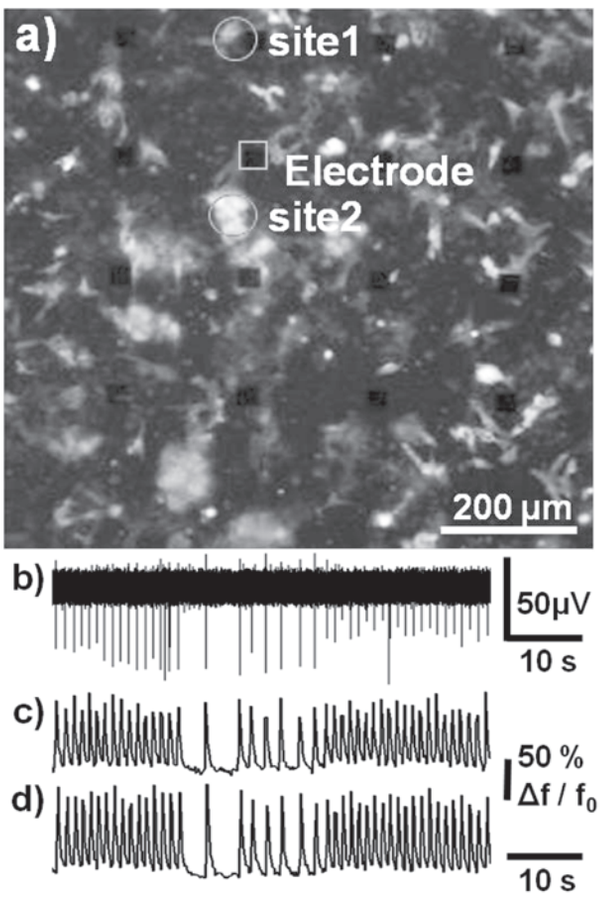


Fig. 5. Simultaneous recording of electrical activity and Ca transients in cultured cardiomyocytes at 3 DIV (a) Fluorescent image Electrical activity (b) and Ca transients (c) (d) were observed from indicated electrode, sitel and site 2 respectively.

3.2. 電気刺激の印加

培養心筋細胞は, 組織の成熟に伴って拍動リズムを変化させる. その過程において速い拍動リズムを獲得するものと成熟途中で自律拍動が消失するものなど, 様々な性質を持つものが存在する[10]. よって成熟過程にあう心筋細胞の拍動リズムの外部環境に対する影響を調べることは, 不整脈現象解明の基礎となる.

本節では, 電気刺激の印加による心筋細胞の自律拍動リズムへの影響を調べるため, 培養 4〜6 日目 (4〜6 DIV) の試料の中で, さらに拍動頻度が増加する傾向にある試料を用いて実験を行った.

これらの試料に対し, 微小電極から 64 点同時刺激を印加した. 電気刺激の影響を評価するため, 刺激前後の 1 分間の自律拍動頻度を記録し, 平均拍動間隔と標準偏差, 変動係数を算出した.

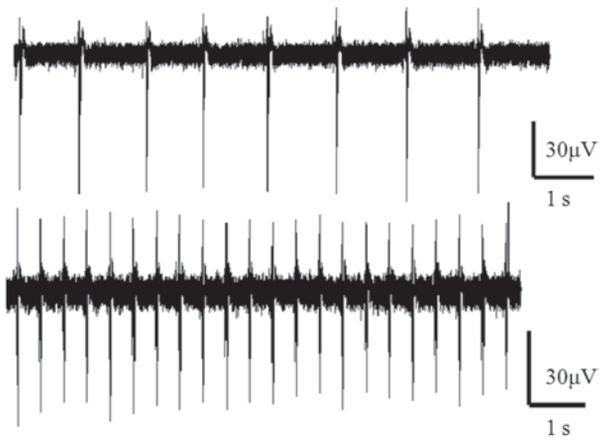


Fig. 6. Spontaneous electrical activity in cultured cardiac myocytes. a) before and b) after electrical stimulation

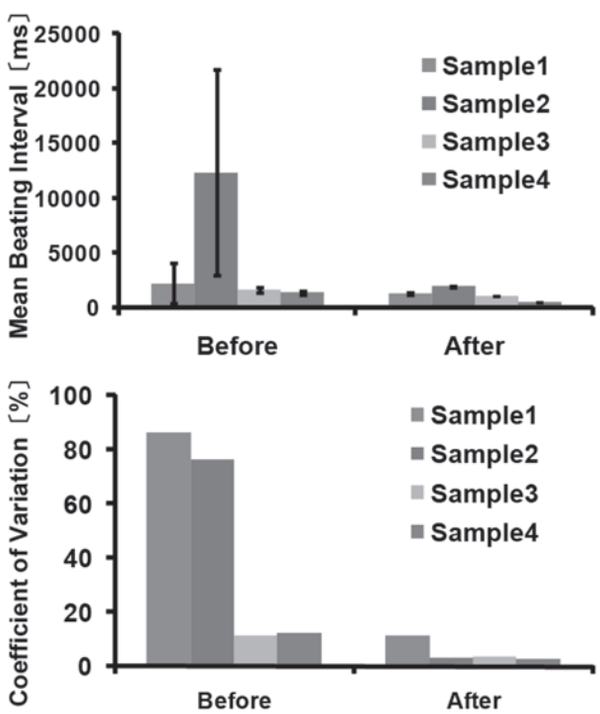


Fig. 7. Changes in mean beating interval and coefficient of variation by stimulating over 12 hours

電気刺激を印加した試料の印加前と印加後の自律電気活動を Figure 6 に示し, 電気刺激印加前後の平均拍動間隔と標準偏差, 変動係数の変化を Figure 7 に示す. 結果として, 電気刺激の前後における電極上の細胞数の明確な減少はなく, 刺激印加後も印加前と同様の細胞密度であった. また, 平均拍動間隔と標準偏差, 変動係数のすべての値は, 電気刺激印加前と比較して減少する傾向になった. 個々の試料での平均拍動間隔は, 印加前では最小 1349.7 ms, 最大 12301.7 ms であったが, 印加後に

は最大 420.1 ms, 最小 1874 ms の狭い範囲になる傾向となった. さらに標準偏差と変動係数は, それぞれ電気刺激印加前は最大 168.6 ms, 最小 9415.6 ms と最大 10.6%, 最小 86.4%であったのに対して, 印加後は最大 10.6 ms, 最小 145.7 ms と最大 2.5%, 最小 11.5%の間の範囲となった.

これらの結果から平均拍動間隔は, 電気刺激で用いた周波数に近づき, 標準偏差と変動係数は減少する傾向にあることが示唆された. しかし, 印加した刺激の周波数に対して完全に追従してはいない. 本研究では刺激印加時間は 12 時間であったが, 刺激印加時間や周波数によって刺激の影響が異なることが考えられる. よって今後は様々な条件の下での刺激を印加することにより, 刺激周波数の最適化を図る必要があると考えられる. また電気刺激印加中の Ca ダイナミクスを観測することで, 心筋組織内の活動電位の伝播の変化を確認する必要もあると考えられる. そして標準偏差と変動係数は, 電気刺激印加によって減少する傾向にあることが示唆されたが, 今後は刺激印加後の遷移を長期間観察することで印加後の自律拍動リズムの安定性を評価する必要があると考えられる.

4. ま　と　め

本研究では, 培養心筋組織の Ca ダイナミクスと自発電気活動を同時に観測することが可能な実験系を構築した. この実験系により, 培養心筋細胞の電気活動と Ca ダイナミクスに関し汎用的な評価が可能となったことを示した. また培養組織に時空間的に制御可能された電気刺激を印加することで, 心筋組織の自律拍動リズムに人為的な変化をもたらすことが可能であることが示された. この系を用いた実験より, 今後心筋細胞のメカニズム解明に関し新たな知見を与えることが可能であると考えられる.

文　　献

1) Stephan Rohr, Andre G. Kleber, and Jan P. Kucera: TCM **9** [7] (1999) pp. 173–179.
2) Norbert Klauke, Godfrey L. Smith, and Jon Cooper: Biophysical Journal, **85** (2003) pp. 1766-1774.
3) Noriko Inoue, Tomoko Ohkusa, Tomoko Nao, Jong-Kook Lee, Tomo Matumoto, Yuji Hisamatsu, Takashi Satoh, Masafumi Yano, Kenji Yasui, Itsuo Kodama, and Masunori Matsuzaki: Journal of the American College of Cardiology, **44** [4] (2004) pp. 914–922.
4) Gunter Wrobel, Chi-Kong Yeung, Frank Sommerhage, Mansun Chan, Andreas Offenhausser, and Sven Ingebrandt: 5 th Int. Meeting on Substrate-Integrated Microelectrodes, (2006) pp. 115–116.
5) Igor R. Efimov, Vladimir P. Nikolski, and Guy Salama: Circ. Res. 2004, **95** (2004) pp. 21–33.
6) DS Rosenbaum and J Jalife: Future Publishing Company Inc., (2001)
7) Frank Sommerhage*, Mathias Schindler, Günter Wrobel, Sven Ingebrandt, Andreas Offenhäusser: 5th Int. Meeting on Substrate-Integrated Microelectrodes, (2006) pp. 113–114.
8) H. Lohmann, A. Bussek, M. Meier, M. Schmidt, E. Wettwer, U. Ravens: 5 th Int. Meeting on Substrate-Integrated Microelectrodes, (2006) pp. 111–112.
9) Altred Stett, Ulich Egert, Elke Guenther, et al: Anal. Bioanal. Chem, **377** (2003) pp. 486–495.
10) 武内彬正, 小川　肇, 森口裕之, 李　鍾国, 野城真理, 小谷　潔, 神保泰彦: 電学論 C, **128** [7] (2008) pp. 1064–1069.

複数の蓄熱器をもつ熱音響自励振動系の臨界温度

琵　琶　哲　志*

Critical Onset Temperature of Spontaneous Gas Oscillations in Thermoacoustic Systems with Multiple Regenerators

Tetsushi BIWA

Thermally induced oscillation of a gas column can be viewed as a kind of heat engines, since some acoustical work is generated from heat. In recent years a thermoacoustic heat engine has received considerable interest in connection with related fields of application, because of its potential applicability as an energy conversion device without any moving parts. Lowering the critical temperature would be of great importance for the application such as the recovery of waste heat energy. In this work we study the critical onset temperature of spontaneous gas oscillations in thermoacoustic systems with multiple regenerators. The critical temperature decreases down to 494 K, whereas that of the original system with a single regenerator is 570 K. Further increase of the number of regenerator resulted in the lower critical temperature of 450 K.

1. は じ め に

「音波」というと媒質である気体が断熱的に圧縮と膨張を繰り返す断熱音波を指すことが多い. 管内を伝播する管内音波でも, 初等的な教科書ではもっぱら断熱音波の問題として扱う. しかし, 流体と管壁の間の熱交換が可能なほど細い管内の音波は, 注目すべき多様な熱流体現象「熱音響現象」を引き起こす.

細い気柱管の一端を加熱するだけで管内の気柱がひとりでに振動を開始することがある. このような現象は熱音響自励振動と呼ばれている. 熱音響自励振動には, 古くはソンドハウス管やレイケ管, または「吉備津の釜」があるが, 20 世紀に入ってからタコニス振動が液体ヘリウムの普及とともに知られるようになった.

熱音響自励振動は, 流体力学の安定問題として長く研究されてきた歴史を持つ. Kramers が取り組んだタコニス振動の安定限界に関する問題は, 1969 年以降, Rott により階段型温度分布の管を仮定することで一応の解決を見た. 気柱が不安定となって自励振動が発生する臨界温度は, 音波の角振動数 ω と流体の熱緩和時間 τ の積で与えられる無次元パラメータ $\omega\tau$ の関数として実質的に表される. なお, 熱緩和時間 τ は温度拡散係数 α と r_0 を用いて $2\alpha/r_0^2$ で与えられる. $\omega\tau$ は流体と管壁の間の熱交換の善し悪しを示すパラメータで, $\omega\tau \gg 1$ のとき流体は断熱可逆的, $\omega\tau \ll 1$ のときは等温可逆的に運動する. 中間的な場合には流体と管壁の間の熱交換は不可逆的である. 理論的に予測された臨界温度は実験的にも検証されている.

熱音響自励振動に対して熱力学の立場から取り組んだのは米国の Ceperley である. 彼は 1979 年の論文でピストンが不要のスターリングエンジンを提案している[1]. スターリングエンジンは, 高温・低温の熱交換器に挟まれた蓄熱器と呼ばれる多孔体の両側に往復動ピストンを備えた構造をもつエンジンである. 彼の提案は, 進行波音波中の圧力振動と流速振動の間の位相関係が, スターリングエンジンにおける振動流体の位相関係と同じことに基づく. スターリングエンジンが往復動ピストンを使って蓄熱器内の流体を振動させスターリングサイクルを実行するのと同様に, 蓄熱器を進行波音波が通過するときには, 音波は圧力振動と流速振動に伴い「圧縮」—「加熱」—「膨張」—「冷却」からなる熱力学的サイクルを実行する. 彼のアイデアは気柱の不安定振動の問題が音波を使った熱機関へと進化するきっかけとなった.

彼の提示した熱力学的な視点はロスアラモス研究所や日本国内のグループに引き継がれ, 加熱することで音波を動力として発生する「熱音響エンジン」の開発へとつながった. 現在までに報告されている熱音響エンジンは 3 つのタイプに分類される. 図 1(a) は共鳴管型定在波音波エンジン[2]を示す. 両端を閉じた薄肉の中空管 (共鳴管) の内部には気体が充填されている. 共鳴管の中には $\omega\tau$

2009 年 2 月 2 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)

がπ程度の「スタック」と呼ばれる積層平板が管の端から1/4程度, すなわち圧力の腹と流速の腹の中間に備えつけられている. スタックの両端に臨界値以上の温度差を与えることで, 定在波音波が自発的に発生する. このとき, スタック内部では流体と固体平板の間の不可逆的熱交換を通じて定在波音波がエネルギー変換を実行する.

図1(b)にはループ管型進行波音波エンジン[3]を示す. このエンジンは愛教大の矢崎らにより世界に先駆けて開発された. ループ型エンジンではもっぱら$\omega\tau < \pi$のスタックを備えており, 内部で起こる流体と固体平板の間の等温可逆的な熱交換を通じてスターリングサイクルと同等の熱力学的サイクルを行う. 本質的にはカルノー効率が期待されるエンジンである. 図1(c)のエンジンはループ型エンジンに枝管共鳴管をつけた形を有する[4]. このエンジンでは積層平板の代わりにもっと狭い流路を持つ積層金属メッシュで構成される「蓄熱器」を有する. 蓄熱器はなるべく分岐点に近づける方がよい[5]. 蓄熱器では$\omega\tau \ll 1$でありより等温可逆的な熱交換のもとでエネルギー変換が実行される. このタイプのエンジンではカルノー効率の40%に達する高い効率が報告されている.

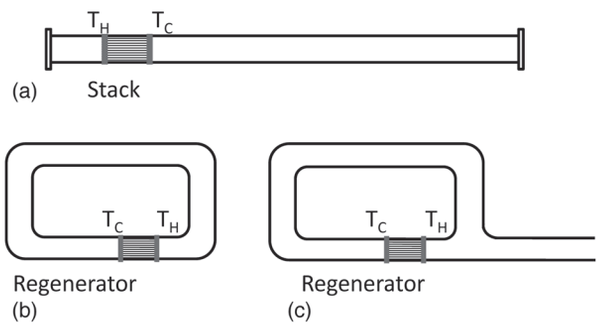


図 1. 共鳴管型定在波音波エンジン(a), ループ管型進行波音波エンジン (b) と枝管共鳴管付きループ管型進行は音波エンジン (c).

高い効率が実証されたことで, 可動部品を必要とせず, しかも安価で長寿命のエネルギー変換デバイスとして熱音響エンジンは注目され始めた. 音波による逆スターリングサイクルに基づく冷凍も可能なことから, 天然ガス液化冷凍機への適用例があるほか, 宇宙衛星搭載用の発電機にも適用が検討されている. どちらの例でも使用する熱音響エンジンの臨界温度差は600℃から800℃程度の高温である. 臨界温度差が100℃程度までに低下すれば, より多様な使い道が広がる可能性がある. 各種産業炉からの廃熱や太陽光エネルギーの有効利用を可能にするデバイスとして期待が持たれている.

本研究では, 熱音響自励振動系の臨界温度を下げる方法について検討した. 図1(a)〜(c)に示す系では臨界値を左右するパラメータは今のところ2つある. 一つは$\omega\tau$であり, もう一つはスタックもしくは蓄熱器を配置する位置である. 本研究では, 第2の蓄熱器もしくはスタックを系に加えることを提案する. 複数箇所を同時に加熱することで臨界温度が下げられると考えたからである. 問題はどのような$\omega\tau$を有する多孔体を, 系のどこに挿入すべきか, である.

定在波熱音響エンジンが発生する音響パワーを増大させる目的で第2の蓄熱器を使用した実験例がある[6]. これによれば定在波音波の圧力の腹の位置が蓄熱器を挿入すべきsweet spotである. 圧力の腹では局所的に進行波と同じく圧力と流速が同位相であってしかも流速振幅が小さく粘性散逸が抑制できるからである. しかし, sweet spotに蓄熱器を挿入したことで, 臨界温度が下がったかどうかについては報告されていない. そこで図1(a)に示す定在波音波エンジンにおいて, その圧力の腹の位置に蓄熱器 ($\omega\tau = 0.3$) を挿入して臨界温度がどのように変化するかを調べるとともに, スタック ($\omega\tau = 3.3$) も試してみた.

2. 実 験 装 置

本実験で使用した装置を図2に示す. 全長が3540 mm, 管内径が40 mmのステンレス共鳴管は両端を閉じ, 内部には作動気体として大気圧空気を充填した. 管の端から470 mmの位置に長さ40 mmスタックを設置した. スタックはセラミックス製触媒担体を使用した. この触媒担体は一辺$2r_0$が1.1 mmの正方形の穴を多数備えた構造をしている. 発振角振動数ωと作動気体の熱緩和時間$\tau(=2\alpha/r_0^2)$から求めた$\omega\tau$の値は室温では4.5である. スタック両端には高温および低温の熱交換器を置いた. どちらも厚さ0.5 mmの平行平板を1 mm間隔で管軸方向と平行に並べた構造を持つ. 高温熱交換器の外周にはシースヒーターを巻き付けその温度T_Hをコントロールした. また低温熱交換器外周には冷却水を流した銅パイプを巻き付け, その温度T_Cを室温に保った.

両端を平板で閉じたとき, この系は定在波型音波エンジンとして動作する. T_Cを室温に保つとき, 臨界温度T_Hは570 Kであることを実験的に確認した. 臨界温度以上では$f = \omega(2\pi) = 98$ Hzの共鳴音波が発生するが, これは気柱共鳴管の2次モードに相当する. このおかげで共鳴管の中心部には圧力の腹 (流速の節) が形成される. 閉端から1770 mmの共鳴管中心位置を原点にとった軸座標Xをとり, $-600 < X < 300$ mmの位置に長さ40 mmの第2の蓄熱器もしくはスタックを挿入することにした. 蓄熱器はメッシュナンバーが#60のステンレス金網を積層して使用し, スタックには$r_0 = 0.47$ mmのセラミックス触媒担体を使用した. それぞれの$\omega\tau$は0.3と3.2である. 第2蓄熱器も第2スタックもそれぞれ第1スタックと同様, 高温と低温の熱交換器で挟み込んで所

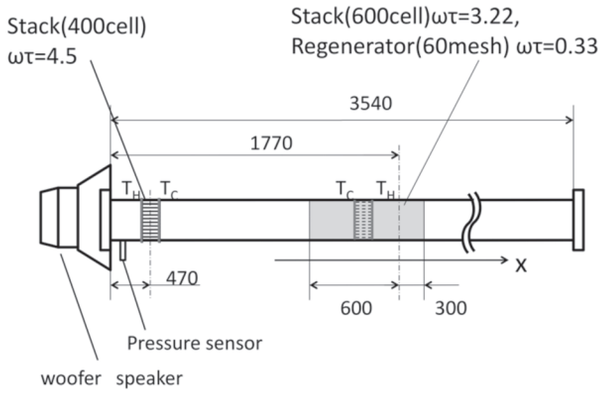


図 2. 実験装置概略図.

定の位置に設置した. どちらも温度勾配は正となるように与えた.

3. 実験方法 (Q 値による臨界温度予測)

本研究では, 熱音響自励振動系の臨界温度を調べるために Q 値に着目した. Q 値は次式

$$Q = \omega \frac{E_{st}}{\dot{E}} \tag{1}$$

で与えられる. ここで E_{st} は気柱管内に蓄えられた音響エネルギーを表し, $\dot{E} > 0$ は系の単位時間あたりのエネルギー散逸の割合を表す. 温度勾配が存在しなければ, 熱音響自励振動系ではエネルギー散逸のため, Q 値が有限となる. そのため外部から強制振動して音響エネルギーを供給しなければ定常振動を維持することができない. しかし, 臨界温度以上ではスタックが音源として動作し, 外部からエネルギーの供給がなくても振動が維持される. そのため, 臨界点近傍に近づくに従って Q 値は発散的に増大すると考えられる[7].

Q 値を測定する方法には 3 つの方法がある. 1 つめは定義に基づく方法であり, 角振動数 f で定常的に強制振動しているときの系の音響エネルギーと E_{st} と音源から共鳴管に流れ込むエネルギー流 E を直接実験的に求める[8]. 2 つめは系に加えた初期ゆらぎの減衰を観測して, その振幅の減衰定数から Q 値を求める方法である. 3 つめは外力の周波数を変化させて描いた共鳴曲線の半値幅から求める方法である. 1 つめの方法は正確であるが, 他の 2 つの方法に比べて実験に膨大な時間を必要とする. 2 つめの方法は簡便だが, ゆらぎによって複数の振動モードが励起される場合, どのモードに関連した Q 値を求めることになるのか明確ではない. そこで本研究では 3 つめの共鳴曲線から求める方法を採用することにした. この方法は実験が簡単な上に, 調べる振動モードも特定可能である.

共鳴曲線により Q 値を求めるために, 図 2 の実験装置の左端の平板をウーハースピーカに接続したダイナミックベローズに置き換えた. この駆動ユニットにより共鳴管の気密を保ったまま気柱管を強制振動できる. スピーカにはパワーアンプを介して発振器に接続した. 発振器では 5.0 から 120 Hz まで連続的に周波数 f を変化させた. この時生じる共鳴管内圧力を, スピーカに近い位置に取り付けた圧力センサーで計測した. 発振器および圧力センサーからの出力電圧をスペクトルアナライザーで計測し, それぞれのフーリエスペクトルを求めた. 両者の比で与えられる伝達関数 $p(f)$ から求めた $|p(f)|^2$ を f に対して図示して共鳴曲線を得た.

図 3(a) には, 第 1 スタックだけを備えた系に対して得られた共鳴曲線を示す. ピーク周波数は温度の増加とともにやや高周波数側へシフトするが, 45 Hz 近傍のピークは基本モード, 100 Hz 近傍のピークが 2 次モードに相当する. 得られた共鳴曲線をローレンツ曲線

$$y = y_0 + \frac{A}{(f - f_0)^2 + B} \tag{2}$$

を用いて近似し, 共鳴曲線の半値幅 $\Delta f = 2\sqrt{B}$ とピーク周波数 f_0 を求め, 通常の手続きに従って Q 値を次式

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \tag{3}$$

で決定した. 図 3(b) は得られた Q 値の逆数を高温熱交換器温度 T_H の関数として示した. 基本モードと 2 次モードもどちらも T_H の増加とともに $1/Q$ は減少するが, 2 次モードの $1/Q$ の方がより低温で 0 に近くなる. $1/Q = 0$ となる温度はおよそ 572 K であった. これはスピーカーを外して平板に戻したとき系が示す臨界温度と一致することが分かった. つまり, $1/Q$ の温度依存性を調べ, $1/Q$-T_H 曲線を適当に外挿することで臨界温度に達することなく臨界温度を予測することが可能である. 以下では第 2 蓄熱器, 第 2 スタックを挿入した系での共鳴曲線とそれから得られる臨界温度について示す.

4. 実 験 結 果

4.1 蓄熱器 ($\omega\tau = 0.3$)

図 4 は第 2 蓄熱器の位置を共鳴管中心位置から変化させたときに得られる Q 値を示す. 図には第 1 スタックおよび第 2 蓄熱器の高温端温度 T_H がどちらも 296 K, 373 K, 473 K の場合の Q 値を示している. T_H が増加したときの Q 値の顕著な増大が観測されるのは, 第 2 蓄熱器を共鳴管中心 ($X = 0$) の位置に置いたときのみである. この位置では圧力と流速が同位相であり, しかも粘性散逸が極小となるので妥当な結果である. 蓄熱器にとっては圧力の腹の位置が最適位置であり, 最大値 $Q = 64$ が得られる. しかし, この位置から 100 mm ほどずれるともはや Q 値の温度差による顕著な増大は観測されなくなる. 最適位置が局所的であるという意味で, sweet

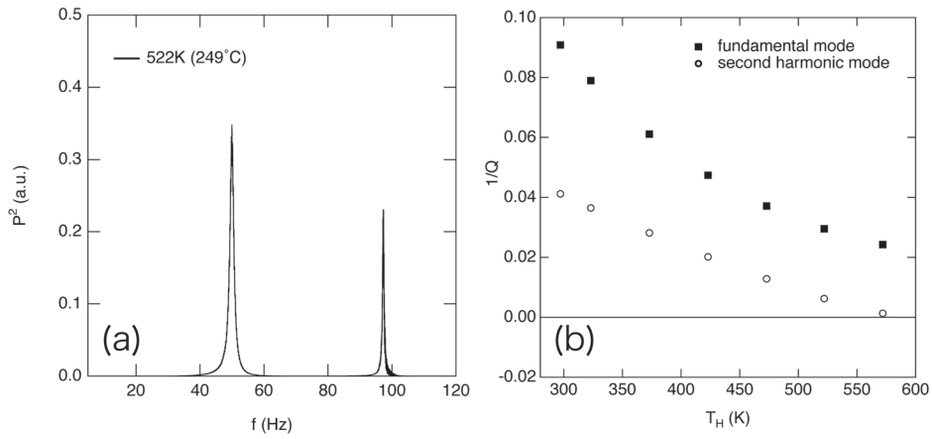


図 3. 第 1 スタックのみの系において高温端温度 T_H を 522 K にしたときの共鳴曲線 (a) と共鳴曲線から得られた Q 値の逆数と高温端温度 T_H の関係 (b).

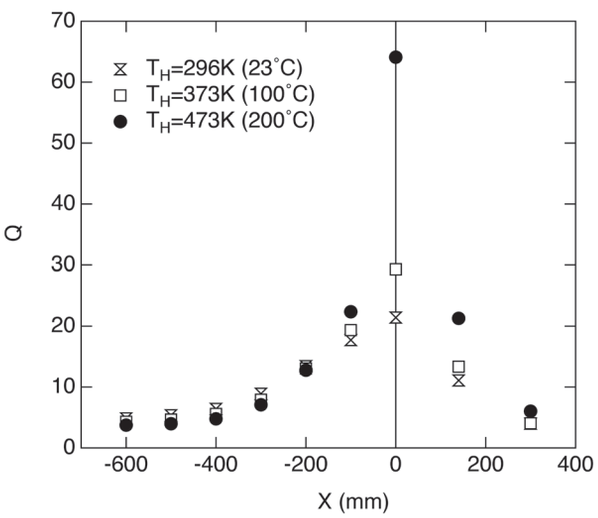


図 4. Q 値と第 2 蓄熱器を挿入する位置の関係.

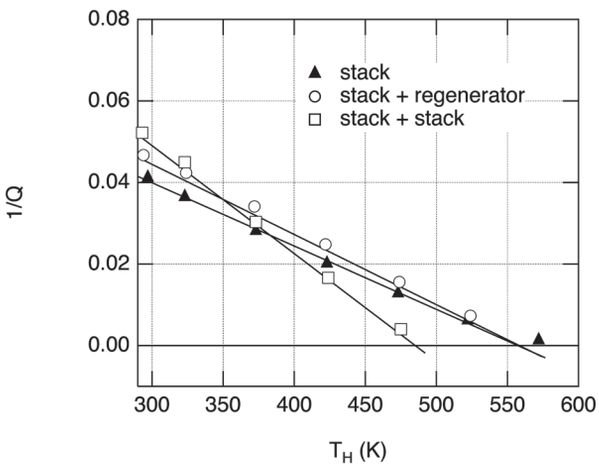


図 5. Q 値の逆数と高温端温度 T_H の関係.

spot という呼称は的確に要点を捉えている.

臨界温度を調べるために, $X=0$ mm に第 2 蓄熱器を置いたときの $1/Q$ の温度依存性を図示してみた. 図 5 によれば, $1/Q$ が 0 となる温度はおよそ 570 K であり, 第 1 スタックのみの時とほとんど同じ結果となった. 第 2 蓄熱器の存在するときの方が $1/Q$ の温度に対する減少割合は大きく, 確かに音響エネルギー生成に蓄熱器に与えた温度勾配が寄与していることを表している. しかし, 温度勾配のないときの $1/Q$ が第 2 蓄熱器を持たない場合よりもやや大きいために, 臨界温度は結果的にほとんど変化しなかったといえる. 室温での Q の減少は第 2 蓄熱器に由来する粘性散逸が原因である. 第 2 蓄熱器を使用して臨界温度を下げるには, 軸方向長さのより短い蓄熱器を使用するか, 流路半径を大きくしてむしろスタックに近い状態を実現することが必要であると結論できる.

4.2 スタック ($\omega\tau = 3.2$)

図 6 に第 2 スタックの位置を共鳴管中心位置から変化させたときに得られる Q 値を示す. 図には T_H が 296 K, 373 K, 473 K の場合の Q 値を示している. T_H が増加したときの Q 値の増大は著しく, その最大値は 250 にも達している. これは蓄熱器の場合により得られた同じ T_H における Q 値の最大値のおよそ 4 倍近い. Q 値の増大は蓄熱器の場合よりも幅広い範囲, $-400<X<-100$ mm の範囲で観測された. この sweet area が圧力の腹の位置とはややずれた場所に位置する点も蓄熱器とは異なる. この事実は, 蓄熱器内で起こる気体と固体壁の間の熱交換が本質的に可逆的であるのに対して, スタック内では不可逆的であることに関係している[9].

臨界温度を調べるために, $X=-300$ mm に第 2 スタックを置いたときの $1/Q$ の温度依存性を調べ, 蓄熱器 ($X=0$ mm) の結果と合わせて図 5 に示した. 室温では $1/Q$ はやや大きいが, T_H の増加に伴う $1/Q$ の減少は著しく, $T_H=490$ K で $1/Q=0$ となる振る舞いを示した. スピーカを平板に変更したときに観測された臨界温度は

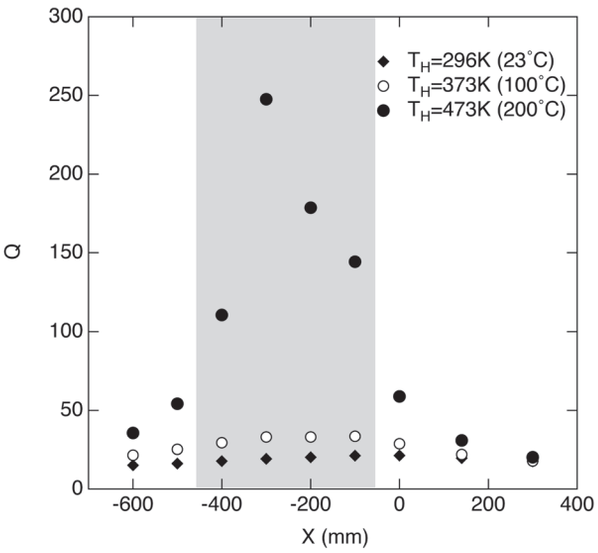


図 6. Q 値と第 2 スタックを挿入する位置の関係.

493 K だったので, 臨界値の予測は正しいことが分かる. 第一スタックのみの場合には臨界値は 570 K だったので, 第 2 スタックの追加でおよそ 80 K もの低下が得られた. この結果をもとにさらに臨界温度を下げることを試みた.

第 2 スタックを挿入すべき場所 sweet area は共鳴管の左端から見て圧力の腹の手前に広がっている. しかも sweet area は, 決して局所的ではなく複数の蓄熱器がおけるほど空間的に広い領域に広がっている. そこで, 共鳴管中央付近には第 2 第 3 のスタックを, そして共鳴管右端近傍に第 4 スタックを挿入してみた. スタック個数が 1, 2, 4 の場合について $1/Q$ の温度依存性を図 7 に示した. これによれば, スタックを 4 つ挿入したときには 450 K の臨界温度が得られている. 実際にスピーカを外して平板に戻してみたとろ, 系の臨界温度は 454 K であった. 臨界温度以上ではスタックの個数が多いほど, より大きな音圧が発生することも確認している. 複数のスタックを用いることは, 臨界温度を下げるだけでなく, 得られる音響パワーを増大するのに効果的である.

ま　と　め

本研究では, 熱音響自励振動系の臨界温度を, 加熱部分を増やすことで下げることを試みた. 第 2 スタックを挿入すべき位置を特定した. 加えるスタックを合計 4 つに増やすことで, スタックが 1 カ所の場合には 570 K であった臨界温度が 450 K にまで低下することが分かった. 室温部との温度差 ΔT はたかだか 150 K である. 100℃ から 200℃ 程度の熱源は様々なところにあるが, 使われないままのことが多い. この技術を応用して, 低温廃熱を使った熱駆動型クーラーや発電機の開発に結びつけたい.

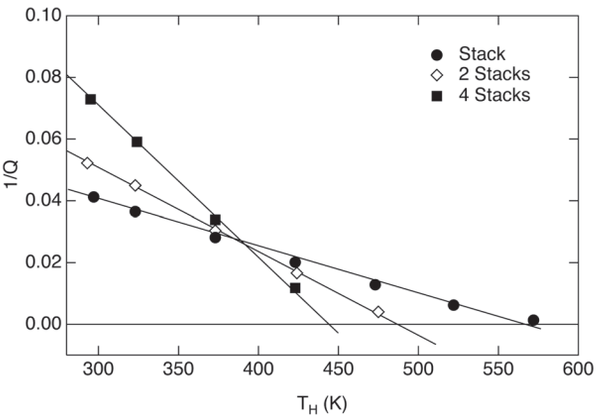


図 7. Q 値の逆数と高温端温度 T_H の関係. スタック個数が 1, 2, 4 の場合を示す.

参　考　文　献

1) P. H. Ceperley, J. Acoust. Soc. Am. **66**, (1979) 1508.
2) G. W. Swift, J. Acoust. Soc. Am. **84**, (1988) 1145.
3) T. Yazaki, A. Iwata, T. Maekawa, and A. Tominaga, Phys. Rev. Lett. **81**, (1998) 3128.
4) S. Backhaus and G. W. Swift, Nature **399**, (1999) 335.
5) D. Gardner and G. Swift, J. Acoust. Soc. Am. **114**, (2003) 1905.
6) Y. Ueda, T. Biwa, U. Mizutani, T. Yazaki, J. Acoust. Soc. Am. **115**, (2004) 1134.
7) A. Atchley, H. Bass, T. Hofler, and H. Lin, J. Acoust. Soc. Am. **91**, (1992) 734.
8) T. Biwa, Y. Ueda, H. Nomura and U. Mizutani, Phys. Rev. E **72**, (2005) 026601.
9) T. Biwa, Y. Tashiro, U. Mizutani, M. Kozuka, T. Yazaki, Phys. Rev. E **69**, (2004) 066304.

ドライバの運転行動と脳内機能測定による判断機能の可視化とその機能の解明

小　竹　元　基*

Analysis on a Gudgement Function within a Brain-activity during Driving

Motoki SHINO

In recent years, increasing number of traffic accidents has become serious social problem in Japan. In order to deal with this problem, our study aims to develop the information assistance system by analyzing information processing ability (IPA) of each driver. By changing load on judgment by recognition and manipulation, we analyzed on the characteristics of IPA during drive and the relationship between IPA and the load. Concretely, we constructed a situation where a passenger ran into a straight way by using a driving simulator, and in the situation measured oxygenated hemoglobin concentration in the frontal association cortex and IPA of each driver. Based on the result, we verified the adequacy of a quantitative grasp method of driver's IPA which we had proposed last year.

1. は　じ　め　に

近年, わが国の交通事故による死傷者数及び死傷事故件数が増加傾向にあり, 過去最高の水準である. その効果的な事故防止対策の必要性が高まっている. 現在の対策として,法制面では警察や教習所での安全講習などが, インフラ面では標識の設置などが行われている. またデバイス面では, 車両運動制御システムや, ドライバに情報を与えることにより安全運転を支援する情報支援システムの開発・導入が多く行われている. 中でも, 情報支援システムは警報音と違ってドライバに様々な情報を提供できる可能性があるため, 新たな事故予防技術として注目されている. しかし, 図1に示すように, 情報を与えすぎると不安全運転を起こすことが既存研究で判明しており[1], どれだけの情報をどのタイミングでドライバに与えてよいかが課題となる. 本研究では, 運転中のドライバが道路環境情報の処理と, 支援情報を始めとした外部情報の処理を行っていると考え, 脳内で単位時間当たりに処理出来る外部情報の量を情報処理能力 (IPA: Information Processing Ability) として定義し, 情報処理能力とその影響要因との関連性を把握することを目的とする.

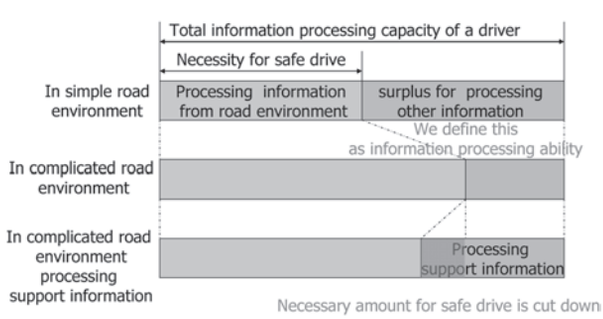


Fig. 1. Concept of information processing capacity during driving

本報告では, ドライバの運転行動における脳内で行われる判断機能の可視化とその機能に関する考察を行った. 具体的には, 運転時の情報処理能力への影響要因を特定し, その影響を捉える運転環境を設定した. その後, 既報での結果も踏まえ, 情報処理能力を定量化する手法を検討し, 最後に設定した運転環境下で, 情報処理能力の測定を行い, 情報処理能力とその影響要因の関連性を考察した.

2. 運転中の情報処理能力の仮説

2.1. 情報処理能力の定義

運転中の道路環境は時々刻々と変化するため, 道路環境の変化に伴い, ドライバが処理する情報量も時々刻々変化する. 運転者が処理できる総情報量を一定であると仮定すると, 運転以外に外部から処理できる情報量も時々刻々変化することが考えられる. よって, 本研究では, 1秒あたりに運転者が処理できる外部から入力される情報量を情報処理能力 [bit/sec] と定義し, 以降は, 情報受容

2009年2月2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)

性を運転中の道路環境と運転者の情報処理能力の関係性により検討する. 具体的には, 著者は, 道路環境情報量と外部情報量には相互関係があると考え, 道路環境情報を処理するために必要な行動変化と情報を処理する能力の変化を時間軸に沿って可視化し, 評価した.

2.2. 情報処理能力への影響要因

運転中のドライバの情報処理モデルにおける情報処理能力の位置付けを明確化する. この際, ドライバの情報処理モデルを客観的に捉えるため, メカトロニクスの情報処理モデルとの対応付けを行った. 両者のモデルを図 2 に示す. ドライバの情報処理モデルは「認知」,「判断」,

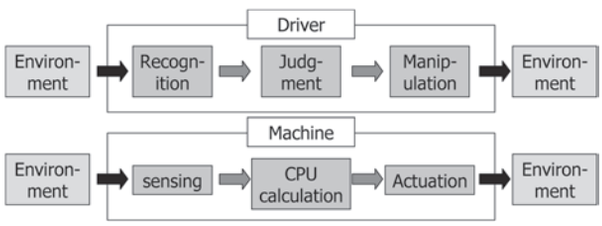


Fig. 2. Information processing model of driver and machine system

「操作」からなり, 運転者の脳を情報処理演算装置であると考えると, メカトロニクスの情報処理モデルの「センシング」,「CPU 演算」,「アクチュエート」に対応すると考えられる. CPU の情報処理性能が, センシングした情報に基づき動作するという入出力の負荷により決定されることから, 判断過程における情報処理性能, つまり情報処理能力が認知, 操作による判断過程への負担により決定されると考えた. 本研究では, この負担を判断負荷と呼び, 情報処理能力の影響因子を認知, 操作の持つ判断負荷と考えた. また, これらの判断負荷は, 認知内容, 操作内容により決定され, それぞれが複数存在すると判断負荷に重み付けがなされると考え, 影響因子である認知・操作の持つ判断負荷と情報処理能力の関係を図 3 のように捉えた.

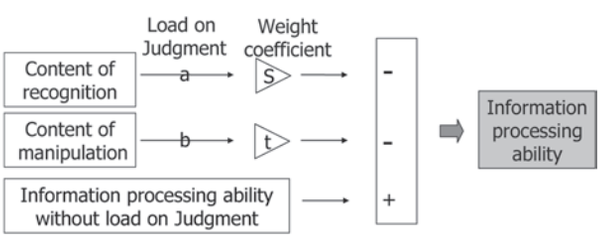


Fig. 3. Information processing ability of driver

3. 判断負荷の影響把握に適した運転環境設定

判断負荷の影響が捉えやすいように運転環境の必要条件を設定した. 設定した必要条件を以下に示す.

① 判断負荷により情報処理能力の変化を捉えやすい.

② 判断負荷の程度により情報処理能力変化の程度を捉えやすい.

①, ② の条件を踏まえ, 運転環境を「直線路進行中, 歩行者の飛び出しに対しブレーキを踏むか判断する」とした. この運転環境は, 急な飛び出しによって条件 ① を, 飛び出しタイミングを変化させることで条件 ② を満たす. なお, 飛び出しタイミングは, 歩行者が飛び出す際の自車と歩行者との距離 X により設定した. この運転環境において, 認知内容は「距離 X で飛び出す歩行者」, 操作内容は「ブレーキ」であり, これらが持つ判断負荷と情報処理能力の関連性を検討した.

4. 情報処理能力測定手法の検討

4.1. 情報処理能力測定手法の特徴

情報処理能力は, 前述の通り, 判断負荷の影響を受けるため, その測定手法としては以下の 2 つが考えられる.

1. 判断を司る脳の部位の活動から判断負荷をモニタリングすることで, 情報処理能力を測定する.

2. 判断負荷の影響により変化する作業成績から, 情報処理能力を測定する.

これらの手法は, それぞれ利点と欠点を有する. 前者は情報処理能力の真値を表すが, 生体情報は外乱が不特定多数であるため, 測定結果の変化が何に起因するか不明確であり, 結果の解釈が難しい. 一方, 後者は生体情報ほど外乱がなく, 測定結果の解釈が比較的容易である. しかしこの手法は, 判断結果である行動から情報処理能力を間接的に計測しており, 真値かは不明確である. 上記を踏まえ, 本研究では, 情報処理能力測定手法として作業成績を指標とする測定を用い, その妥当性を検証する手法として脳内活動測定を用いた. ここで, 情報処理能力は, 時々刻々変化する処理可能な外部情報量を指すため, 両手法の必要条件として, 定量的測定, 時系列測定, 運転時測定の 3 つが挙げられる. この 3 条件を満たす手法として, 作業成績測定に関しては副次課題法を, 脳内活動測定に関しては脳内ヘモグロビン (Hb) 濃度の変化測定を用いた.

4.2. 副次課題法を用いた情報処理能力測定手法

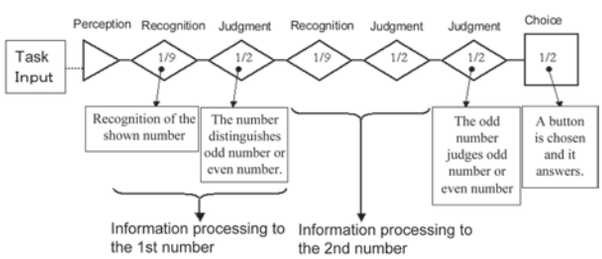
既報において, 副次課題法を用いた情報処理能力測定手法の開発を行ってきた[2]. 副次課題法とは, メインタスク実行中にサブタスクを課し, 情報量のわかっているサブタスクの成績から, 測定対象でおるメインタスクにおける情報処理負荷を定量化する手法である. 作業中のオペレータの受容可能な情報量の定量化手法として提案し, 有効性が示されている[3]. そこで, 本研究で対象とするメインタスク及びサブタスクを以下のように設定した.

メインタスク: 通常時の運転を行うこと (一定以上のパフォーマンスを保った運転行動).

サブタスク: 聴覚課題を出来るだけ早く口頭で回答す

ること.

具体的な聴覚課題としては, 音声合成ソフトウェアで作成した「あ」「い」「う」「え」「お」5 種類の音の中から 4 音を無作為に選び, 1 音を 0.25 秒としてスピーカから連続して再生した. そこで, その中に「あ」がいくつあったかを回答する課題を設定した. また, この課題が持つ情報量は情報理論に基づいて決定した. まず, 最初の 1 音を運転者が認知する際,「あ」から「お」の 5 音の中のいずれかが 1/5 の確率で提示される. そして, それが「あ」であるかどうかを 1/2 の確率で判断する. 2, 3, 4 文字目も同様に提示され, 最後に, 提示された 4 音の中に「あ」がいくつ存在したか, 0 個から 4 個までの 1/5 の確率で回答する. これらの確率を全て掛け合わせると 1/50000 となり, 情報理論に基づいて[4], 課題情報量を ($\log_2$ 1/50000＝) 15.61 bit と定義した. 2 音の場合の情報処理の流れを図 4 に示す.



$$-\log_2 (1/9 \times 1/2 \times 1/9 \times 1/2 \times 1/2 \times 1/2) = \log_2(1296)$$

$$\text{Information capacity} = 10.34[\text{bit}]$$

Fig. 4. Calculation method of information capacity by using informatics theory in the case of two indication figures

以上のタスクを設定した上で, 回答時間確保のため, 3 秒おきに課題を提示し, 通常時の運転が維持され, サブタスクの正答が得られている状況下において,

情報処理能力 [bit / sec]

＝与えた課題の情報量÷課題回答にかかった時間

により, 情報処理能力を算出した.

4.3. 脳内 Hb 濃度変化測定

脳内活動を測定する非侵襲手法としては, 機能的磁気共鳴画像 (fMRI: functional Magnetic Resonance Imaging) や機能的近赤外分光法 (fNIRS: functional Near-Infrared Spectroscopy) 等が挙げられる. 共に, 脳内活動の指標である Hb 濃度変化を測定できるが, fNIRS は fMRI と比べ時間分解能に優れ, なにより低拘束で測定が可能である. そこで本研究では, fNIRS を用いて判断を司る前頭連合野の Hb 濃度変化を測定することとした.

4.4. fNIRS の測定原理と着目する指標

fNIRS は波長 700〜1000 nm の近赤外光が持つある特性を利用して, Hb 濃度変化を測定している. その特性とは, 骨を含む生体組織を通過する一方で, Hb には吸収されやすいという特性である. Hb には酸素化 Hb(Oxy-Hb) と脱酸素化 Hb(Deoxy-Hb) があり, それぞれ吸収する赤外光の波長が異なる. そのため, 2 波長以上の近赤外光を脳組織に送光し, 脳内で反射した光を受光することで, Oxy-Hb, Deoxy-Hb それぞれの濃度を算出することができる. ただし, ここで算出される Hb 濃度は, 送光してから受光されるまでの平均光路長を 1 とした場合の濃度である. 実際の所, 脳組織は部位によって一定ではなく, そのため平均光路長も一定ではない. それゆえ, fNIRS が測定しているのは厳密には Hb 濃度ではなく, Hb 濃度と光路長の積である. 測定部位が同じであれば平均光路長は一定であるということを踏まえると, fNIRS で測定できるのは時系列での Hb 濃度の「変化」ということになる. 前述した通り, 測定対象は Oxy-Hb と Deoxy-Hb の濃度変化の 2 つあるが, Deoxy-Hb 濃度の挙動が非常に複雑である一方, Oxy-Hb 濃度は, 脳内活動が活発になると上昇し, その後低下することが知られており, 一般的に Oxy-Hb 濃度が脳内活動の指標とされている. 本研究もその考えに基づき, 判断負荷の指標として Oxy-Hb 濃度変化に着目する[5)6)].

5. 運転環境における情報処理能力の測定

5.1. 実験内容

3 章で設定した運転環境「直線路進行中, 歩行者の飛び出しに対しブレーキを踏むか判断する」において, 判断負荷と情報処理能力の関連性を検討する実験を行った. 被験者は判断負荷に対して反応性が高い者が好ましいため, 事前に, 普通免許を有する 5 名の学生において計算タスク下での Oxy-Hb 濃度変化を測定し, その中で顕著な反応を示した 2 名 (被験者 A, B) を被験者とした.

まず, 島津製作所製 NIRStation (OMM 3000) を用いて, fNIRS による前頭連合野での Oxy-Hb 濃度変化測定 (判断負荷測定) を行った. 光ファイバの配置と測定位置を図 5 に示す. 次に, 同じ運転環境において副次課題法

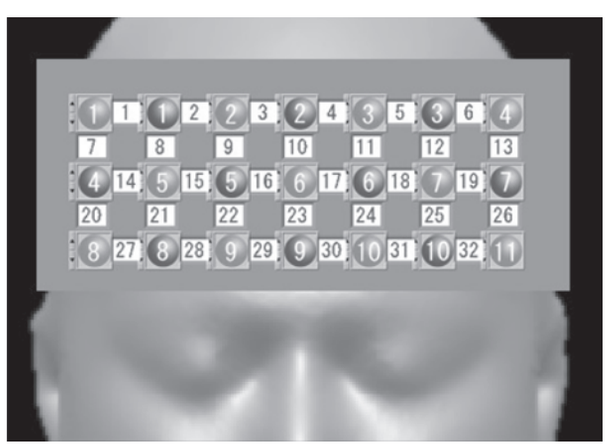


Fig. 5 Position of optical fibers and channels

による情報処理能力測定を行った. 実験においては, 安全性, 再現性の向上を目的に, ドライビングシミュレータを用い, 被験者には測定前に十分に習熟練習させた. 具体的な運転環境を表 1 に, 実験コースを図 6 に示す.

Table 1. Experimental driving situation

	認知内容	操作内容	備考
運転環境1	なし	なし	40km/h の自動走行
運転環境2	飛び出さない歩行者	なし	40km/h の自動走行
運転環境3	X = 90で飛び出す歩行者	なし	40km/h の自動走行
運転環境4	X = 80で飛び出す歩行者	なし	40km/h の自動走行
運転環境5	X = 70で飛び出す歩行者	なし	40km/h の自動走行
運転環境6	X = 70で飛び出す歩行者	ブレーキ	上記に加え，自己判断でブレーキ

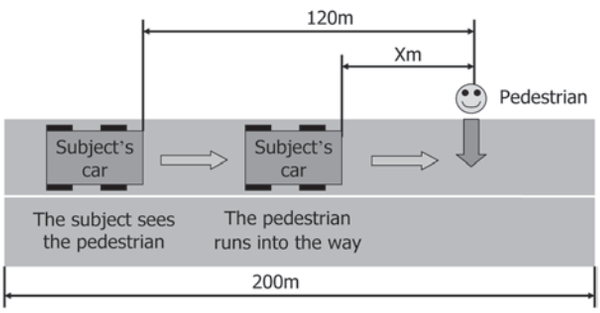


Fig. 6. Course at experimental situation

Oxy-Hb 濃度はその特性上, 不特定要因による変動が大きいので, この変動を軽減できるよう, Oxy-Hb 濃度測定時は次のようにシミュレータを設定した. 運転開始直後は実験コースを走行させず, Oxy-Hb 濃度の安定化を確認後, Oxy-Hb 濃度のベースラインを決定するため, 実験コースと同じ距離の直線路を走行させ, その後実験コースに入るよう設定した. このベースライン (直線路での平均 Oxy-Hb 濃度) を基準に, 判断負荷による Oxy-Hb 濃度変化を定義した. 時間軸に基づき, 概要を図 7 に

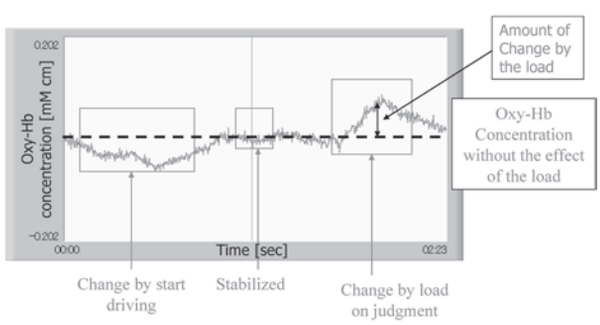


Fig. 7. Definition of Hb concentration change with respect to the traffic situation

示す. また副次課題法を用いた情報処理能力の測定に関しては, 聴覚課題が 3 秒おきに提示されることから, 測定結果が離散的な値となる. 時系列での情報処理能力を測定するには, これでは不十分であるため, 課題提示タイミングをずらしながら計 12 回同じ運転環境において情報処理能力測定を行い, その結果を加算平均することで問題を回避した.

5.2. 実 験 結 果

副次課題法で測定した情報処理能力と判断負荷の指標である Oxy-Hb 濃度について, 変化タイミングを比較した. 具体的には, 生体情報である Oxy-Hb 濃度は, 増加し始めると, 定常値に戻るのに時間を要するため, Oxy-Hb 濃度の増加タイミングと情報処理能力の低下タイミングを比較検討した. 判断負荷の指標である Oxy-Hb 濃度の増加に伴い情報処理能力が低下すれば, 副次課題法を用いた情報処理能力の測定手法に, 時系列の傾向をつかむ上で妥当であると考えられる. なお Oxy-Hb 濃度には, 被験者ごとに顕著に反応したチャンネル (A: ch 29, B: ch 31) の測定結果を利用した. 運転環境 1 から 4 に関しては, 被験者 A, B 共に情報処理能力と Oxy-Hb 濃度において明確な変化は見られなかった. そのため, 本報では少なくとも 1 人の被験者において明確な変化が見られた運転環境 5, 6 に着目した. 運転環境 5, 6 における情報処理能力と Oxy-Hb 濃度の変化をそれぞれ図 8, 図 9 に示す. 運転環境 5 において, 被験者 A に関しては, Oxy-Hb 濃度変化と情報処理能力変化に関連性は見られず, 共に減少してしまった. 一方被験者 B に関しては, 歩行者飛び出し後にほぼ同じタイミングで両者に関連する

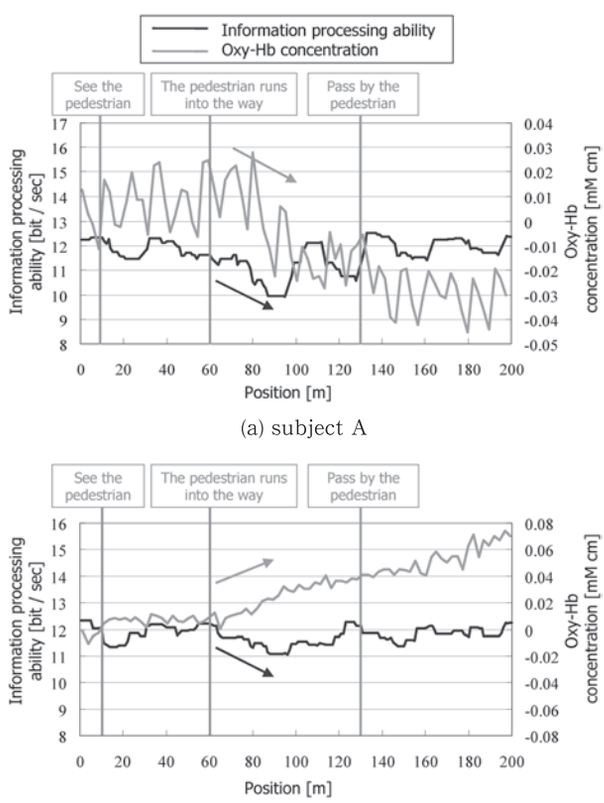
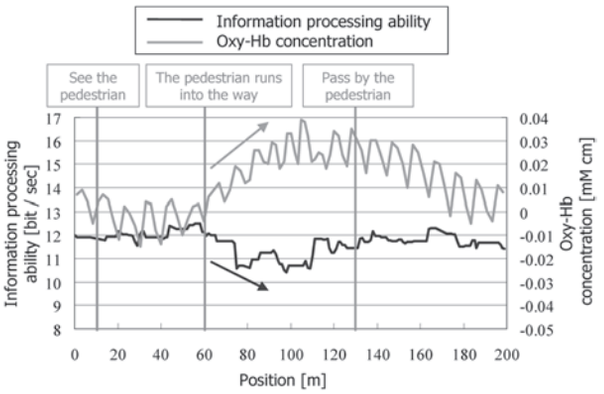
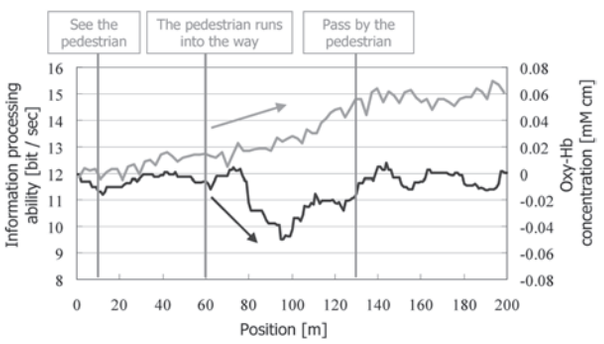


Fig. 8. IPA and Oxy-Hb concentration at drive situation No. 5



(a) subject A

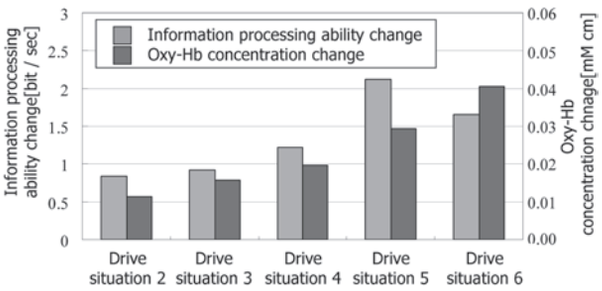


(b) subject B

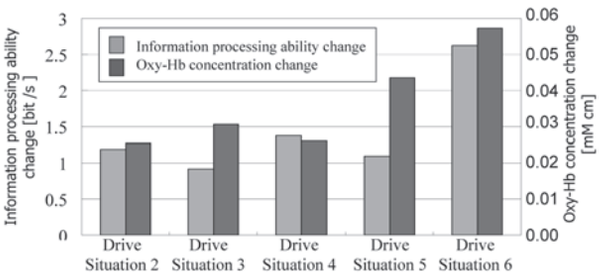
Fig. 9. IPA and Oxy-Hb concentration at drive situation No. 6

変化が見られた. 運転環境 6 においては, 被験者 A, B 共に歩行者飛び出し後に関連する変化が見られ, A では両者の変化タイミングがほぼ同じで, B では Oxy-Hb 濃度が 10 m 程先駆けて変化した. 変化タイミングの差が何に起因するか今後の課題であるが, 総じて Oxy-Hb 濃度変化が顕著な運転環境において, 情報処理能力変化と Oxy-Hb 濃度変化をおこすタイミングに関連性が見られた.

次に, 情報処理能力と Oxy-Hb 濃度について, 変化量の比較を行った. Oxy-Hb 濃度の増加量が多い運転環境ほど情報処理能力の低下量が多ければ, 副次課題法を用いた情報処理能力測定手法の妥当性がえられる. 両者の比較には, 各運転環境における最大変化量を用いた. 変化のベースラインとして, 情報処理能力に関しては, 運転環境 1 での平均情報処理能力を用い, Oxy-Hb 濃度に関しては, 5.1 節で前述した通り, 実験コースに入る前の直線路における平均 Oxy-Hb 濃度を用いた. その際の結果を図 10 に示す. 被験者 A は, ブレーキなしの運転環境において, 情報処理能力低下量と Oxy-Hb 濃度増加量に同じ傾向が見られ, 共に, 飛び出す歩行者までの距離が小さい程増加した. しかし, ブレーキありの運転環境では, 情報処理能力低下量が下がり, Oxy-Hb 濃度と同じ傾向は見られなかった. 被験者 B は, 情報処理能力と



(a) subject A



(b) subject B

Fig. 10. IPA and Oxy-Hb concentration at drive situation No. 2 to No. 6

Oxy-Hb 濃度の変化タイミングに関連性が見られた運転環境 6 において, 情報処理能力低下量, Oxy-Hb 濃度増加量が共に最大となった. しかし, 今回の実験では, 変化タイミングに関連性が見られなかった他の運転環境間では, 共通する傾向は見られなかった. 以上より,「操作内容が同じ運転環境」, もしくは「情報処理能力と Oxy-Hb 濃度の変化タイミングに関連性がある運転環境」という条件下では, 被験者により異なるものの, 情報処理能力と Oxy-Hb 濃度の変化量に関連性が見られた.

上記の結果を条件ごとに表 2 にまとめる. 得られた結果より, 副次課題法を用いた情報処理能力測定手法の妥当性がある程度確認でき, 歩行者の飛び出しタイミングにより異なる判断負荷と情報処理能力の関連性を把握することができた.

Table 2. Relationship between IPA and Oxy-Hb concentration

	変化タイミング	変化量
運転環境1	A：IPA，Oxy-Hb濃度ともに明確な変化なく，関連性見られず B：IPA，Oxy-Hb濃度ともに明確な変化なく，関連性見られず	（IPAの基準値）
運転環境2	A：IPA，Oxy-Hb濃度ともに明確な変化なく，関連性見られず B：IPA，Oxy-Hb濃度ともに明確な変化なく，関連性見られず	A：Xが小さい運転環境ほど，IPA，Oxy-Hb濃度ともに変化量大 B：関連性みられず
運転環境3	A：IPA，Oxy-Hb濃度ともに明確な変化なく，関連性見られず B：IPA，Oxy-Hb濃度ともに明確な変化なく，関連性見られず	
運転環境4	A：IPA，Oxy-Hb濃度ともに明確な変化なく，関連性見られず B：IPA，Oxy-Hb濃度ともに明確な変化なく，関連性見られず	
運転環境5	A：歩行者飛び出し直後，Oxy-Hb濃度低下，IPA低下（関連性無） B：歩行者飛び出し直後，Oxy-Hb濃度増加，IPA低下	
運転環境6	A：歩行者飛び出し直後，Oxy-Hb濃度増加，IPA低下 B：歩行者飛び出し直後，Oxy-Hb濃度増加，10m遅れてIPA低下	A：IPA低下量のみ運転環境5に比べ，低下 B：IPA，Oxy-Hb濃度ともに最大変化量

6. 直線路, 交差点右折における情報処理能力の把握

前章で検討した情報処理能力の把握手法をもとに, 直

線路, 交差点における道路環境が運転者の情報処理能力にどのような影響を及ぼすかシミュレータを用いた実験により検討する. そのため, 道路環境の変化に伴う運転行動 (視認行動と操作行動) と情報処理能力の把握のために必要な聴覚課題での音声反応時間を計測する.

6.1. 実 験 内 容

• 時速 40 km/h で視認対象が存在しない 1000 m の直進コースの走行を指示した.

• 時速 40 km/h で, 道路両側に建物が存在する 150 m の道路を直進し, その後, 対向車や横断歩行者・信号機の存在する交差点コースの走行を指示する. 交差点内では, 安全に交差点を右折することを指示した. 交差点内では, 右折先には横断歩行者が存在し, 対向車も存在する.

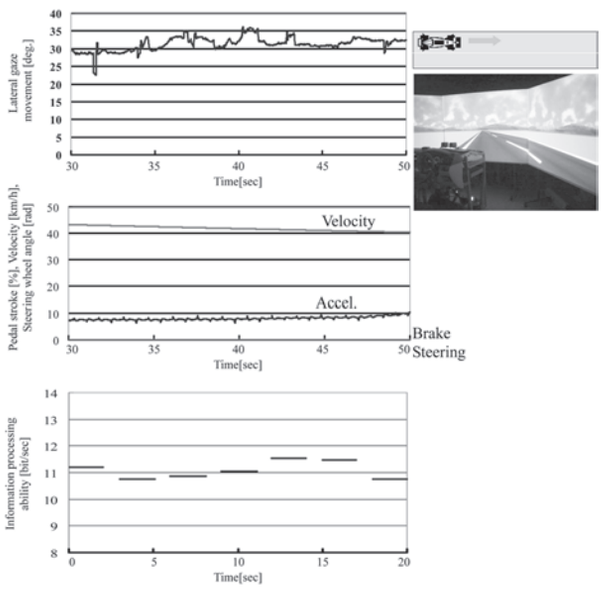
普通運転免許保有の被験者 2 名に対して実験を行い, 十分に習熟練習を行った上で計測を行った. 被験者には, nac 製アイマークレコーダ (EMR8B) を装着し, シミュレータ上のコースを運転させ, メインタスクを運転として行う様に指示し, 余裕がある場合, サブタスクである聴覚課題を行う様に教示した.

6.2. 実 験 結 果

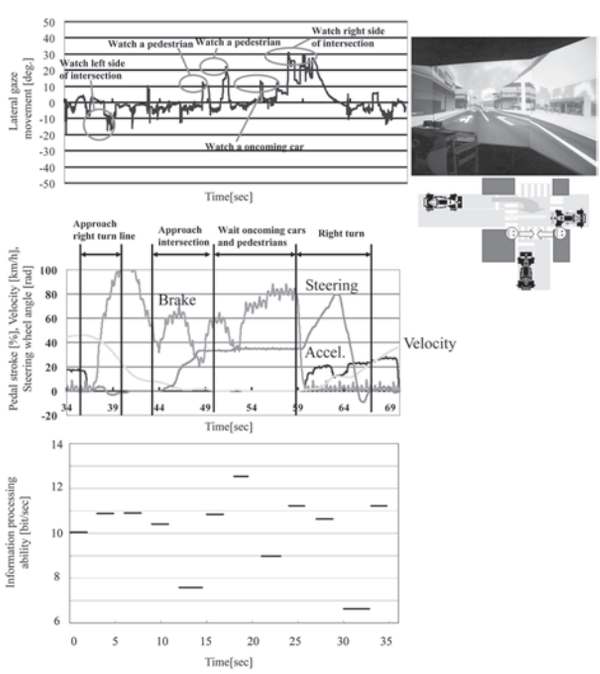
主タスクである運転行動が十分に行えているか, サブタスクとの逆転が起こっていないかを検討し, その後解析を行った. また, 聴覚課題回答での誤答や無答に関しては, 運転者が処理の破綻状態であると考え, 本報では, 情報処理能力の推移を検討することを目的としているため, 正答時の情報処理能力のみを算出した. 本実験での結果を図 11 に示す.

図 11(a) より, 直線コースにおける被験者 A の情報処理能力はほぼ 11 bit/s 一定であり, 被験者 B もほぼ同等であった. これにより道路環境が変化しなければ情報処理能力が変化しないということがわかる. また図 11(b) より, 交差点コースにおいては, 交差点進入直後に, 運転者はブレーキを踏んで減速を行いながらステアリングを操作し, 右折方向へ車両を回頭している. このときの注視対象は路面及び白線であり, 情報処理能力が 7.58 bit/s まで低下している. その後, 交差点では, 対向車, 右折先を視認しながら右折タイミングをうかがっている場面で 9.89 bit/s まで低下し, この場面での操作行動はない. それから, 運転者は安全に右折が可能であるかの状況を視認行動で行い, その判断の結果, アクセル, ステアリングを操作しながら右折を行っている間に 6.63 bit/s まで低下していることが確認できた. 他の部分での情報処理能力は約 11 bit/s であったため, 直線路運転時とほぼ変わらない状態であった.

したがって, 道路環境変化の有無が, 運転時の判断負荷に影響を及ぼし, 脳内で行われる情報処理能力の変化に影響を与えている可能性がえられた. 今回の設定では,



(a) At straight line course (subject A)



(b) At intersection course (subject A)

Fig. 11. Driving behavior and information processing ability

道路環境変化に対する注視行動, 操作行動といったいくつかの要因が複雑に絡み合っているため, 今後は, 道路環境と運転行動の細分化を行い, ミクロ的な分析を行う.

7. 結 論 と 展 望

運転行動と外部情報処理タスクからなる情報処理モデルを仮定し, 運転時の脳内における情報受容の状態を把握することを目的とし検討した結果, 以下に示す知見をえた.

・副次課題法を用いて測定した情報処理能力は，判断負荷の指標である Oxy-Hb 濃度と時間変化のタイミング，変化度合共に関連性があることを示した．

・運転時の判断負荷の度合いと情報処理能力の関連性の可能性を示した．

今後は，道路環境と運転行動の細分化を行うことにより，ミクロ的な分析を進め，被験者数を増やすことにより，運転判断負荷時の情報処理能力の把握手法の確立と精度向上を行う．

参 考 文 献

1) 安川ら他，自動車運転時におけるドライバの情報処理容量の検討，日本機械学会第 15 回交通物流部門大会講演論文集 **No. 06-52**，(2006) pp. 293–296.
2) 小竹ら他，道路環境変化に伴う運転者の情報処理能力の把握とその関連性，日本機械学会第 16 回交通物流部門大会講演論文集 **No. 07–51**，(2007) pp. 267–270.
3) 小竹ら他，オペレータの運転・操作行動時における情報処理能力の評価法の提案，日本機械学会第 15 回交通物流部門大会講演論文集 **No. 06–52,** (2006) pp. 285–288.
4) R. ラックスマンら他，認知心理学と人間の情報処理 情報処理パラダイム，東京サイエンス社
5) 橋崎将典ら他，脳内血中酸素化ヘモグロビン濃度と認知判断パフォーマンスとの関係，ヒューマンインターフェイスシンポジウム 2007
6) 福田正人ら他，近赤外線スペクトロスコピィ NIRS による統合失調症と感情障害の補助診断，医学書院

エバネッセント・マルチフォトンプローブの解像メカニズムの解析

高　橋　哲*

Theoretical Analysis of Resolution Improvement Characteristics of Evanescent Multi-Photon Probe

Satoru TAKAHASHI

We theoretically discussed the characteristic of super resolution microscopy which is formed by a standing evanescent light, which we call as the evanescent multi-photon probe, and an image reconstruction method. The super resolution microscopy is aiming at achieving about a couple dozen of nanometer resolution by exceeding the diffraction limit. In this report, we proved that the optical transfer function (OTF) of standing evanescent light illumination which is transmitted higher frequency sample spectrum by the modulation frequency of standing evanescent light than that of the conventional flat illumination. We also verified that we could achieve the super resolution by reconstructing the high frequency sample spectrum by image reconstruction method.

1. 研 究 背 景

近年, 半導体分野やバイオテクノロジー分野では測定対象の微小化が急速に進んでおり, その研究開発を促進するために, より高分解能での観察が可能な計測技術の重要性が高まっている. 今日, 有効な手法として利用されている主な高分解能計測手法を大きく分類すると, STM や AFM などの走査型プローブ顕微鏡, SEM や TEM などの電子顕微鏡, そして光学顕微鏡がある. 光学顕微鏡は非破壊・非接触計測であるためスループットや物性計測の点で非常に優れている. しかし回折限界による横分解能の限界が数百 nm 程度であるという問題を抱えている. そのため, 回折限界を突破する分解能 (超解像) の必要性が高まるなかで共焦点顕微鏡[1)~5)]や近接場光計測技術[6)7)]などが開発されてきた.

一般に, 近接場光計測技術は, エバネッセント光等により照明された測定試料界面に対して, 先端が微細なファイバープローブや金属プローブ, 固体浸レンズなどの機械的検出プローブからなる, 何らかの近接場光検出ヘッドを, 数 10 nm〜数 100 nm といった極近傍高さまで高精度に近接させ, 二次元面内測定全域にわたり点走査する必要がある. そのため, 一般に近接場光計測技術は, 解像分解能は優れているが, 検出プローブの機械的近接および計測領域点走査に伴うスループット低下の問題が, 本質的に潜在していた. 結果として 100 μm 四方程度の測定領域に対し, 数分から数 10 分程度の長い計測時間が必要となっていた. 本研究は, エバネッセント光を対向励起させたときに生成される染み出し微細周期光エネルギ分布 (エバネッセント・マルチフォトンプローブ) の明輪部一本一本が, 被測定物界面を局在的に照明するという観点で, 従来近接場光計測における「微細な機械的検出プローブ」と物理的に等価であることに着目したものである. すなわち, 本手法は, 測定試料界面に生成されたマルチフォトンプローブ一本一本から発せられる近接場光応答伝搬光情報を, 高開口数光学素子を用いた遠隔伝搬光結像光学系により一括並列処理するものであり, 従来法では不可能だった全反射界面上のナノスケールの微小欠陥を高速計測できる可能性を有している.

本報では, 提案エバネッセント・マルチフォトンプローブの解像メカニズムについて理論的観点から解析を行ったので報告する.

2009 年 1 月 30 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)

2. エバネッセント・マルチフォトンプローブを用いた解像法

図 1 のように屈折率の異なる界面に定在エバネッセント光を発生させて界面近傍の試料を照明する. そして試料から発生する散乱光を検出光学系で拡大・結像し CCD で観察する. 本研究では, 光の半波長程度の高周波

で変調されたエバネッセント光の定在波 (エバネッセント・マルチフォトンプローブ) を照明光に用いることで超解像の実現を目指す.

本章では, まず, 提案手法により取得される結像イメージの定式化を行う. エバネッセント・マルチフォトンプローブのピッチ (山から山あるいは谷から谷までの距離) T は全反射媒体の屈折率を n_k として次式で与えられる.

$$T = \frac{\lambda}{2n_k \sin\phi} \tag{1}$$

これより入射角 ϕ によってピッチ T を制御でき, その大きさはおおよそ光の波長オーダとなることが分かる. 入射角 ϕ の範囲は $\pi/2$ 以下であるから, ピッチ T の範囲は次式で与えられる.

$$T \geq \frac{\lambda}{2n_k} \tag{2}$$

よって, 変調周波数として表現すると, 変調周波数 f_m はピッチ T の逆数となるため, 変調周波数 f_{m} を次式の範囲での制御性を有することになる.

$$f_m \leq \frac{2n_k}{\lambda} \tag{3}$$

ここでは, 試料から発生する散乱光のインコヒーレント結像の場合について考えることとする. 一般に, 光源分布 $o(x)$ が与えられ光源から発生する光がインコヒーレントである場合, その結像分布 $r(x)$ は点像分布関数 $psf(x)$ を用いて次式で与えられる.

$$r(x) = psf(x) \otimes o(x) \tag{4}$$

ここで, 変調された定在エバネッセント光で試料を照明するため, 試料分布は照明分布を光源分布に変換するものとして考えることができる. そこで試料分布 $a(x)$ を照明分布 $i(x)$ と光源分布 $o(x)$ を用いて次式で定義する.

$$a(x) = \frac{o(x)}{i(x)} \tag{5}$$

また定在エバネッセント光の強度分布であることを考慮に入れると照明分布 $i(x)$ は変調周波数 f_m を用いて次式のように書ける. ただし最大値が 1 になるように規格化した.

$$i(x) = \frac{1+\cos(2\pi f_m x)}{2} \tag{6}$$

以上をまとめるとエバネッセント・マルチフォトンプローブによるインコヒーレント結像モデルの結像式は次式となる.

$$r(x) = psf(x) \otimes [i(x) \cdot a(x)] \tag{7}$$

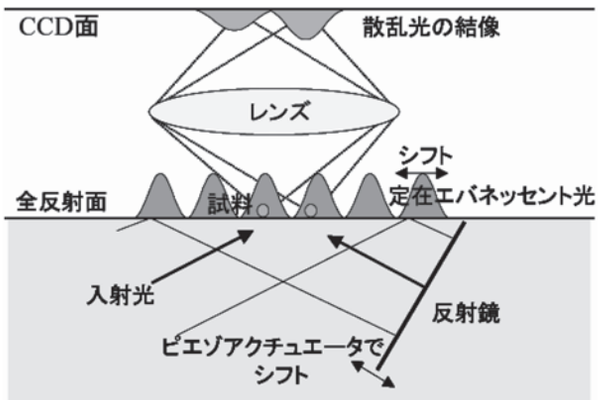


図 1. エバネッセント・マルチフォトンプローブ (定在エバネッセント光) による解像法の概念図.

3. 周波数解析による解像特性評価

次に, 上述の定式化された結像分布に基づき, 空間周波数領域での考察を行うことで, 解像特性評価を行った. 結像 $r(x)$ と光源 $o(x)$ との関係が点像分布関数 $psf(x)$ を用いた結像式で与えられることは式 (4) の通りである. ここで, この式をフーリエ変換して周波数空間 f で表現すると次式のようになる. ただし結像 $r(x)$ のフーリエ変換を $R(f)$, 光源 $o(x)$ のフーリエ変換を $O(f)$, 点像分布関数 $psf(x)$ のフーリエ変換を $OTF(f)$ (光学的伝達関数) とおいた.

$$R(f) = OTF(f) \cdot O(f) \tag{8}$$

光学的伝達関数 $OTF(f)$ において, 周波数成分がはじめて 0 になるところを遮断周波数 f_c と呼び, 結像 $R(f)$ は光学的伝達関数 $OTF(f)$ と光源 $O(f)$ の積で与えられたから, 結像 $R(f)$ では遮断周波数 f_c 以上の周波数成分はすべて失われる. また回折限界のレイリー分解能 (*D.L.* と呼ぶ) は遮断周波数 f_c によって決まり, 両者の関係は次式で表されることが知られている.

$$D.L. = \frac{1.22}{f_c} \tag{9}$$

これにより, 遮断周波数 f_c が大きいほど分解能が上がることになる (つまり分解できる距離 *D.L.* が小さくなる). 定在エバネッセント光照明に関する光学的伝達関数については, 結像式は式 (8), 光強度分布は以下のように与えられる. ここでは, 式 (6) に, シフト位相量 θ を適用して表現する.

$$i(x) = \frac{1+\cos(2\pi f_m x+\theta)}{2} \tag{10}$$

これを結像式に代入して両辺をフーリエ変換すると次のように計算される. ここで試料の散乱効率 $a(x)$ のフーリエ変換を $A(f)$ とおいた.

$$R(f)=\frac{1}{2}OTF(f)A(f)+\frac{1}{4}e^{i\theta}OTF(f)A(f-f_m)+\frac{1}{4}e^{-i\theta}OTF(f)A(f+f_m) \quad (11)$$

つまり試料の散乱効率のフーリエ変換が $A(f)$, $A(f-f_m)$, $A(f+f_m)$ の3項あり，それぞれ光学的伝達関数 OTF (f) と積をとっている．第2項の $A(f-f_m)$ は $A(f)$ を正方向に f_m だけ平行移動したもの，第3項の $A(f+f_m)$ は $A(f)$ を負方向に f_m だけ平行移動したものである．これら3項から結像 $R(f)$ が決まる様子を模式的に表すと図2にようになる．

第1項では試料のフーリエ変換 $A(f)$ に光学的伝達関数 $OTF(f)$ を直接かけている．これは通常の光学顕微鏡と同様である．よって結像 $R(f)$ に取り込まれる試料の周波数成分 $A(f)$ の範囲は $-f_c \le f \le f_c$ となる．結像に含まれる試料の最大の高周波成分は $A(-f_c)$ と $A(f_c)$ である．一方，第2項では $A(f)$ を正方向に f_m だけ平行移動してから光学的伝達関数 $OTF(f)$ をかけている．したがって結像 $R(f)$ に含まれる試料の周波数成分 $A(f)$ の範囲を同様に考えると $-f_c+f_m \le f \le f_c+f_m$ となる．最大の高周波成分は $A(-f_c-f_m)$ である．また，第3項では $A(f)$ を負方向に f_m だけ平行移動してから光学的伝達関数 $OTF(f)$ をかけている．したがって結像 $R(f)$ に含まれる試料の周波数成分 $A(f)$ の範囲は $-f_c+f_m \le f \le f_c+f_m$ となる．最大の高周波成分は $A(f_c+f_m)$ である．

最終的な結像 $R(f)$ は第1項から第3項を足し合わせて形成されるから，結像 $R(f)$ に取り込まれる試料の周波数成分 $A(f)$ の範囲は結局 $-f_c-f_m \le f \le f_c+f_m$ となり，通常の光学顕微鏡（$-f_c \le f \le f_c$）と比較し，定在波照明により取得できる帯域が拡大することになる．したがってこの超解像アルゴリズムの分解能 (resolution power) *R.P.* は，次式のように見積もることができる．

$$R.P.=\frac{1.22}{f_c+f_m} \quad (12)$$

ここで遮断周波数 f_c は光の波長 λ と光学系の開口数 NA から次式のように決まる．

$$f_c=\frac{2NA}{\lambda} \quad (13)$$

よってこれと式 (3) から超解像アルゴリズムの分解能 *R.P.* は次式のようにまとめられる．

$$R.P.=\frac{1.22}{\frac{2NA}{\lambda}+\frac{1}{T}}=\frac{1.22}{\frac{2NA}{\lambda}+\frac{2n_k\sin\phi}{\lambda}}=0.61\frac{\lambda}{NA+n_k\sin\phi} \quad (14)$$

これが定在エバネッセント光の光学的伝達関数を用いて見積もられる本手法の分解能である．照明光のピッチ T が短く，光学系の開口数 NA が大きく，光の波長 λ が短いほど，分解能 *R.P.* が向上することが分かる．
例えば一般的なレイリー分解能 *D.L.*

$$D.L.=0.61\frac{\lambda}{NA} \quad (15)$$

と比較すると変調照明の効果により，分解能が向上していることが分かる．ここで，提案手法の具体的な解像特性に注目するため，光学系の開口数 NA に対するレイリー分解能 *D.L.* と提案手法の分解能 *R.P.* の関係 (波長 405 nm，全反射媒体屈折率 2.0 を想定) を調べた．図3に結果を示す．このグラフから，提案手法の分解能 *R.P.* は一般的な光学顕微鏡と比較し，開口数 *N.A.* によらず高分解能を実現できることがわかる．これは，通常，高分解能を実現するためには，作動距離が極端に短くなってしまうが，提案手法では，超長作動距離を有したままで高解像観察が可能となることを意味しており，レンズ筐体とサンプル間にマニピュレータ等のツールを容易に導入できるなど多様なアプリケーションへの汎用性が高いことを意味する．

4. 計算機シミュレーションによる手法検証

次に，計算機シミュレーションを行い，提案手法により，全章の定式化により予想されたレイリー分解能を超えた解像が可能であるかを確認した．ここでは，エバネッセント・マルチフォトンプローブをシフトさせながら，複数の結像イメージ (この一枚一枚は，レイリー分解能に制限される) を取得し，式 (7) に基づき表現した代数方程式を，逐次近似法により解くことで物体像を求めた．シミュレーション条件を表1に示す．まず，初めにレイリー分解能程度の間隔を有する2つの点状離散的サンプルの解像を検証した．図4(a) は，設定した点状離散的サンプルを，図4(b) は，一般の光学顕微鏡により観察される結像イメージの強度分布を示す．これより，本光学条件 (レイリー分解能: 594 nm) 下において，600 nm 間隔を有する2点サンプルは，各々の分布に広がりが生じ，両者に重なりが生じるが，レイリー分解能の定義どおり，一般の光学顕微鏡を用いても，ぎりぎり2点としての観察は可能であることが分かる．

次に，同様のサンプルに定在エバネッセント光にて照明を行い，同じ光学システムで結像イメージの取得を行い，上述の代数的手法により物体像を再構成を試みた．図4(c) 左列は，適用した定在エバネッセント光と2点サンプルの相対的な位置関係を示したものであり，このように，定在エバネッセント光はシフトさせながら，複数の結像イメージ (図4(c) 中央列) を取得する．定在エバ

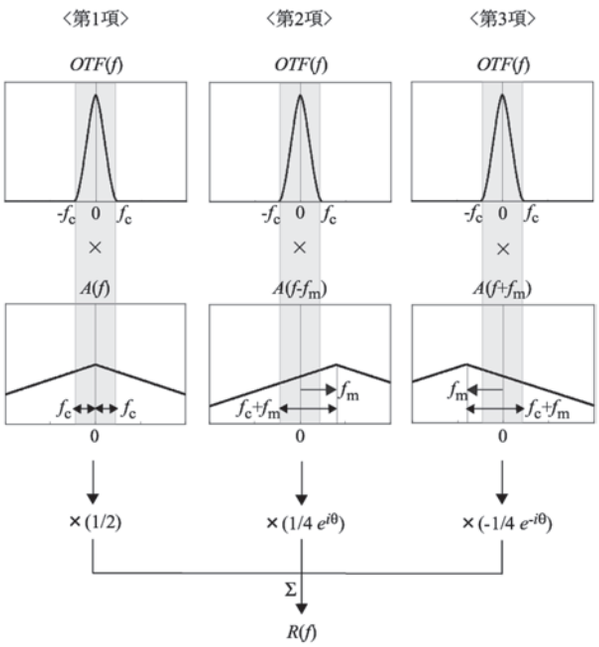


図 2. エバネッセント・マルチフォトンプローブによる帯域拡大.

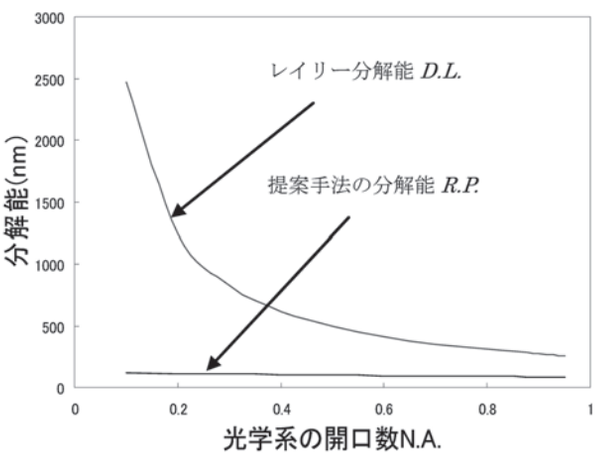


図 3. 光学系の開口数 *NA* と分解能の関係.

表 1. シミュレーション条件

Wavelength of light	633nm
Higher refractive index of medium (glass)	1.53
Lower refractive index of medium (air)	1.0
Incident angle of illumination light	75deg.
Peak-to-peak distance of standing evanescent light	214nm
m (maximum of the parameter *SHIFT*)	15
Numerical aperture of imaging optics	0.65
Diffraction limit	594nm

ネッセント光の位置に対応して結像イメージに変化が生じているが, この時点では, 2 点サンプルの分離は明確にはできていない. 今回のシミュレーションでは, シフトを 15 回行い, それに伴い変化する複数結像イメージ群から代数方程式を構成し, 逐次近似法により, 物体像の再構成 (図 4(c) 右列) を行った. 計算に用いる複数結像

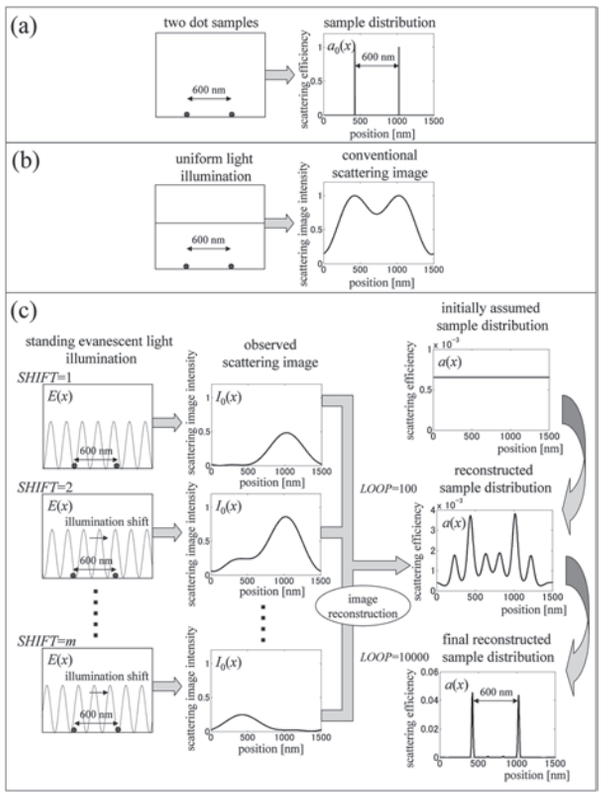


図 4. 計算機シミュレーションによる解像力向上の確認.
(a) 設定サンプル (2 点間隔 600 nm)
(b) 従来の顕微観察像
(c) 提案手法による解像の様子 (左図: 照明位置, 中央図: 取得結像分布, 右図: 逐次計算による再構成像)

イメージは, 回折限界に律速されているにも関わらず, 逐次近似回数を増加させることで, 初期状態として一様分布を過程した物体像が, 徐々に変化していき, 逐次近似回数 10000 回程度で明確に 2 点が分離した物体像として, 収束することが確認された.

図 5 は, 2 点サンプルの間隔を変化させたときに得られたシミュレーション結果を示したものである. ここでは, 2 点サンプル間隔が 200 nm, 100 nm のときの結果を示す. 図 5 において, 上段が 200 nm, 下段が 100 nm の間隔のケースを意味し, それぞれ, 左図が設定した 2 点サンプルを, 中央図が, 通常の光学顕微鏡で取得される結像イメージを, 右図が提案手法により得られる再構成像を示している. この結果より, 2 点サンプル間隔が 200 nm になると, 通常の結像イメージは一つのなだらかな山状の強度分布 (上・中央図) となり, もはや, 2 点を解像することは困難であるが, 提案手法により得られる再構成像 (上・右図) では, 2 点として明確に分離されていることが分かる. 100 nm 間隔になると, 2 点両者の分布が広がり, 重なり領域が生じているが, 100 nm 間隔においても 2 点としての弁別は可能 (下・右図) であることが分かる.

図 6 は, 上述の一次元での解析結果に基づき構築した

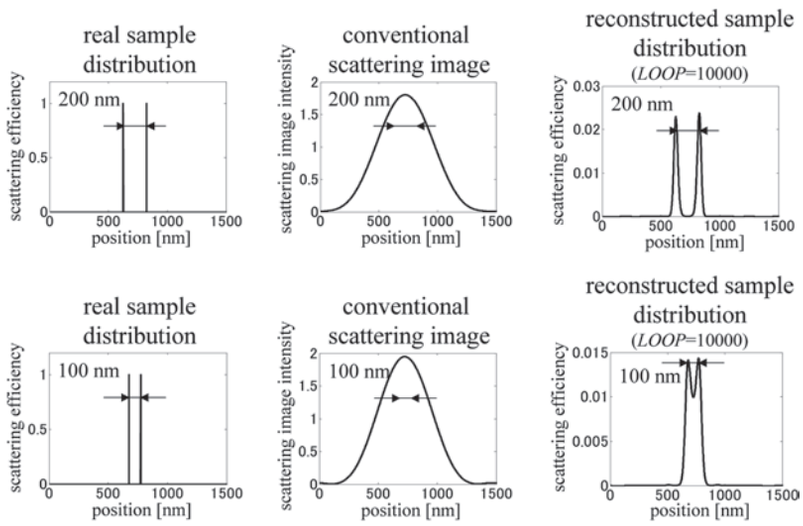


図 5. 離散点間隔と解像力の関係.
(上図: 200 nm 間隔, 下図: 100 nm 間隔)

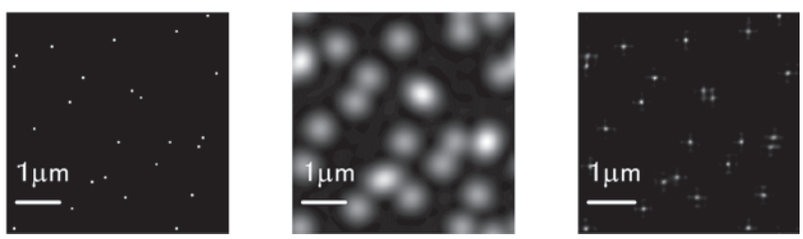


図 6. 二次元離散点群の解像シミュレーション.
(左図: 設定礼賛サンプル, 中央図: 従来の顕微観察像, 右図: 提案手法による再構成像)

二次元シミュレーションによる解析例である. シミュレーション条件は表 1 に準じ, 一次元周期状に生成した定在エバネッセント光を, 物体面内の縦方向と横方向に, それぞれ垂直に二段階でシフトを行うことで解像した結果を示す. 図 5 同様に, 左図は, 設定離散サンプルを, 中央図は, 通常の光学顕微鏡で取得される結像イメージを, 右図は, 提案手法により得られる再構成像をそれぞれ示している. 従来の顕微観察においては一つ一つのサンプルの様子がぼやけ, 解像困難な隣接離散点が, 提案手法により一つ一つが明確に解像できていることが分かる.

5. ま　と　め

本報では提案しているエバネッセント・マルチフォトンプローブの解像メカニズムの解析を試みた. 具体的には, まず, エバネッセント・マルチフォトンプローブ照明下での結像分布を求め, 周波数解析を行うことで, 解像力を定式化し, 従来のレイリー分解能との関係を明らかにした. 次に, 計算機シミュレーションを行い, 回折限界に制限された結像分布群を, エバネッセント・マルチフォトンプローブをシフトさせながら取得し, 再構成計算を施すことで, 解像力の向上が実現できることを示した. 本手法は, 変調照明による帯域拡大効果の他, 逐次計算自体が, デコンボリューション操作を行っていることに相当するため, 今後, 超解像特性に寄与する両者の関係を明確にするとともに, ノイズ環境下でのロバスト性の評価を行っていきたい.

参 考 文 献

1) T. Wilson and C. Sheppard, Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy (London, Academic Press) (1984).
2) M. Schrader, K. Bahlmann, G. Giese, SW. Hell 4 Pi-confocal imaging in fixed biological specimens Biophys J **75**(4), (1998) 1659.
3) E. Esposito, J. Harris, D. Burns and G. McConnell, Measurement of white-light supercontinuum beam properties from a photonic crystal fibre using a laser scanning confocal microscope Meas. Sci. Technol. **18**(8), (2007) 2609.
4) X. Huang and J. Tan, A new super-resolution element for array confocal microscopy Meas. Sci. Technol. **17**(3), (2006) 601.
5) C. Yin, D. Lin, Z. Liu and X. Jiang, New advance in confocal microscopy Meas. Sci.

Technol. **17**(3), (2006) 596.
6) U. Durig, D. W. Pohl and F. Rohner, Near-field optical-scanning microscopy J. Appl. Phys. **59**, (1986) 3318.
7) E. Betzig, M. Isacson and A.Lewis, Collection mode near-field scanning optical microscopy Appl. Phys. Lett. **51**, (1987) 2088.

生産性と迅速性を両立する仕掛在庫の制御法の提案

樋　野　　励*

Proposal of Methods to Control Work-in-Process Inventory for High Manufacturing Productivity and Agility

Rei HINO

New methods for controlling the Work-in-Process (WIP) inventory are proposed in order to restrict the excessive production of unfinished products, while the manufacturing productivity is kept at a certain high value. Excessive WIPs decrease business profits and prevent the realization of agile manufacturing along with changes in markets, while insufficient number of WIPs reduce manufacturing productivity and agility to cope with malfunctions of production resources. In this report, a new theoretical formulation for the re-entrant job shop scheduling problem is derived to plan an optimum production schedule by mixed integer programming. Another new theoretical formulations of a job shop scheduling problem without buffer is also derived in order to control amounts of WIP. The proposed control methods are verified by computational simulations regarding job-shop type production system.

1. 緒　　言

生産活動において, 十分な仕掛在庫を許容することで, 機械の稼働率を高め, 同時に機械の故障による生産性の低下を防ぐことができる. しかし, その一方で, 不要な在庫は企業の収益を下げ, また市場の要求に対する迅速な対応を阻害する. ここでは, スケジューリングの視点から, 仕掛在庫の制御方法について検討を行う. まず, 単一種類の製品を繰り返し製造する例を取り上げ, 生産性を最大にする条件下で仕掛在庫を最小にするための検討を行う. 次に複数種の製品を対象にしたいわゆるジョブショップスケジューリング問題に対し, 仕掛在庫と直接関係のあるバッファを考慮に入れた検討を行う. いずれの検討も, 最適解を求めることが可能な規模に問題を限定し, 論理的な検討を行うことを試みる.

2. 単一製品に対する生産性と迅速性の検討[1)2)]

仕掛在庫は, 加工機械間の処理速度の違いにより生じる. 仕掛在庫の状態が長くなれば, それだけ製品を作り始めてから完成するまでの時間, すなわちフロータイムが長くなる. ここでは, 単一製品を繰り返し生産を対象にフロータイムの最小化のための検討を行う. 本章では, 一つの製品の製造に同一機械を繰り返し使用するリエントラントスケジューリング問題を取り扱う.

2.1. リエントラントスケジューリング問題

リエントラントスケジューリング問題[3)]は, 製品の製造中に同一の機械を繰り返し使用することを前提とした生産を対象としている. 図 1 は, 11 工程の処理を必要とする製品のために, 5 台の加工機械が使用される生産のスケジュール例を示している. 図 1(a) に示すように, ひとつの製品が完成するまで他の製品の処理を行わなければ, 仕掛在庫の状態が全くないスケジュールを立てることが可能だが生産性は低くなる. 一方, 図 1(b) に示すように, 処理順序に工夫すれば, 高い生産性を保ちながら, 仕掛在庫の状態を最小にすることができる.

2.2. 問題の定式化

リエントラントフローショップ問題の検討のために, 次のような混合整数計画問題として定式化することを提案する.

$$\text{Minimize} \quad S^{\phi}_{1,n}+p^{\phi}_{1,n} \tag{1}$$

$$\text{subject to} \quad s^{\phi}_{1,1}=0$$

$$S^{\phi}_{1,1}=0 \tag{2}$$

$$s^{\phi}_{1,i}\le T \tag{3}$$

$$S^{\zeta}_{1,i+1}-S^{\phi}_{1,i}\ge p^{\phi}_{1,i} \tag{4}$$

$$S^{\zeta}_{1,i+1}-S^{\phi}_{1,i}=s^{\zeta}_{1,i+1}-s^{\phi}_{1,i}+T\cdot y_{1,i} \tag{5}$$

$$s^{\phi}_{1,j}\ge s^{\zeta}_{1,i}+p^{\phi}_{1,i}-T\cdot x_{1,i,1,j}$$

$$s^{\phi}_{1,j}\ge s^{\zeta}_{1,j}+p^{\zeta}_{1,j}-T\cdot(1-x_{1,i,1,j}) \tag{6}$$

2009 年 1 月 14 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)

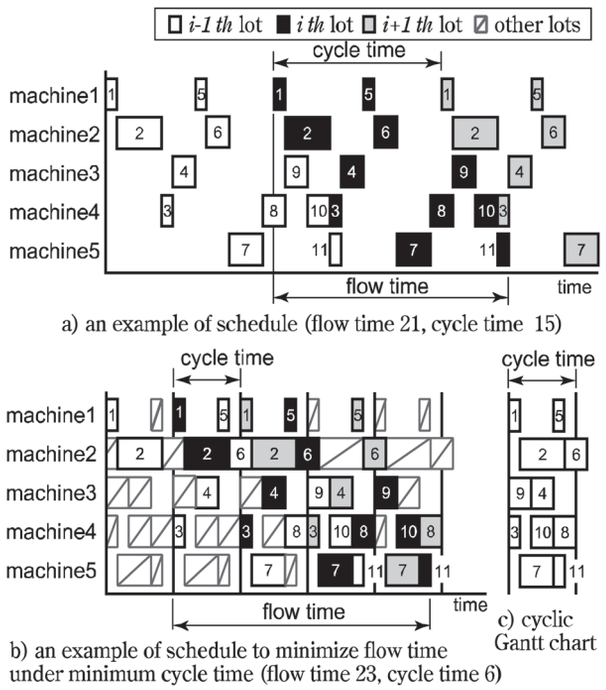


Fig. 1. Examples of schedule for re-entrant problem

ここで $S^{\phi}_{\alpha,i}$ は製品 α の i 番目の工程の絶対時刻での処理開始時刻を表し, 機械 ϕ により処理されることを表している. ここでは, 製品が 1 種類しか扱わないため, $\alpha=1$ として記述している. 式 (1) は, 最終工程の絶対的な処理終了時刻の最小化を目的とすることを表している. 第 1 工程の処理開始時刻 $S^{\phi}_{1,1}$ をゼロに設定しているため, 最終工程の処理終了時刻の最小化はフロータイムの最小化に等しい. 式 (2) は第 1 工程の処理時刻の初期化である. 本スケジューリング問題は, 連続して繰り返される大量生産の形態を対象としているため, このように処理工程の 1 つの処理時刻を固定しなければ, 無数の最適解が存在することになる. 次に式 (3) により, 全ての相対処理開始時刻をサイクルタイム以下に限定する. 一方, 式 (4) は技術的処理順序, すなわち工程順序の遵守を表している. すなわち, 次工程の絶対的な処理開始時刻 $S^{\zeta}_{1,i+1}$ は, その工程の終了時刻 $S^{\phi}_{1,i}+p^{\phi}_{1,i}$ 以降でなければならない.

式 (5) は, 絶対時刻と相対時刻を関係付ける制約式である. この式は図 2(a) に示すように, サイクリックガントチャート上, すなわち相対時刻で工程順に処理時刻が定められている場合, 相対時刻での処理開始時刻の時間差 $s^{\zeta}_{1,i+1}-s^{\phi}_{1,i}$ は, 通常のガントチャート上, すなわち絶対時刻での処理開始時刻の時間差 $S^{\zeta}_{1,i+1}-S^{\phi}_{1,i}$ と等しい. 一方, 図 2(b) に示すように, サイクリックガントチャート上で工程順とは逆の順序の処理時刻で処理される場合, 相対時刻で連続する 2 つの仕事の処理開始時刻の時間差 $s^{\zeta}_{1,i+1}-s^{\phi}_{1,i}$ は, 絶対時刻では次のサイクル, すなわち時刻 T だけ離れた仕事の処理開始時刻 $S^{\phi}_{1,i}+T$ との時間差

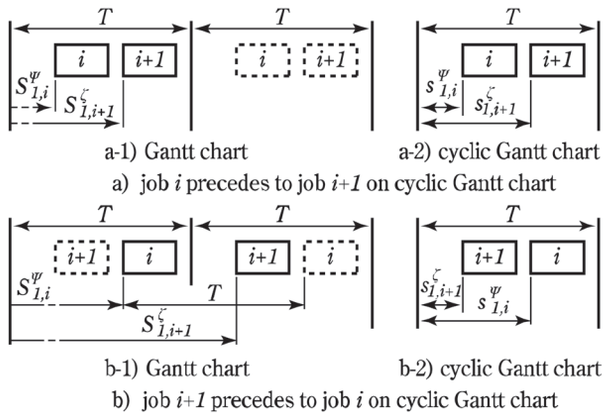


Fig. 2. Relationship between continuous jobs on Gantt chart and cyclic Gantt chart

$S^{\zeta}_{1,i+1}-(S^{\phi}_{1,i}+T)$ に等しい.

リエントラントフローショップスケジューリング問題においても通常のスケジューリング問題と同様に, 1 台の機械は一度に 1 つの仕事しか処理することができないことを仮定する. この制約に対し, 式 (6) により, サイクリックガントチャート上で, 同一機械に割り当てた異なる工程が, 同一時刻に処理されることを禁じる. ここ 0−1 整数変数 $x_{\alpha,i,\beta,j}$ により, 2 つの工程の先行処理関係を表している. すなわち, $x_{\alpha,i,\beta,j}=0$ ならば, 製品 α の i 番目の工程が製品 β の j 番目の工程より先に機械 $\phi(=\zeta)$ により処理され, $x_{\alpha,i,\beta,j}=1$ ならばその逆の処理順序を意味する. また, 本研究では, 単位時間あたりの生産量が最大になるようにサイクルタイム T を定める. すなわち, 各機械に割り当てた工程の処理時間の総和のうち, もっとも大きな値をサイクルタイムに設定する.

リエントラントフローショップスケジューリング問題は, 同一種類の製品のために同じ処理内容の作業が繰り返し処理されることを特徴とする. そのため, サイクリックガントチャートを 2 つ並べて描くことにより, 図 3 に

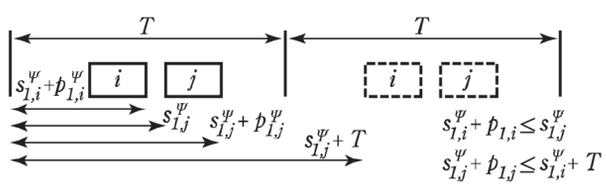


Fig. 3. Restriction between two processes

示すような同一機械により処理される任意の 2 つの処理工程の関係を見出すことができる. この図は, i 番目の工程が j 番目の工程より先に処理される場合のサイクリックガントチャートを示している. このとき, 明らかに $s^{\phi}_{1,i}+p_i\le s^{\phi}_{1,j}$ が成り立つ. さらに, 異なる 2 つのロットの工程番号が同じ作業は, ちょうどサイクルタイム T だけ値が異なる. そのため, $s^{\phi}_{1,j}+p^{\phi}_{1,j}\le s^{\phi}_{1,i}+T$ なる関係も同

時に成立する. すなわち, 式 (6) は, 一方の式が同一機械上での同一時刻での処理を禁じる場合には, 他方の式がサイクルタイム内での全仕事の処理を保証する.

2.3. 数値計算例

リエントラントフローショップスケジューリング問題の 1 例を表 1 に示す. ここでは, 6 台の機械 *machine 1*〜*machine 6* により処理される 30 工程の処理を必要とする製品について, 使用する機械の番号と処理時間を示している.

Table 1. An example of scheduling problems

Process	1	2	3	4	5	6	7	8
Machine	1	5	4	2	4	5	3	2
Time	3	10	6	12	9	6	9	7
Process	9	10	11	12	13	14	15	16
Machine	3	4	6	1	2	6	3	1
Time	11	13	12	9	9	13	2	4
Process	17	18	19	20	21	22	23	24
Machine	6	5	1	3	6	3	6	5
Time	8	10	3	12	13	3	7	7
Process	25	26	27	28	29	30		
Machine	2	3	2	4	3	1		
Time	11	8	4	12	1	4		

図 4 は, この問題に対する最適なスケジュールをサイクリックガントチャート上に示している. このスケジュールは各仕事の相対時刻での関係を示している. そのため, サイクルタイムだけずらして描画することにより, 実際の生産計画に必要な絶対時刻でのスケジュールを得ることができる. ここでは, 仕事の総処理時間が最大になる機械 *machine 6* が休むことなく稼働するスケジュールを求めている.

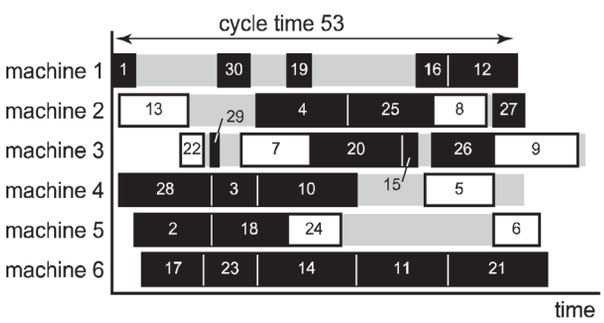


Fig. 4. Cyclic Gantt chart of optimum schedule obtained by proposed formulations (flow time: 336, calculation time: 4724 sec)

本論文で扱うスケジューリング問題は, 相対時刻での処理順序を表すサイクリックガントチャートにおいて, 個々の機械が処理する工程のすべてをサイクルタイム内に処理しなければならないという制約がある. 個々の機械のサイクルタイムの始まりは同じでなくても良いため, 図 4 には, 各機械に応じて, サイクルタイムに等しい時間帯を灰色で示してある. また, 機械 *machine 6* を除いて, それ以外の機械には遊休時間が生じる. サイクルタイム内で, サイクリックガントチャート上での先行関係を変えずに, 処理開始時刻を変えることができる工程については白色で, 変えることが許されない工程については黒色で示してある. たとえば, 図 4 に示すスケジュールの場合, 工程 5〜9, 13, 22 および 24 のみが, 最適性を損なうことなく処理開始時刻を変更することができる. 逆にこれら以外の工程については, フロータイムを延ばさない限り, 作業の遅延が全く許されない. 単位時間当たりの生産量については, 最適化の前提であるサイクルタイムを規定する機械の総処理時間が関係している. そのため, 生産量を増やすためには, 機械 *machine 6* の仕事の改善が必要になる. また, それ以外の機械については, 処理開始時刻に遅延が許されない仕事の改善を行うことにより, 機械の異常時に対する余裕時間の確保が可能になる. 仕掛在庫には様々な役割があるが, たとえば仕掛在庫がある場合には, その加工機械が故障などにより生産に遅れが生じても, 下工程はその在庫を用いて生産活動を継続することができる. しかし不要な仕掛在庫は, 生産量の変動が激しい商品に対しては好ましくなく, このような仕掛在庫が最小なスケジュールが得られることにより, 様々な危機管理をする上で重要な情報を与えることが期待できる. また, 日常の生産活動においても, 生産活動に影響を与えずに加工機械の保守・点検を行うことができる時間帯が明確になるなどの利点がある.

3. 複数種の製品に対する生産性と迅速性の検討[4)]

リエントラントスケジューリング問題は, 複数の製品を対象にした場合に拡張可能である. しかし, さらに理解を深めるために, 仕掛在庫と直接関係のあるバッファを調整することで仕掛在庫量を制御する方法について検討を行う. すなわち, 仕掛在庫は棚などのバッファ上で保管されている状態を意味する. そのため保管のためのバッファが存在しなければ, 自ずと仕掛在庫は減ることになる.

3.1. 保管を考慮に入れたスケジューリング問題

本研究では, 保管は処理中の対象物がなんら価値を与えられることなく生産設備上に留まっている状態を意味する. そのため, 棚やバッファなどに代表される保管装置に対象物が一時的に置かれる状態はもちろん, 処理を終えた対象物が加工装置から取り外されるまでの状態も保管と呼ぶ. スケジューリングの際に求める諸時刻とし

て, まず仕事の保管開始時刻は, その仕事の処理終了時刻と等しいと考える. また, その仕事の保管終了時刻は次工程の処理を行う生産設備による仕事の処理開始時刻とする. その結果として, 仕事の保管状態を認識することができ, そのときの仕事の保管時間はその生産設備での保管終了時刻と保管開始時刻の差とする. このように取り扱うことにより, 加工装置と保管装置をなんら区別することなく定式化することが可能になる. 以上の前提に基づき, 保管状態を考慮したジョブショップスケジューリング問題は, 次の混合整数計画問題として定式化される.

$$\textbf{minimize} \quad C_{max} \tag{7}$$

$$\textbf{subject to}$$

$$C_{max} \geq S^{\phi}_{\alpha,n_\alpha} + p^{\phi}_{\alpha,n_\alpha} \tag{8}$$

$$S^{\phi}_{\alpha,i} \geq 0$$

$$S^{\zeta}_{\alpha,i+1} \geq S^{\phi}_{\alpha,i} + p^{\phi}_{\alpha,i} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} S^{\phi}_{\beta,j} \geq\ & S^{\zeta}_{\alpha,i+1} - M_1 x_{\alpha,i,\beta,j} \\ & - M_2 \cdot (1 - y^{\phi}_{\alpha,i}) \\ & - M_3 \cdot (1 - y^{\phi}_{\beta,j}) \\ S^{\phi}_{\alpha,i} \geq\ & S^{\eta}_{\beta,j+1} - M_1 \cdot (1 - x_{\alpha,i,\beta,j}) \\ & - M_2 \cdot (1 - y^{\phi}_{\alpha,i}) \\ & - M_3 \cdot (1 - y^{\phi}_{\beta,j}) \end{aligned} \tag{10}$$

$$M_4 \cdot y^{\phi}_{\alpha,i} \geq S^{\zeta}_{\alpha,i+1} - S^{\phi}_{\alpha,i}$$

$$M_4 \cdot (S^{\zeta}_{\alpha,i+1} - S^{\phi}_{\alpha,i}) \geq y^{\phi}_{\alpha,i} \tag{11}$$

本研究における前提条件では, 仕事の処理が終わっただけでは, その生産設備は新たな他の仕事の処理を始めることはできない. その生産設備が他の仕事の処理を始めるためには, その仕事が他の加工装置か保管装置のいずれかの生産設備に渡され, その生産設備から外されなければならない. そのため, 短い時間に仕事を終えるためには, 処理終了後の仕事は, すみやかに生産設備から取り外さねばならず, 結果として保管時間が短くなるはずである. このことを確認するため, 本定式化における目的関数は, 式 (7) に示すように, 総所要時間に関する項 C_{max} のみの最小化を考える.

また, 保管を考慮に入れた場合, 従来のスケジューリング問題とは異なり, 式 (10) に示されるように比較対象となる時刻が異なる. この式には, 仕事 $j^{\phi}_{\alpha,i}$ に対する生産設備 ϕ の使用の有無を想定して M_2 および M_3 を含む項を追加している. すなわち, 生産設備を仕事 $j^{\phi}_{\alpha,i}$ の処理のために使用しなければ, 大きな正の整数 M_2 を用いることにより, 制約から除外する. したがって, $y^{\phi}_{\alpha,i} = 0$ のときには, 式 (10) は, 制約式として意味をなさなくなり, 仕事 $j^{\phi}_{\alpha,i}$ の処理のために, 生産設備 ϕ を使用しないと解釈することができる. 式 (11) は, この $y^{\phi}_{\alpha,i}$ の値を規定するための制約式である. すなわち, 処理および保管のための時間が存在するならば, $(S^{\zeta}_{\alpha,i+1} - S^{\phi}_{\alpha,i})$ が正の値をとることになり, したがって $y^{\varphi}_{\alpha,i} = 1$ でなくてはならない. 逆に処理および保管のための時間がなければ, $y^{\phi}_{\alpha,i} = 0$ になる. 本研究では, 保管装置は加工のような処理をせず, 保管のみを行う生産設備として扱われるため, 保管装置に対しては仕事の処理時間は予めゼロを与えれば良い. なお, 本定式化において, 決定変数は処理開始時刻 S, 仕事の処理の先行関係および装置の使用を表す整数制約 x, y である. 処理時間 p および大きな正の実数 $M_1 \sim M_4$ は, 予め与える定数値である.

3.2 数値計算例

スケジューリング問題として, 表 2 に示す, Muth & Thompson の 6 製品 6 機械問題を取り上げる[5].

Table 2. 6 products 6 machines scheduling problem

No	Machine (Processing time)					
1	3(1)	1(3)	2(6)	4(7)	6(3)	5(6)
2	2(8)	3(5)	5(10)	6(10)	1(10)	4(4)
3	3(5)	4(4)	6(8)	1(9)	2(1)	5(7)
4	2(5)	1(5)	3(5)	4(3)	5(8)	6(9)
5	3(9)	2(3)	5(5)	6(4)	1(3)	4(1)
6	2(3)	4(3)	6(9)	1(10)	5(4)	3(1)

まず, 総所要時間の最適化に対する結果を図 5 に示す. この最適化は, 保管を十分に行うことが許容されるいわゆる一般的なスケジューリング問題の最適解に対応する. 図 5(a) には, 問題として与えられる加工装置 *machine 1*〜*machine 6* に加え, 問題には与えられない保管装置 *buffer 1*〜*buffer 6* を示している. これらの保管装置については, スケジュールから各仕事の待ち時間を算出し, 同一時刻での重複が無いように分析した結果をもとに必要な保管装置を割出している. 一方, 図 5(b) は, 製品毎の処理状態を示している. 一般に, 総所要時間の短縮を目的に最適化を行うと保管の状態が多く生じ, ひとつの製品の処理を始めてから完成するまでのいわゆるリードタイムは長くなる傾向がある.

本報で提案するスケジューリング問題のための定式化においては, 条件で与えない生産設備は生産システム内には存在しないことを意味する. そのため, 表 2 に対するスケジューリング問題に対する最適解は, 従来のスケジューリングの定式化から導かれる結果とは異なる. 図 6 に表 2 の問題に対する最適解を示す.

保管装置が存在しない場合には, ある加工装置による仕事の処理が終わっても, 他の加工装置により, 次の処理が行われない限り, その加工装置は新たな加工のために使用できない. そのため, 一度処理が始められた製品はできるだけ早く完成するようにスケジュールが立案さ

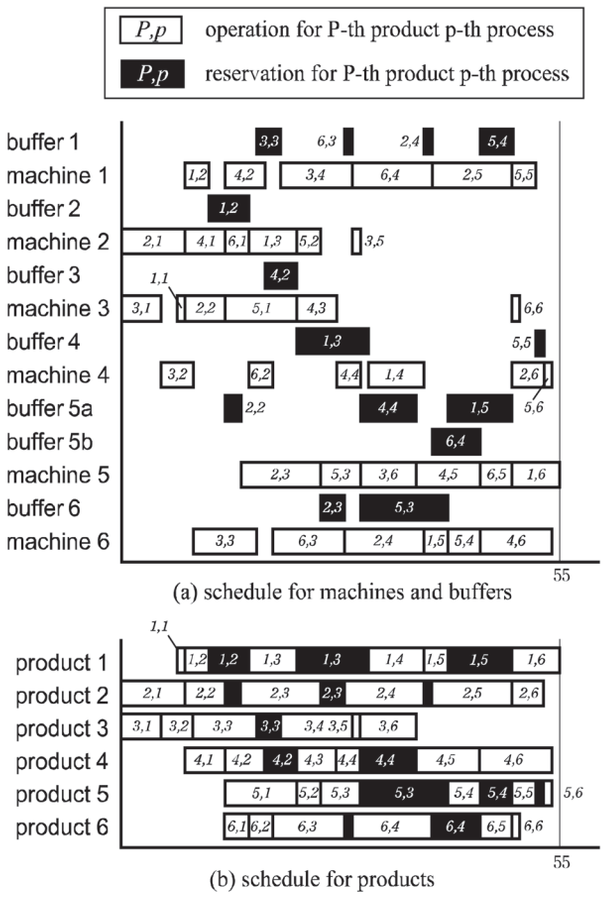


Fig. 5. An optimal schedule for Muth & Thompson's 6×6 scheduling problem

れ, 結果として保管の少ないスケジュールが得られる. 図 6 による結果から, このことを確かめることができる.

保管装置が利用できる場合には, 保管装置に対する条件を与える必要がある. 表 3 に Muth & Thompson の 6 製品 6 機械問題に対し, 加工装置に加え保管装置を前

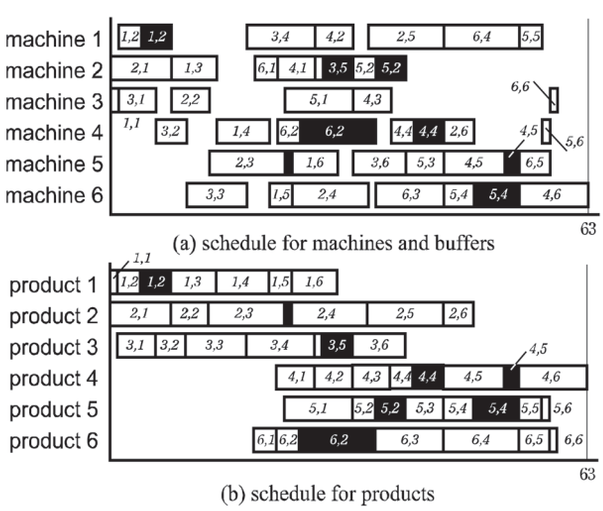


Fig. 6. An optimal schedule without buffer

Table 3. problem with buffers for product No. 1

resource No.(Processing time)			
m3(1)	b1(0)	m1(3)	
$y_{1,1}^{m3}=1$	$y_{1,1}^{b1}=0,1$	$y_{1,2}^{m1}=1$	
b2(0)	m2(6)	b4(0)	m4(7)
$y_{1,2}^{b2}=0,1$	$y_{1,3}^{m2}=1$	$y_{1,3}^{b4}=0,1$	$y_{1,4}^{m4}=1$
b6(0)	m6(3)	b5(0)	m5(6)
$y_{1,4}^{b6}=0,1$	$y_{1,5}^{m6}=1$	$y_{1,5}^{b5}=0,1$	$y_{1,6}^{m5}=1$

提条件として与える場合のスケジューリング問題を示す. ここでは, 加工装置 *machine 1*〜*machine 6* に加え, 保管装置 *buffer 1*〜*buffer 6* を与える. ただし, 紙面の関係で, 製品 *product 1* についてのみ条件を示している. この条件から理解できるように, 保管装置による処理時間はすべてゼロであり, 保管装置が仕事をしない生産設備として扱われる. また, 加工装置については使用の有無を意味する整数変数 y が 1 に固定される一方, 保管装置については 0 あるいは 1 のいずれか一方を決定する必要がある.

図 7 に, この問題に対する最適解を示す. この結果か

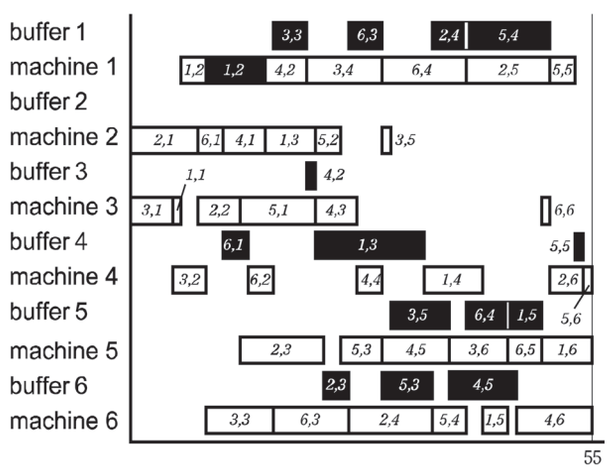


Fig. 7. optimal schedule with finite buffer capacity

ら分かるように, 必要に応じて保管装置を使用し, 図 5 に示す保管装置に制約がない場合と同じ時間内で生産を終えるスケジュールが得られていることが分かる. ただし, 保管装置に制約が無い場合には, 保管装置 *buffer 5a* および *buffer 5b* のように, 加工装置 *machine 5* のために 2 つの保管装置による仕掛在庫が生じる可能性がある. しかし本手法では準備した保管装置数以上には仕掛在庫が生じない. このように, 生産中の仕掛在庫数を調整できることは, 提案手法の特徴のひとつである.

本論文で提案する定式化は, 加工装置と保管装置を区別せず, 同一視することで簡潔な定式化を可能にしてい

る. さらに, 保管装置の使用の選択についても定式化の際に考慮にいれている. したがって, 保管装置の代わりに代替装置の選択を考えるスケジューリング問題についても取り扱うことが可能である. 例えば, 図 7 の結果から, 保管装置 *buffer 1, buffer 4, buffer 5* および *buffer 6* において保管時間が長いことが分かる. このことは, これらの保管装置を利用する加工装置 *machine 1, machine 4, machine 5* および *machine 6* の処理能力が不足していることを意味する. これらの加工装置については, バッファの代わりに加工機械の選択が可能なように問題を与えることで生産性と迅速性を高めた生産計画を立てることが可能なことが理解できる.

4. 結　　言

本報では, 生産性と迅速性を両立する仕掛在庫の制御方法を実現するために, 2 つのスケジューリング問題に対する新しい定式化を提案した. いずれの定式化も問題の規模こそ限定されるものの, 理論的最適解を求めることができ, 仕掛在庫の意味を理解しその制御方法検討する上で極めて重要な知見を与える. 今後, 複数の製品に対するリエントラント問題に対する検討や, スケジューリング手法の検討を行うことにより, より現実的な生産活動に対する貢献ができると考えている.

参 考 文 献

1) 樋野　励, ほか 4 名, リエントラントフローショップスケジューリング問題に関する研究 (第 1 報) 数理計画法による最適化, 精密工学会, **Vol. 74**, No. 10 (2008), pp. 1119–1124.
2) 樋野　励, ほか 4 名, リエントラントフローショップスケジューリング問題に関する研究 (第 2 報) 発見的なスケジューリング手法の提案, 精密工学会, **Vol. 74**, No. 11 (2008), pp. 1225–1230.
3) Stephen C. Graves, *et. al.*, Scheduling of re-entrant flow shops, Journal of Operations Management, 3, 4, (1983), pp. 197–207.
4) 樋野　励, バッファを考慮にいれたジョブショップスケジューリング 第 3 報 混合整数計画による最適化, 日本機械学会論文集 (C 編), **Vol. 74**, No. 742 (2008), pp. 1669–1675.
5) Muth, J, F. and Thompson, G, L., Industrial Scheduling, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1963).

窒化物磁性体の機能開拓とその応用: Mn_3CuN の巨大磁歪

竹　中　康　司*

Novel Physical Properties of Transitional Metal Nitride Magnets and Their Applications: Giant Magnetostriction in Mn_3CuN

Koshi TAKENAKA

Strong correlation between magnetism and crystal lattice, characteristic to the transitional metal nitride magnets, is the origin of possible novel functions such as negative thermal expansion, magnetostriction, magnetocaloric effect, etc. Here giant magnetostriction in an antiperovskite Mn_3CuN is reported. In the tetragonally distorted ferromagnetic (FM) phase below T_c = 143 K, Mn_3CuN, even in a polycrystalline form, expands 0.2% and shrinks 0.1% in the direction parallel and perpendicular to the external field of 9 T, respectively. This magnetostriction is possibly due to rearrangement of thermoelastic martensite variants by magnetic field, similar to FM Heusler alloys such as Ni_2MnGa.

1. は　じ　め　に

遷移金属窒化物は遷移金属酸化物に比肩される物質バリエーションと多彩な物性を持つ一大物質群である. その背景には, イオン結合性と共有結合性を併せ持つ窒素 2*p*—金属 3*d* 化学結合の多様さが存在する. 筆者らにより見出された逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3AN (A: 遷移金属, 半導体元素) の巨大負熱膨張[1]は, 遷移金属窒化物の持つ機能材料としての大きな可能性を再認識させるものである. 窒素 2*p* 軌道と強く共有結合したマンガン 3*d* 軌道が物性を決めている Mn_3AN の場合, マンガン 3*d* 軌道が半占有に近く, 磁気モーメントの伸縮が起きやすい特徴を持つ. これが大きな負熱膨張を生み出す磁気体積効果[2]の起源となっている. 磁気体積効果は金属における磁性発生という, 物理学における基本問題と密接に関係しており, 長らく磁性物理学における中心課題の一つであった. それと同時に, 材料の熱膨張を制御できる数少ないメカニズムとして工業的に重要な現象であり, 典型例である Fe-Ni インバー合金は汎用的な熱膨張制御材料・低膨張材料として活用されてきた.

磁気体積効果による負熱膨張性とならぶ, 磁性と結晶格子の特異な結びつきの一つが, 外部磁場によって形状を変える (体積変化のない) 磁歪である. 外部磁場による形状の制御は金属強磁性体の持つ重要な機能であり, アクチュエータや磁気センサなど広汎な応用の展望が拓けている[3][4]. 負熱膨張を示す Mn_3AN は共通して立方晶・反強磁性であるが, その中で例外的に正方晶・強磁性であり, 顕著な磁気体積効果を示さない物質が Mn_3CuN である[5][6]. この Mn_3CuN に着目し, 外部磁場により誘起される歪 (強制磁歪) を調べた. その結果, Mn_3CuN が多結晶焼結体でありながら線膨張換算で最大 2000 ppm (0.2%) に達する大きな磁歪を示すことを発見した[7].

2009 年 1 月 27 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. 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物

逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3AN[8]は多くの場合, 低温基底状態が立方晶・反強磁性である. 典型的には Mn_3ZnN や Mn_3GaN に代表されるように, 高温常磁性相から低温の Γ^{5g} 対称性をとる三角型の反強磁性[2]へ, 立方晶を保ったまま一次相転移し, その際に顕著な鋭い体積膨張が生じる[8]. これに対し筆者らは, Mn_3AN の A 位置にある亜鉛 Zn やガリウム Ga の一部をゲルマニウム Ge やスズ Sn で置き換えることにより, 不連続的であった体積の減少を 100 K 程度の温度幅にわたって連続的なものに改質し, 室温で線膨張係数 α が $-3\times10^{-5}K^{-1}$ に達する大きな負熱膨張を実現した. これについてはすでに詳しい報告をしているので, 興味をお持ちの読者はそれらの文献をご覧いただきたい[1)9)〜13)].

このような逆ペロフスカイト型マンガン窒化物にあって, いくつかの物質は例外的に正方晶に歪んでいる. その場合は, 磁気構造も上述の典型例と大きく異なり, 複雑な強磁性構造 (ある種のフェリ磁性構造) になる場合が多い. その起源として, A サイトに位置する原子の価電子数による電子構造の変化 (バンド占有率の変化) が指摘されているが[8], 詳細は未だはっきりしていない. そ

のような正方晶相の代表が Mn_3CuN である[5)6)]. この物質は T_c ＝143 K で高温常磁性相から低温強磁性相へ一次転移する. 強磁性相での磁気的単位格子は構造の単位格子に比べて ab 面方向に 2 倍（$a\sqrt{2}, b\sqrt{2}, c$）になっており, ab 面内で反強磁性的, c 軸方向に強磁性的, という複雑な磁気構造[2)]をとる. その際, 高温の立方晶相から低温の正方晶相への構造相転移をともなう. この正方晶相は c 軸方向に縮んで生じる T_1^-（$c/a < 1$）と呼ばれるタイプである. その際, 格子定数は不連続的変化を示すが, 体積としてはほとんど変化がない. その意味では磁気体積効果は消失している. この Mn_3CuN について磁歪を詳細に調べた. 次節以降でその結果について詳細に見てゆく.

3. Mn_3CuN の磁歪

図 1 には, 外部から定常磁場をかけた状態で測定された, 降温過程における線熱膨張 $\Delta L/L$ (300 K) を示す. 磁場に平行, 垂直 2 方向について, 9 T まで磁場の大きさを変えて測定した. Mn_3CuN の強磁性転移温度 T_c は無磁場でおよそ 143 K であるが, 磁場をかけても変化が小さく, 9 T の磁場下でも 5 K 程度上昇するだけである. 常磁性状態（$T > T_c$）では磁場による線熱膨張の変化は見られないが, 強磁性状態（$T < T_c$）で磁場による大きな変化が見られる. つまり磁場と平行方向に膨張し, 逆に垂直方向に収縮する. この様子を定量的に評価するため, 100 K における各磁場での歪量 e を, 外部磁場を変数として表示したものが図 2 挿入図である. 以下では磁場に平行な方向の歪量を $e_{\parallel}$, 磁場に垂直な方向の歪量を $e_{\perp}$ と表す. 磁場による変化は磁場が大きくなるにつれて大きくなるが, 各磁場において $e_{\perp} \sim -e_{\parallel}/2$ の関係が成り立つことがよくわかる. この磁歪では体積が保存されている, つまり, 体積を一定に保ったまま, 磁場方向に伸び, それと垂直な 2 方向に縮んでいる. この磁歪は 9 T, 磁場平行方向で最大 0.2% に達する.

次に温度を固定し, 0 から 9 T まで磁場を変えたときに誘起される歪を図 2 に示す. ここで磁場は矢印に従い, 2 時間かけ一定の割合で 9 T まで大きくし, 9 T で 3 時間保持した後, 同じ割合で 0 まで減じた. 常磁性状態にある 300 K では外部磁場に対し平行, 垂直どちらの方向にも歪は発生しないが, T_c 以下で, 磁場と平行方向に伸び, 垂直方向に縮むことが確認される. ここでも $e_{\perp} \sim -e_{\parallel}/2$ の関係が保たれる. この歪は磁場を除去する過程でも回復されず, 無磁場に戻したときでも歪の大部分が残ったままになっている. 図 1 の測定では $e_{\parallel}$ は 9 T で 0.2% に達したが, 図 2 に示される磁場誘起歪はその半分程度にとどまっている. さらに, 9 T に達した後, その磁場で止めて歪を観測したところ, 時間の経過とともに歪量が大きくなった. これらが何を意味するかについては後ほど考察する.

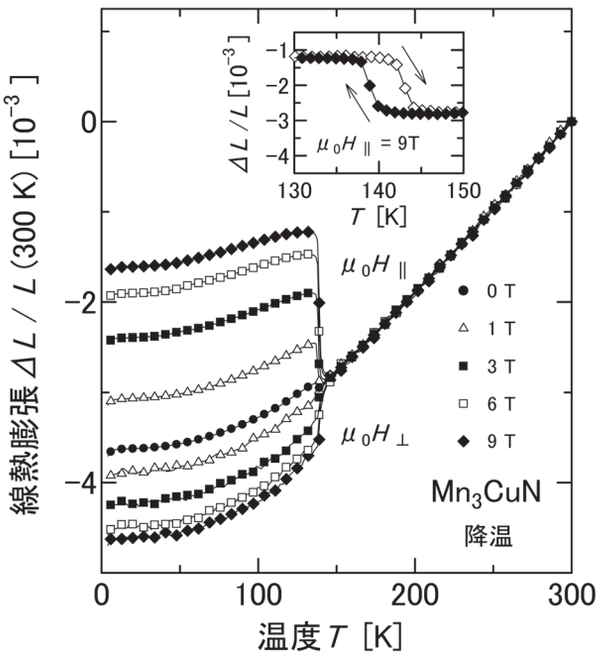


図 1. 化学量論 Mn_3CuN の磁場下線熱膨張.
挿入図: 強磁性転移温度付近における線熱膨張の温度ヒステレシス (◆: 降温過程, ◇: 昇温過程).

これまでの研究で, この磁歪は正味の体積変化を伴っていないことが明らかになったが, 磁場により結晶構造に変化が生じているのかどうかを直接検証するため, 磁場下での粉末 X 線回折実験を室温から T_c 以下, 10 K まで行った[7)]. その結果, 5 T の磁場下でも, 粉末 X 線回折のパターンに変化が見られないことが確認された. Mn_3CuN の強磁性相では, 大きな磁歪があるものの, 磁場により構造も格子定数も変化しないと考えられる. なお, 粉末 X 線回折の実験から 100 K での格子定数を見積もると a＝3.908 Å, c＝3.850 Å となり, 正方晶における異方性 (tetragonality) c/a は 0.985 と見積もられる. これは文献値[5)6)]に対応する.

一般に強磁性体が磁化されるとき, 結晶磁気異方性により歪んでいる磁区が整列する過程で, 体積変化のない磁歪が生じる. しかしながら, 鉄などの 3d 遷移金属では $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 程度であり, 0.2%（$\sim 10^{-3}$）に達する Mn_3CuN の磁歪はそれとは比較できないほど大きい. Mn_3CuN に匹敵する磁歪は, 希土類金属や希土類を含む金属間化合物, 例えば Terfenol-D で見られる[14)]. この場合, 大きな結晶磁気異方性は希土類 4f 電子の波動関数における異方性と大きなスピン―軌道相互作用に由来する. しかしながら, Mn_3CuN は希土類元素を含んでおらず, これら希土類金属間化合物の磁歪と同列に論じるのは適切でない.

Mn_3CuN と同じ遷移金属基調の合金, Ni_2MnGa などいくつかのホイスラー合金[15)16)]や Fe_3Pt など一部の Fe

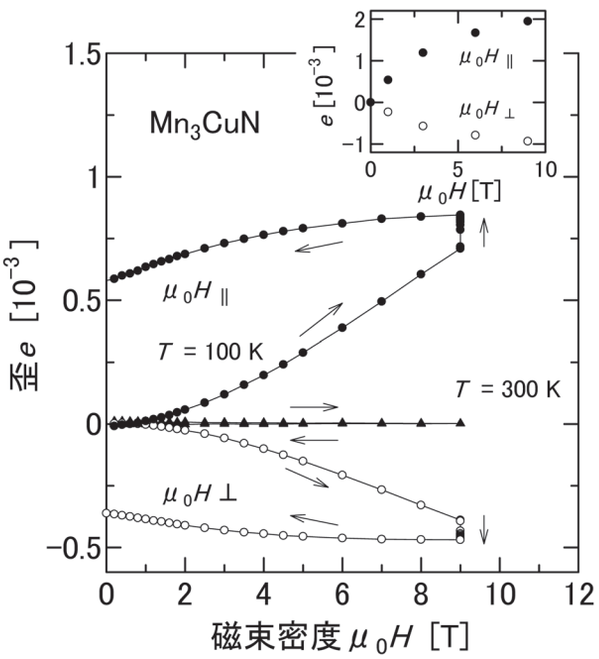


図 2. 化学量論 Mn_3CuN の磁場誘起歪.
挿入図: 図 1 の磁場下線熱膨張の結果から見積もった 100 K での磁歪量.

を基調とする fcc 合金[17]で顕著な磁歪が知られている. それが熱弾性型マルテンサイト相における双晶バリアントの磁場による再配列に由来する磁歪である[3)4)18)]. 以下, ここではこのタイプの磁歪を「双晶磁歪」と呼ぶことにする. Mn_3CuN の磁歪もこの双晶磁歪として理解できる, というのが本研究の主題である.

4. 強磁性形状記憶合金としての Mn_3CuN

上述した双晶磁歪を示す合金は「強磁性形状記憶合金」とも呼ばれる. これらの合金は, 通常の形状記憶合金同様, 熱弾性型のマルテンサイト変態を生じるが, マルテンサイト相 (低温相) が—多くの場合オーステナイト相 (高温母相) も—強磁性であることが特徴である. オーステナイト相より結晶対称性が低下するマルテンサイト相では, 結晶磁気異方性により磁化容易軸が特定の結晶軸 (例えば正方晶の c 軸) に固定される. そしてマルテンサイト相では, ちょうどバリアントが磁区と対応するような双晶構造が出現する. もし結晶磁気異方性エネルギーが双晶界面移動に必要な弾性エネルギーより大きいならば, この状況で外部磁場が加えられると, 磁場方向が容易軸方向になるようにバリアントの整列が生じる. その際に大きな歪が発生する. このような双晶磁歪の場合, 磁歪の大きさは結晶構造の対称性低下に伴う異方性を直接的に反映する. 例えばマルテンサイト相が正方晶であれば, $1-c/a$ が磁歪の上限値を与える. そのため結晶格子の異方性が大きい合金では, 10% に達する大きな磁歪を生み出すものもある[18]. Mn_3CuN が強磁性形状記憶合金の一種であると考えると, これまで見てきた結果がよく理解される: 1) Mn_3CuN の構造相転移は立方晶から c 軸長が縮んで T_1^- へ至るもので, 典型的なマルテンサイト変態である. 2) Mn_3CuN は転移の温度ヒステレシスが小さく, およそ 5 K 程度である (図 1 挿入図). 熱弾性型マルテンサイト変態の場合, 正・逆変態の温度ヒステレシスが小さいのが通例で, Mn_3CuN の小さな温度ヒステレシスは, 熱弾性型の特徴をよく表していると解釈される. 3) この「双晶磁歪」の解釈では, 正方晶相で $c < a$ であり, 磁場印加方向に伸びるので, 磁化容易軸は長い a 軸となる. 4) 磁場誘起歪において, 磁場を減じてゆく過程で歪の回復が小さいことは Fe_3Pt[17]を除いて多くの強磁性形状記憶合金で見られる共通の振る舞いである. 5) 磁歪の最大値 0.2% は双晶磁歪のメカニズムとしたときに見積もられる磁歪量の最大値 $1-c/a=0.015$ より小さく, 矛盾がない. 本実験のような多結晶焼結体を用いた場合, 粒界, 欠陥, 歪などの影響によりバリアントの整列が不完全なものになるのは自然である[16]. 6) 外部磁場により誘起される歪量が, 磁場下熱膨張で見積もられる歪量より小さいことは, 前者が様々な方向に向いたバリアントを磁場により強制的に整列させることに対応するのに対し, 後者はオーステナイト相から冷却される過程で, 外部磁場の向きに対応したバリアント核生成が促進されることに対応することを考えれば, 理解できる. これも多結晶焼結体に由来する粒界, 欠陥, 歪によると考えられる. 7) 外部磁場誘起歪において, 9 T の磁場で止めたときに, じわじわと歪量が増すのは, 粒界などの存在がバリアント整列に対し, ある種の緩和機構をもたらしているためであろう.

強磁性体における熱弾性型マルテンサイト変態は希で, とりわけ, ホイスラー合金以外ではわずかに fcc 構造の Fe_3Pt と Fe-Pd 合金のみである. その他の構造は大変珍しく, 逆ペロフスカイト構造では, 筆者が知るかぎり, Mn_3CuN が初めてである. この物質は, 今後「双晶磁歪」の問題を考える上で重要な知見を与えるであろう. Mn_3CuN が新しい強磁性形状記憶合金であるという観点に立ったとき, Mn_3CuN には次の二つの特徴がある. 一つは N のような侵入軽元素を多量に含むこと, もう一つがホイスラーなど他の強磁性形状記憶合金に比べて結晶構造の異方性が小さいこと, である. 以下で, それぞれについて考察したい.

侵入軽元素を含む合金系では, 強磁性に限らず一般の合金も含めて, 熱弾性型のマルテンサイト変態が生じる (すなわち形状記憶効果を発現する) 例がほとんどない. 例外的な存在として Fe-Ni-C 合金の形状記憶効果[19]が知られるが, この場合でも C の含有量は高々0.8 重量 % にすぎない. Mn_3CuN の窒素含有量はおよそ 6 重量 % で

あり, 異例に多いと言える. 侵入軽元素は金属元素 (この場合 Mn) と強い共有結合を生み出し, 結果として剛性を高めるのが通例である. これは双晶界面を移動させるのに要するエネルギーを大きくするので磁歪発生には不利に働く. その一方で, 強固な共有結合は塑性変形 (転位の導入) を抑える効果があり, これは形状記憶効果にプラスに働く. このように形状記憶効果に対する侵入軽元素の効果には二面性があり, 今後様々な観点から検討する必要がある.

次にもう一つの特徴, 異方性 c/a の大きさについて考察したい. Mn_3CuN の c/a はおよそ 0.985 である. 双晶磁歪では磁歪量の上限値が $1-c/a$ で与えられることを考えれば, この $c/a=0.985$ という値は, 例えばホイスラー合金 Ni_2MnGa の 0.94 Å[4] などに比べて随分小さな値と言える. 双晶磁歪が生じる背景には, 結晶格子の大きな異方性に由来する大きな結晶磁気異方性があり, 結晶磁気異方性は磁歪の駆動力を与える. この観点に立てば, 一般に結晶異方性が大きいほど双晶磁歪に有利に働く. Mn_3CuN でそれほど大きいとはいえない結晶異方性にもかかわらず双晶磁歪が出現するとすれば, 結晶格子の異方性が小さいにもかかわらず大きな結晶磁気異方性を生み出すメカニズムが存在すること示唆している. Mn_3CuN における結晶磁気異方性の起源解明には, 現在ホイスラー合金などをアクチュエータ材料として応用する際, 最大の課題とされている「小さな駆動力」を克服するための処方箋が隠されているかもしれない.

この点に関して最近になって始めた X 線磁気円二色性分光の実験[20]は大変興味深い. 予備的実験によれば, Cu サイトも磁気モーメントを有していることが示唆される. これまでの研究では, 窒化物を含めたマンガン逆ペロフスカイト Mn_3AX (X: C, N など) の物性は Mn と X で構成される共有結合バンドが支配しており, Cu など A サイトは単にこの Mn-X バンドの占有率を変える電子供給体であるとして片づけられてきた[8]. しかしこの描像では, 3d 軌道が半占有に近く波動関数の異方性が小さいと考えられる Mn モーメントに大きな結晶磁気異方性が生じることの説明が難しい。波動関数の異方性が大きいと考えられる Cu の d 電子もモーメントを持つことは, Mn_3CuN の大きな結晶磁気異方性を説明する鍵となる可能性がある.

文　　献

1) K. Takenaka and H. Takagi: Appl. Phys. Lett., **87** (2005), 261902 (3 pages).
2) 安達健五: 化合物磁性—遍歴電子系—, 裳華房, 東京, (1996).
3) 福田　隆, 掛下知行, 竹内徹也: まてりあ, **44** (2005), 285–291.
4) 土谷浩一, 及川勝成, 福田　隆, 掛下知行: まてりあ, **44** (2005), 642–647.
5) M. Barberon, R. Madar, E. Fruchart, G. Lorthioir and R. Fruchart: Mat. Res. Bull., **5** (1970), 1–8.
6) E. O. Chi, W. S. Kim and N. H. Hur: Solid State Commun., **120** (2001), 307–310.
7) K. Asano, K. Koyama and K. Takenaka: Appl. Phys. Lett., **92** (2008), 161909 (3 pages).
8) 総説として, D. Fruchart and E. F. Bertaut: J. Phys. Soc. Jpn., **44** (1978), 781–791.
9) 総説として, 竹中康司: 固体物理, **41** (2006), 361–368.
10) K. Takenaka and H. Takagi: Mater. Trans., **47** (2006), 471–474.
11) S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi and S. Shamoto: Phys. Rev. B, **77** (2008), 020409(R) (4 pages).
12) K. Takenaka, K. Asano, M. Misawa and H. Takagi: Appl. Phys. Lett., **92** (2008), 011927 (3 pages).
13) S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa and S. Shamoto: Phys. Rev. Lett., **101** (2008), 205901.
14) 総説として, A. E. Clark: Ferromagnetic Materials Vol. 1, edited by E. P. Wohlfarth, Elsevier, Amsterdam, (1980), 531–589.
15) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett., **69** (1996), 1966–1968.
16) K. Tsuchiya, A. Ohashi, D. Ohtoyo, H. Nakayama, M. Umemoto and P. G. McCormick: Mater. Trans., JIM, **41** (2000), 938–942.
17) T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima and S. Muto: App. Phys. Lett., **77** (2000), 1502–1504.
18) R. C. O'Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach and S. M. Allen: J. Appl. Phys., **87** (2000), 4712–4717.
19) S. Kajiwara and T. Kikuchi: Acta Metall. Mater., **38** (1990), 847–855.
20) 中村哲也: 私信.

マルチエージェントシステムの自動交渉機構と電子オークションへの応用

伊　藤　孝　行*

Automated Negotiation Mechanisms in Multi-Agent Systems and their Applications to Online Auctions

Takayuki ITO

In this study, based on the multi-agent computation model, we investigated (1) automated negotiation mechanisms among software agents who will negotiate on behalf of their human users, and (2) new multi-agent reputation mechanisms in online auctions. In (1) we have developed completely secure and fair automated consensus mechanisms among multiple software agents. In (2) we developed the propagation-based reputation mechanism among people in online auctions. This report shows the brief summary of the resuts of these studies.

1. はじめに

我々は, 複数の主体が相互に作用するというマルチエージェントモデルに基づき, (1) 主体間の自動交渉のための計算モデルと, (2) 各主体の信頼を評価するための計算モデルについて研究を進めている. 具体的には, (1) については, ソフトウェアが人間の代理となって, 複雑な効用空間を前提として自動的に交渉する方法を提案している. (2) については, 伝搬モデルを用いた新しい評判システム (信頼を測るシステム) をオンラインオークションを対象として構築している. 本報告では (1) と (2) の内容とその成果について, 簡潔にまとめる.

2. 複数論点交渉問題における公平性かつセキュアなプロトコルの提案

マルチエージェントの研究分野において複数論点交渉問題が重要な研究課題となってきている. 特に, 電子商取引などの分野において, 自動交渉の枠組みやメカニズムを開発することで, 人の代理として働くソフトウェアエージェントが交渉を行い, 電子商取引の自動化が促進される. ただし, エージェント同士の交渉の場合, 効用情報などのプライバシーの公開に対する危険性, リアルタイムに取引相手が変化する状況下での対応や合意を求める際の計算量爆発など実際の人間の交渉とは異なる問題が多数存在する.

2009 年 1 月 30 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)

今後, 集合的で大規模な意見収集と意思決定の支援機構が必要になるといわれている. 例えば, Collaboratorium は地球上の気温変動問題に対して, Web ベースのプラットホームを提供して大規模な意見集約を支援している. このような意見集約を支援するプラットホームに大規模な意思決定の支援機構を導入して, 人々の効用を引き出し, 自動的に合意を形成し, 参加者が望む合意案を提示することが求められる. しかし, 意思決定支援機構を開発するためにはエージェントの仕組みや自動的に合意形成を行うメカニズムの開発が必要である. 以上から, 本論文において現実世界における人間の複雑な効用に対して, 計算機を用いて適切な合意案を発見するためのメカニズムの開発を目的としている.

複数論点交渉問題の合意形成に関する研究はこれまでに行われている. しかし, 既存の研究では論点の独立性が仮定されており, エージェントの効用は線形の効用関数として表現可能であった. 実世界の問題では複数の論点が全て独立していることは稀であり, 複数の論点が相互依存関係にある場合が多い. そこで筆者らは特に複数の論点が相互依存関係にある複雑な交渉問題に注目している.

さらに, 既存の研究においてエージェントのプライバシー情報の公開については議論されていなかった. 例えば, あるエージェントの効用情報が他のエージェントに知られた場合, 以降の交渉で不利な状況となり, 本来得られるはずの効用が減少してしまう. 以上から本論文は自分の効用情報をメディエータをはじめとした他者に知

られることなく, 最適性の高い合意案を求めることに注目する.

論点の相互依存関係とエージェントにプライバシー情報の公開を考慮した手法として, オークションに基づく交渉プロトコルが提案されている. オークションに基づく交渉プロトコルは全ての効用情報を公開することなく合意形成が可能である. また, エージェントのプライバシー情報の公開に注目した閾値調整交渉メカニズムが提案されている. 閾値調整交渉メカニズムにおいてはオークションに基づく交渉プロトコルと比較して計算量を減らしただけではなく, エージェントのプライバシー情報の公開を最低限に抑えることが可能である.

しかし, 既存の手法には以下の点に対して課題が存在する. (1) プライバシー面: 既存の手法では何らかの効用情報をメディエータ等に公開する必要があり, エージェントの効用情報を他者に完全に隠すことは不可能である. (2) スケーラビリティ面: 既存のプロトコルは効用空間の複雑さに対するスケーラビリティ性が低い. 実際, 既存の手法を用いた場合, 論点数が 10 以上になると合意案を求めるのが困難となる. (3) ナッシュ交渉解へのアプローチ: ナッシュ交渉解とはゲーム理論において最適な交渉解の一つと言われている. しかし, 既存の手法では社会的効用最大, いわゆるパレート最適解を求めることを目的としている. したがって, 各論点が相互依存関係にあるような複雑な交渉問題においてナッシュ交渉解を発見するためには新たなる手法が必要である. (4) 合意案の公平性: 交渉問題において合意案のエージェントの効用が公平に分配されているかは合意を形成するために重要な要素である. 既存の手法ではあまり議論されていない合意案の公平性についても考慮する必要がある. したがって, 以上の (1)〜(4) を考慮した新たな交渉プロトコルが必要と考えられる.

本研究において, (3) と (4) に対して有効である近似公平性 (Approximated Fairness) を提案する. 近似公平性はある合意案における各エージェントの効用値の分散と定義する. 近似公平性を定義することによって合意案がどれほど公平にエージェントに対して分配されているかをはかることが可能である. さらに, パレート解集合などある観点からではどちらが良い合意案か判断できない場合に, 合意案の公平性の観点から選択が可能である. また, 近似公平性をパレート最適解集合からの単一の合意案選択のために用いることで, ナッシュ交渉解に近い合意案を選択可能である. 本論文では主に近似公平性とナッシュ交渉解に関して議論を行う.

(1)〜(4) に対して有効である分散メディエータに基づく交渉手法 (DMP) を提案する. 分散メディエータに基づく交渉手法はメディエータを分散させ, マルチパーティプロトコルを利用して個々の効用値を明かすことなく, 合意案の探索を行う手法である. まず第 1 ステップとして, 探索手法に基づき, 目的関数を社会的効用最大として合意案候補の探索を行う. 本ステップではパレート最適解集合を求めることを目標とする. さらに第 2 ステップとして, 近似公平性を用いて複数の合意案候補から単一の合意案を選択する. 分散メディエータに基づく交渉プロトコルは完全にエージェントの効用情報を隠すことができる手法であるとともに, 公平性とナッシュ交渉解を考慮している. 本論文ではシミュレーション実験を用いて, 提案手法が既存の手法と比較して, 社会的効用最大, ナッシュ積最大化, そしてパレート最適な解集合を求めるのに有効であることを示す. また, 探索手法が分散メディエータに基づく交渉プロトコルに与える影響について議論する. さらに, パレート最適解を保証することなく, 直接ナッシュ交渉解を求める手法 (Direct Search) と比較することで提案手法の有効性を述べる.

分散メディエータにおいてエージェントとメディエータ間の通信量が増大してしまう欠点が存在する. 本問題を解決するためにハイブリッド型セキュア交渉プロトコルを提案する. ハイブリッド型セキュア交渉プロトコルは最初に次状態のへ変化を受け入れるかどうかのエージェントの返答をもとにして, 状態を更新しながら合意形成を行う TOL を実行してから, 分散メディエータに基づく交渉手法で局所的最適解を保証する手法である.

実験によりハイブリッド型セキュア交渉プロトコルは分散メディエータに基づく交渉手法で最大の問題であった通信量の増大を軽減しながら, 最適性の高い合意案が得られることを示した.

3. オンラインオークションにおけるユーザの関係を利用した評判メカニズム

インターネットオークションは, ネットワーク上だけでなく, 実世界の商取引の手法としても重要性を増している. インターネットオークションの利用者数は, 世界最大のオークションサイト eBay で約 2 億 5000 万人, 国内最大手の Yahoo! オークションでは 700 万人と, 国内でも年々その数は増加している. 多くの商取引がネット上で行われるようになってきたため, ネットワーク上のユーザの評判や信用を測定したいという社会的ニーズが増加している. そのため, 評判メカニズム (reputation mechanism) が広く研究され, 実際に応用されている.

最も広く普及している評判メカニズムは, 極めて単純なスコアリングに基づくメカニズムである. ここでは, ユーザは, 行われた取引に対するフィードバックとして, 単純なスコアを相手に与える. 単純なスコアは, {−1, 0, 1} が使われたり, 0〜5 が使われている. そして, 個々の取引に関するスコアが, ユーザごとに合計され, スコアの合計値がそのユーザの「信頼」を表すことになっている.

単純なスコアリングメカニズムが一般には広く使われていることが報告されている. さらに, 単純なスコアリングに基づくスコアを実世界の本当の信用の基準として採用しようという研究者も存在する. しかし, 単純なスコアリングに基づくメカニズムが持つ問題点は明らかである. 例えば, 単純なスコアはユーザ個々の主観的な値であり, また, スコアの単純な合計はなんらかの重要な情報を消し去っている可能性がある.

良く知られている PageRank や HITS は, ウェブページの評価システムである. PageRank や HITS はウェブページの評判システムとして捉えることもできるが, 単純なスコアリングだけに頼るのではなく, ウェブページの評価をするためにリンク構造の特徴を利用している. インターネットオークションでも, あるユーザが買い手になったり, 売り手になったりすることがあるため, ユーザ間に売買に関するネットワーク関係が存在する. ここで, ネットワークをグラフでモデル化した場合の, ノードはユーザ (売り手, もしくは買い手), リンクは売買の取引関係を表すと捉えることができる. 従って, ネットワーク解析のコンセプトや概念も応用可能と考える. そこで, 本研究では, オンラインオークションにおける取引関係のネットワークの特徴に基づく, より効果的な評判メカニズムを構築する.

以上のような観点から, 本研究では, インターネットオークションを社会的ネットワーク構造として捉え解析評価することで, ユーザ間の関係から, ユーザの評判に関して, より客観的な評価を与えることを支援する. 本論文では, 既存のオークションサイトで用いられている単純なスコアリングメカニズムに対し, オークションネットワーク全体を評価するためのアルゴリズムとして Auction Network Trust (以下 ANT) を提案する. 本論文では, 次の 5 つの ANT を提案する: ANT (HITS), t-ANT, r-ANT, m-ANT, 及び d-ANT.

本研究の目的は, ANT を実際のオークションの取引ネットワークに適用することで, 個々のユーザの出品者, また落札者としての評価値 (ANT スコアと呼ぶ) を算出し, その効果を解析することにある.

以下に示す 4 点は, Yahoo, Auction!から収集した実データに, 各 ANT を適用した結果から得られた知見である.

- インターネットオークションおいて, 売り手と買い手の立場の違いによって, 評価基準が異なる.
- 取引の円滑さ (時間がかかるか否か) が, 売り手の買い手に対する評価に関与している.
- 提案手法である ANT アルゴリズムは, 優良なユーザを発見することができている.
- 各 ANT アルゴリズムは, 異なる評価基準を用いるため, ランキングメカニズムとして見ると異なるランキングを出力する. 従って, ランキングメカニズムとして使用する場合は慎重にどの ANT アルゴリズムを選択する必要がある.

4. お わ り に

我々は, 複数の主体が相互に作用するというマルチエージェントモデルに基づき, 主体間の自動交渉のための計算モデルと各主体の信頼を評価するための計算モデルについて研究を進めている. 具体的には, ソフトウェアが人間の代理となって, 複雑な効用空間を前提として自動的に交渉する方法を提案している. また伝搬モデルを用いた新しい評判システムをオンラインオークションを対象として構築している. 本報告では以上の内容とその成果について, 簡潔にまとめた.

今後の課題としては, 自動交渉のための計算モデルに基づいた, 実世界の人間の「好み」や「価値」を表す効用空間の抽出方法の実現などがある.

TeO_2-Nb_2O_5-MO (M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) ガラスのラマンスペクトルと三次非線形光学 Z-scan 特性

早　川　知　克*

Raman Spectra and Third-Order Nonlinear Optical Z-scan Properties of TeO_2-Nb_2O_5-MO (M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba)

Tomokatsu HAYAKAWA

The third-order nonlinear optical susceptibilities, $\chi^{(3)}$, of tellurite glasses with TeO_2–Nb_2O_5– MO system (M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) were investigated by Z-scan measurement using Ti: Sapphire femtosecond laser pulses. The relationship between the nonlinear optical properties and the glass structures, estimated by Raman spectroscopy, was discussed. The value $\chi^{(3)}$ of these tellurite glasses increased as the stretching Raman band of Te–O_{ax} in TeO_4 (trigonal bipyramids; tbp) increased, while the stretching band of Te–O in TeO_3 (trigonal pyramid; tp) decreased. This indicates that the amount of Te–O_{ax} in TeO_4 (tbp) is deeply related to $\chi^{(3)}$, which is consistent with the theoretical prediction of higher hyperpolarizabilities for TeO_4 than for TeO_3.

1. は　じ　め　に

高い三次非線形光学特性を有するガラスは, 超高速光スイッチング, ラマン増幅器などへの応用が検討されており, オール光通信網の構築において大変重要な材料である. 我々はこれまで TeO_2–Nb_2O_5–ZnO ガラスの非線形光学特性について検討を進めてきた[1)2)]. 本稿では, Z-scan 法を用いて TeO_2–Nb_2O_5–MO ガラス (M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) の三次非線形光学特性を調べた結果を報告する. また, ラマンスペクトルからガラス構造についての知見を得たところ, TeO_4 (trigonal bipyramids; tbp) 構造に起因する 670 cm^{-1} に現れるラマン散乱強度が強いガラスほど, 高い三次非線形光学特性を有することが分かった. 第二章ではテルライト結晶およびテルライトガラスの構造を議論するときに重要となる考え方を Noguera らの論文[3)]に従い解説し, 第三章にて実験方法および結果を報告する.

2. テルライトガラスの構造

テルライトはイオン—共有結合性錯体の酸化物のカテゴリーに属している. これらの構造の形成は次の反応式にて形式的に記述できる.

$$nA_pO_r + mB_iO_j \rightarrow A_{np}B_{mi}O_{nr+mj} \qquad (1)$$

ここで, B 原子は A 原子よりも大きな電気陰性度をもつものとする. このような場合, 修飾酸化物 A_pO_r によって運ばれた酸素原子は A 原子とよりも B 原子と強く結合することができる. もしそうであるならば, 最終的な構造は $B_{mi}O_{nr+mj}$ 錯体型陰イオンと A 陽イオンで成り立つだろう.

ケイ酸塩のような古典的なイオン—共有結合性酸化物のいくつかの構造的・結晶化学的特性にまず注目してみよう. その場合, 式 (1) は

$$nA_pO_r + mSiO_2 \rightarrow A_{np}Si_mO_{nr+2m} \qquad (2)$$

となる. ここで, シリカ SiO_2 は基底状態: 石英格子をとっているとする. シリコン (Si) 原子の周りの配位球は式 (2) の両辺で最大の配位数 4 で飽和していることに気づいてほしい. だから Si 原子—酸素配位多面体の形 (SiO_4 四面体) は反応の途中いつも維持され, Si-O 結合の総数は変わらない. A 陽イオンの酸素配位多面体についても同じことが言える.

まず最初に, 式 (2) の左辺では SiO_2 構造中のすべての酸素原子は“架橋酸素”であり, 各 Si に対する酸素原子の数 (O/Si 比) は 2 であることに注意しておこう. 式 (2) で示されるようなケイ酸塩構造の形成の間, A_pO_r 修飾酸化物によって運ばれた nr 個の酸素原子は Si 原子の配位球に入り込み, 結果的に構造のポテンシャルエネルギーを下げる. そのことを踏まえると, 式 (2) の右辺で各

2009 年 2 月 3 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)

SiO_4 四面体の酸素原子のうち $2nr/m$ 個は末端の酸素になり，従って Si-O 結合の総数は変化することなく O/Si 比が増える．やがて，SiO_4 四面体中の全酸素原子が末端になる，すなわち，初めの SiO_2 の骨組み (式 (2) の左辺) がオルト構造 (島状構造) SiO_4^{4-} に変化し，すべての SiO_4 四面体が孤立したとき，O/Si 比がその最大値である 4 を獲得することとなるだろう．このような変化の間，SiO_4 四面体の形式的な電荷は 0 から $-4e$ に変化する．(原則として，与えられたシリカ構造中のすべての四面体は同一である．すなわち，Si_mO_{nr+2m} 陰イオンの全電荷はこれらの間で一様に割り当てられる)．しかし，もし A-O 結合が Si-O 結合よりも強いならば，反応式 (2) はそんなにエネルギー的に有利となることはない．このような「カチオン力 (*cation force*)」の概念はシリカの結晶化学で頻繁に使われる[4]．この考えによると，陽イオン A が弱くなればなるほど反応式 (2) はより起こりやすくなる．

式 (2) と同様にして，テルライト構造の形成は次のように表すことができる．

$$nA_pO_r + mTeO_2 \rightarrow A_{np}Te_mO_{nr+2m} \qquad (3)$$

ここで，二酸化テルルは基底状態: α–TeO_2 パラテルライト格子をとっていること，A_pO_r 修飾酸化物は弱い酸素結合性の陽イオン A を含んでいることを仮定している．

式 (2) とは対照的に，TeO_n 多面体の形と Te–O 結合の数が式 (3) の右辺と左辺で異なることは特に強調すべきことである．事実，テルライトはテルル酸 H_2TeO_3 の塩であり，錯体型テルライト陰イオンは約 1.85 Å と推定される長さを持ち，高い共有結合性を示す三つの Te–O 結合によって形成されるピラミッド型 TeO_3 グループ (trigonal pyramid (tp)とも呼ばれている; 図 1 参照) からなっている．だから，定義により，これらのグループに属するものがいくつかはテルライト陰イオン (式 (3) の右辺) 中に出現する必要があるが，一方でそれらは α–TeO_2 格子 (式 (3) の左辺) 中には存在しない．TeO_3 グループの形成はテルル (Te) 原子周りの配位球の飽和に対応しているので，式 (3) の $(nr+2m)/m$ 比の最大値は 3 である．実際に，これらのことが 1 価の (弱い) 陽イオン A をもつ修飾酸化物が TeO_2 と等モル量で導入されるならば，そのようなことは確かに正しくて，そのとき式 (3) は次のように書き直される．

$$A_2O + TeO_2 \rightarrow A_2TeO_3 \qquad (4)$$

これは Te 原子あたり三つの Te-O 結合の形成を保障している．結果として，式 (4) 右辺でのテルライト格子の陰イオンサブシステムはただ $(TeO_3)^{2-}$ オルトグループのみ含んでいるということになる．

次の二つの疑問はここまでの考察をより深めていくのに重要である．

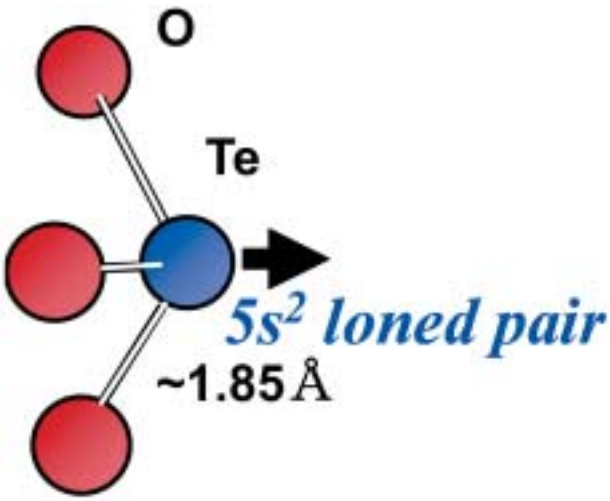


Fig. 1. TeO_3 structure (trigonal pyramid; tp)

(i) 式 (4) の左辺で Te 原子一個たりの Te–O 結合の数がいくつなのか？

(ii) パラテルライト格子のどの部分がその基本構造のユニットとして考えられるべきか？

である．伝統的に，α–TeO_2 構造は *disphenoids* と呼ばれる TeO_4 ユニットで作られた (SiO_4 多面体のような) 共有結合性の三次元的骨組みからなると見なされてきた．これは一つの Te 原子あたりの四つの Te–O 化学結合 (二つの *equatorial* 結合は短く～1.87 Å，残りの二つの *axial* 結合は長く～2.12 Å) を持ち，これら全ての結合は Te–O–Te 架橋を形成しているとされている (図 2 参照; trigonal bipyramids (tbp)とも呼ばれている)．化学の基本法則によると，これらの結合の存在は格子エネルギー最小化に必要な要因であり，その結合数は式 (4) で表される反応の間，下がるべきではない．しかし，このような α–TeO_2 格子の骨組みの記述では，式 (4) で示されるように，テルライト格子の形成が Te 原子一個あたりの

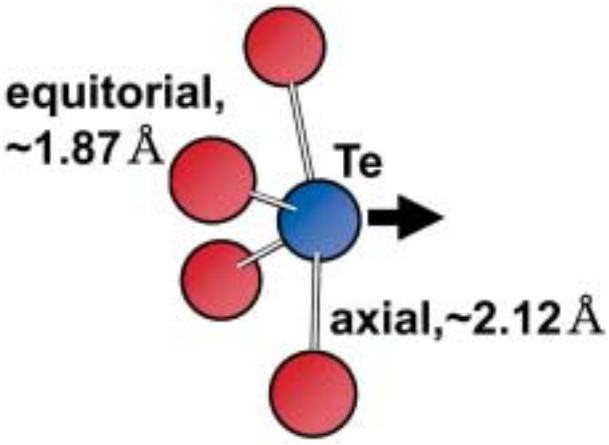


Fig. 2. TeO_4 structure (disphenoids/trigonal bipyramid; tbp)

Te–O 結合の数を 4 から 3 に下げる必要があることを意味しており, したがって, このような記述の妥当性, つまりそのようなことが化学反応として本当に起こりうるのかという意味で, 少なくとも議論の余地があるように思われる.

別の考え方として, α–TeO_2 格子が TeO_4 構造の一組の短い *equatorial* 結合に対応する TeO_2 分子から構成されていた巨大分子性結晶であるというものである. この立場では, *disphenoids* の 2 つの長い *axial* 結合は隣り合う分子の反対に帯電した極の間の (主に静電的な) 接触とみなされるものである. したがって, 上記の記述とは対照的に, この分子論的記述では Te 原子一個あたり共有結合は 2 つだけであると言うことができ, これらの結合は本質的に末端的 (非架橋) である (図 3 参照).

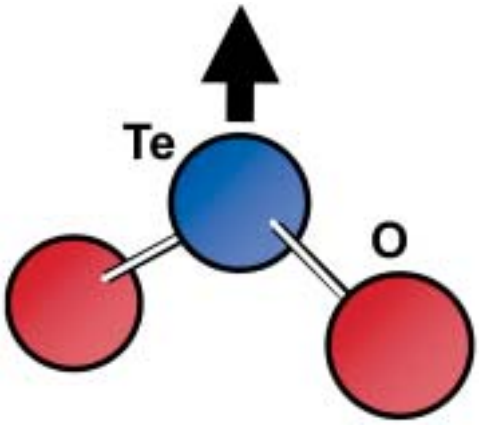


Fig. 3. TeO_2 molecular structure (O＝Te＝O)

これら二つの記述のどちらがより化学的に矛盾しないかを判定するために (つまりは, パラテルライト格子中の Te–O 結合は架橋なのか？非架橋なのか？という疑問に答えるために), α–TeO_2 のラマンスペクトルに注目してみよう (図 4). 酸素原子よりも固い X 原子を持つ非直線性の X–O–X 結合から組み立てられている, 均一に連結している XO_2 骨格ではラマンスペクトルにおいて必ず二つの固有な特徴を持つということを再考することは XO_2 酸化物の構造を理解する上で大変役立つ[5]. その一つは, ラマンスペクトルの高波数領域が X–O–X 結合の “非対称” な伸縮振動によって占有されており, ラマンスペクトルではその強度が大変弱いか, ほとんど観測されなくなるということで, 2 つ目はこれらの結合の “対称” 伸縮振動に起源を持つ強いバンドが中波数領域を支配するということである. このような XO_2 構造の典型的な例はシリカの多型である. それらはいつも 450〜480 cm^{-1} の範囲にもっとも強いラマン散乱を持ち 800 cm^{-1} より高波数側ではほんの少しの弱いバンドしか観察できない[6].

このことを踏まえると, もし X–O 共有結合を含んでいる酸化物構造のラマンスペクトルが高波数側に最も強いバンドを持つならば, 中波数領域ではほんの弱いバンドか, またはシグナル自体観測されなければ, X–O–X 結合は構造中になく, 高波数領域の強いバンドは末端の X–O 結合の振動と関係があると考えてよいだろう. (オルトケイ酸塩格子, すなわち $ZrSiO_4$ や Mg_2SiO_4 のスペクトルが, 見事にこれを証明している.)

α–TeO_2 のスペクトルは高波数領域のバンドによって支配され, 中波数領域ではほんの弱いバンドしかみられない. それゆえ, 上記のことを念頭に置くと, パラテルライト格子での Te–O 結合は主に末端のものであり, $Te–_{eq}O_{ax}–Te$ 結合の重合は事実上ないと結論付けられる. これと一致して, α–TeO_2 格子から切り出されたクラスターの第一原理電子状態計算[7]において Te–O *axial* 結合の結合次数が *equatorial* 結合と比べて低いということが明らかにされている (それぞれ 0.3 と 1.7).

α–TeO_2 構造の分子論的記述では Te 原子一個あたりの Te–O 結合数が式 (4) によって表されているテルライト格子の形成にわたり必然的に 2 から 3 へ増加する. 上記の実験事実とここで述べた推測を考慮すると, 分子論的記述がより化学的に矛盾しないものであると考えてよさそうである.

どのくらい α–TeO_2 格子が分子性結晶とみなしてよいかに関係なく, 式 (3) の左辺で示される化合物が溶融し始める時まず始めに破壊されるのは, α–TeO_2 の弱い *axial* Te–O 結合と修飾酸化物の A–O 結合であると考えるのが自然である. 理論的に, 修飾酸化物によって運び込まれた *nr* 個のマイナスイオン O^{2-} と *np* 個のプラスイオン $A^{2r/p+}$, α–TeO_2 によって運び込まれた *m* 個の中性双極子 TeO_2 分子は式 (4) で表される反応過程の間,

Fig. 4. Raman spectrum of α–TeO_2 crystal (Noguera *et al.*[3])

融液中に出現することになろう. Te 原子の周りの配位球を飽和させるために, O^{2-} 陰イオンは TeO_2 分子と反応し, 結果として, nr 個の TeO_3^{2-} ピラミッド型双極子オルト陰イオンを形成する.

$$TeO_2 + O^{2-} \rightarrow TeO_3^{2-} \quad (5)$$

O^{2-} イオンの数がすべての TeO_2 分子を式 (5) に従い変換させるのに十分な量, 存在する, つまり $nr = m$ のとき, 溶融物は結局 np 個の陽イオン $A^{2r/p+}$ と m 個のオルト陰イオン TeO_3^{2-} で構成されることになる. そして, 陽イオンの性質に依存し, 後者のものが空間的に隔離されるか, もしくは (双極子－双極子相互作用により) 互いに結合することとなり, それゆえ, m 個の TeO_3 ピラミッドから組み上げられた錯体型陰イオンになる. O^{2-} イオンが十分な量, 存在しない場合, つまり $nr < m$ のとき, そのとき nr 個のオルト陰イオン TeO_3^{2-} と $(m-nr)$ 個の中性分子 TeO_2 が溶融物中に存在する. 結晶化の過程中で, 双極子―双極子相互作用によって, これらの構造ユニットは (Te_mO_{nr+2m}) 錯体型陰イオンへ導かれる傾向がある (式 (3)).

$$(m-nr)TeO_2 + nrTeO_3^{2-} \rightarrow (Te_mO_{nr+2m})^{2nr-} \quad (6)$$

実際, $(TeO_3)^{2-}$ ユニットに属する Te–O 共有結合のマイナス極 ($-O^-$) が近隣のユニットのプラスの頂点 (Te^{4+})) に近づき, その結果 Te–O–Te 結合が形成される. そして, TeO_2 分子と TeO_3^{2-} オルトイオンは Te–O–Te 結合を介してそこで重合すると考えられる. しかし, 300―500 cm^{-1} の強いバンドは, 原則として, 弱い陽イオンを持つテルライト格子のラマン散乱では存在せず, これはこのような重合は事実上ないということを意味し, 式 (6) の左辺に対応するテルライト陰イオンについては, TeO_2 分子 $+TeO_3$ グループの記述が妥当である.

テルライトガラスの短距離原子配列の原理を理解するために, 我々にとってまず始めに興味ある問題は,

(i) 微構造でプールされているテルライトガラス中の TeO_2 と $(TeO_3)^{2-}$ は対応する結晶構造に似ているのか？

(ii) もしそうでないならば, これらはどのように分布しているのか？

上述したことと同様に, 一般的な場合では (式 (3) の $m > nr$ のとき), 三つのタイプの構造ユニット TeO_3^{2-}, TeO_2 と $A^{2r/p+}$ が式 (3) で示されているテルライト融液中で見つかっている. 溶融物の静電気エネルギーを最小にするため, マイナスに帯電したオルトグループ TeO_3^{2-} が (中性分子 TeO_2 よりも) 陽イオン $A^{2r/p+}$ に近づく傾向にあるだろう. したがってこの過程を妨げる TeO_2 分子を排除する. 理論的に, これは化学組成 $A_p(TeO_3)_r$ を持っている領域が出現するという結果になるだろう. 同時に, 純粋な二酸化物 TeO_2 をリッチに含んだ領域も出現するだろう. 従って, テルライトの溶融物は必然的に不均一な系になりやすいであろう. このことからテルライトガラスにおいては $m = nr$ のときを除いて, 不均一性は本質的なものであると仮定して良さそうである. それを踏まえると, $A_{np}Te_mO_{nr+2m}$ ガラスでは $A_p(TeO_3)_r$ と TeO_2 ドメインへの相分離が一般的に期待でき, (形式的に式 (3) で与えられる) これらの組成は二相として記述することがより適切であることになろう.

$$A_{np}Te_mO_{nr+2m} = nA_p(TeO_3)_r + (m-nr)TeO_2 \quad (7)$$

上記の考えによれば, テルライトガラスの不混和性は一般的にその溶融物中に存在する構造ユニットの間に働く二種類の引力による. これらの力は, 中性 TeO_2 分子を結合して純粋な TeO_2 相にする分子間双極子―双極子相互作用の力と, $A^{2r/p+}$ 陽イオンと TeO_3^{2-} 陰イオンを結合して $A_p(TeO_3)_r$ オルトテルライトにする単極子―単極子 (帯電―帯電) の力, である. 典型的な酸化物ガラスであるケイ酸塩やリン酸塩の形成中にはいかなる中性分子も存在しないことを最後に指摘しておきたい.

3. TeO_2–Nb_2O_5–MO ガラスの合成と非線形光学特性

3.1. 試料作成および実験方法

TeO–Nb_2O_5–MO ガラスは ZnO, MgO, $CaCo_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, Nb_2O_5, TeO_2 の原料を所定比にて混合し, 900℃で 1 時間溶融したのち, カーボン板上に流し出して作製した. そして, 400℃, 4 時間の条件にてアニールを行った. TeO_2–Nb_2O_5 の 2 成分ガラスでは, 20 mol% の Nb_2O_5 が上限であり, そのガラスの屈折率は 2.06 (@ 632.8 nm) であった. MO 添加量は M＝Zn でもっとも 3 次非線形感受率が大きかった 4 mol%とし, ガラス組成を $76TeO_2$–$20Nb_2O_5$–4MO と決定した.

光吸収スペクトルは 300―900 nm の範囲で UV-VIS-NIR 分光光度計 (Jasco, V-570) を用いて測定した. ガラスの屈折率は自動エリプソメータ (FiveLab, Mary-102; 632.8 nm) にて測定した. ガラス構造を調べるために, 顕微ラマン分光計 (Jasco, NRS-2000) と Ar^+ レーザー (514.5 nm, ～20 mW) を用いてラマンスペクトルを測定した. Z-scan 法による三次非線形感受率の測定では, 再生増幅チタンサファイアレーザー (SpectraPhysics, Harricane) を光源に用い, 波長 800 nm, パルス幅 170 fs, 繰り返し周波数 1 kHz で操作した. 図 5 に Z-scan 法の装置概略図を示す. 試料は焦点距離 200 mm レンズの後ろの焦点位置を前後に光軸上を 1.0 mm 間隔で移動させながら, 透過光強度を後方のパワーメータ D2 (NewPort, 818-SL) にて検出した. 入射光パワーはパワーメータ D1 にて測定し, Z-scan データとした. D2 検出器

の前には, close 配置として光軸上に 400 μm ピンホールを入れ, open 配置ではピンホールを取り除き, 透過光強度をそのままモニターした. 入射光はレイリー長 z_R ＝11.2 mm, ビームウエスト ω_0 ＝53 μm のガウスビームであり, 試料の厚さは $L \ll n_0 z_R$ を満足するように十分薄くした. 我々の Z-scan 測定系の精度を確かめるため, ZnSe 単結晶の測定も行い, 3 次非線形感受率の実部 1.22×10^{-11} esu ($\gamma=6.60\times10^{-18}$ m^2/W), 虚部 4.98×10^{-12} esu ($\beta=6.69\times10^{-11}$ m/W) という, 文献値とよく一致した値を得た. (ここで, γ および β はそれぞれ非線形屈折率係数, 非線形吸収係数であり, $n = n_0+\gamma I$, $\alpha = \alpha_0+\beta I$ で定義される. $\chi^{(3)}$ (esu) への変換は R. W. Boyd の著書“Nonlinear Optics”[8] に従った).

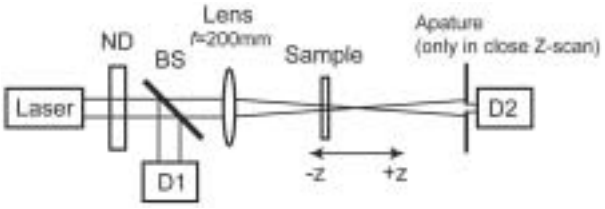


Fig. 5. Femtosecond Z-scan measurement setting for nonlinear refractive index coefficient (γ) and nonlinear absorption coefficient (β) measurements. ND: neutral density filter, D1, D2: optical power meters, BS: beam splitter (50:50).

3.2. 結果と考察

図 6 に $76TeO_2$–$20Nb_2O_5$–$4ZnO$ ガラスの Z-scan データを一例として示す. 図 6(a) は $\chi^{(3)}$ の実部に関係するデータであり, 次の理論式に従う[9].

$$T(z,\Delta\Phi_0) = 1+\frac{4\Delta\Phi_0(z/z_R)}{((z/z_R)^2+9)(z/z_R)^2+1)} \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{\lambda}{2\pi I_0 L_{eff}}\Delta\Phi_0 \quad (9)$$

ここで, $\Delta\Phi_0$ は位相変調である. L_{eff} は有効試料長であり, L_{eff} = (1-exp (−$\alpha_0 L$))/α_0 で与えられる. I_0 はレーザーパワー密度であり, 40GW/cm^2 の条件にて実験を行った. また, 図 6(b) は open 配置におけるデータであり, $\chi^{(3)}$ の虚部に関係するデータである. 理論式

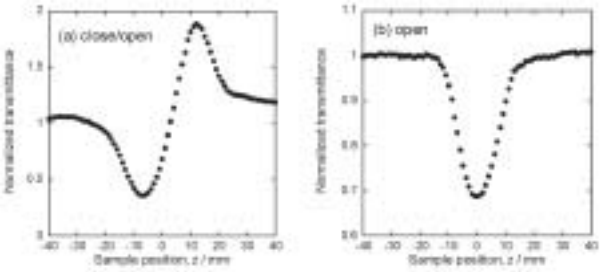


Fig. 6. Typical Z-scan transmittance curves ((a) close/open and (b) open)

$$T(z,s=1) = \sum_{m=0}^{\infty}\frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (10)$$

から最小二乗フィッティングを行い, $q_0(z) = \beta I_0 L_{eff}/(1+z^2/z_R^2)$ から非線形吸収係数 β を得た. $76TeO_2$–$20Nb_2O_5$–$4ZnO$ での値は, $Re(\chi^{(3)})=2.71\times10^{-12}$ esu, $Im(\chi^{(3)})=1.62\times10^{-13}$ esu であった. 今回用意したガラスの非線形光学特性は表 1 にまとめてある.

また, ガラスの構造を調べる手法として今回ラマンスペクトルを測定した. 結果を図 7 に示す. TeO_2–Nb_2O_5 ガラスでは, 2 様式の NbO_6, TeO_4 (trigonal bipyramids; tbp), TeO_3 (trigonal pyramid; tp), TeO_{3+1} (Intermediate) 構造をとり, それぞれ, 250 cm^{-1}, 850 cm^{-1}, 670 cm^{-1}. 780 cm^{-1}, 710 cm^{-1} にラマンピークを持つ. 得られたガラスは主に TeO_4, TeO_3 の骨格構造からなり, 250 cm^{-1} には 3 次元連結化 NbO_6, 850 cm^{-1} には一次元鎖 NbO_6 に対応するピーク, そして 440 cm^{-1} には Te–$_{eq}$O$_{ax}$–Te 結合の変角振動に対するピークが現れることが分かった. TeO_4, TeO_3 構造および Te–$_{eq}$O$_{ax}$–Te 結合の比率をラマンスペクトルのガウス波形分離により調べた結果は $\chi^{(3)}$ の結果とともに表 1 に示す.

TeO_2–Nb_2O_5 ガラスでは 1.43〜1.61$\times10^{-12}$ esu であった実部 $\chi^{(3)}$ が ZnO やアルカリ土類金属酸化物を添加することにより向上することが分かった. 非線形分極率は

Table 1. Linear and Third-order nonlinear optical properties of TeO_2–Nb_2O_5–MO, glass together with a fractional numbers of TeO_2, structural units obtained by Raman spectra

Sample	n_0 @632.8nm	γ /10^{-18}m^{2}W^{-1}	Re($\chi^{(3)}$) /10^{-12}esu	β /10^{-12}mW^{-1}	Im($\chi^{(3)}$) /10^{-13}esu	Te–$_{eq}$O$_{ax}$–Te @440cm^{-1} %	TeO_4(tbp) @670cm^{-1} %	TeO_3(tp) @780cm^{-1} %
$90TeO_2$-$10Nb_2O_5$	2.04$_1$	1.35	1.43	0.852	0.634	32.8	39.4	27.8
$80TeO_2$-$20Nb_2O_5$	2.06$_0$	1.49	1.61	0.772	0.576	26.9	50.7	22.4
$76TeO_2$-$20Nb_2O_5$-4ZnO	2.15$_0$	2.51	**2.71**	2.17	1.62	21.3	**62.1**	16.7
$76TeO_2$-$20Nb_2O_5$-4MgO	2.06$_1$	2.51	**2.71**	2.17	1.62	24.5	**50.3**	25.3
$76TeO_2$-$20Nb_2O_5$-4CaO	2.06$_9$	2.86	**3.10**	2.45	1.83	22.4	**54.4**	23.1
$76TeO_2$-$20Nb_2O_5$-4SrO	2.06$_8$	2.01	**2.18**	2.02	1.51	25.5	**54.1**	20.3
$76TeO_2$-$20Nb_2O_5$-4BaO	2.07$_2$	2.71	**2.95**	1.72	1.28	21.4	**57.8**	20.7

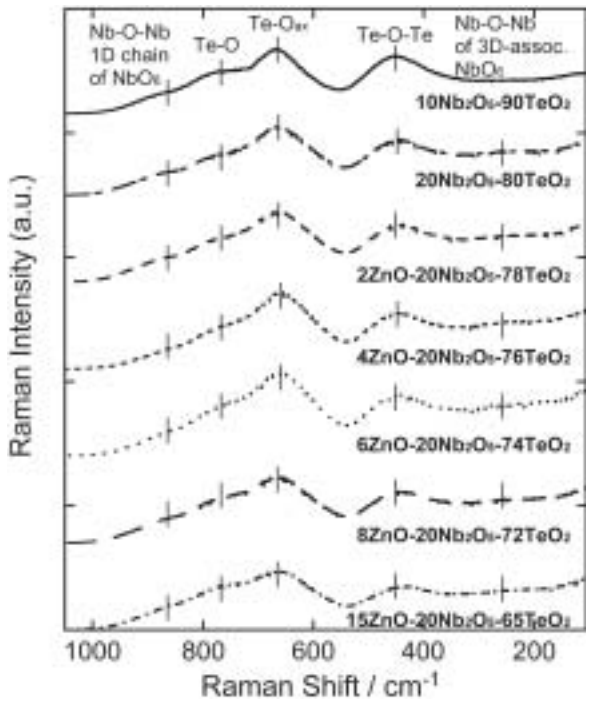


Fig. 7. Raman spectra of TeO_2–Nb_2O_5 and TeO_2–Nb_2O_5–MO glasses

非局在化した $5s^2$ ローンペアを持つ TeO_4 構造 (図 2 参照) においてとても大きいことが理論的に予測されており, (76－y)TeO_2–20Nb_2O_5–yZnO では TeO_4 構造の増加と共に$\chi^{(3)}$ が高くなることも分かった (図 8 参照). それゆえ, 今回の 76TeO_2–20Nb_2O_5–4MO でも TeO_4 構造の比率が多くなることで$\chi^{(3)}$ が向上していると考えられる. また, 80TeO_2–20Nb_2O_5 と比べると Te–$_{eq}O_{ax}$–Te 結合の減少と TeO_4 構造の増加が同時に起こっていることから, NbO_6 多面体が M^{2+} イオンとともに Te–O–Te ネットワークの末端に位置し TeO_4 構造を多くする役割を担っていることが考えられる.

4. お わ り に

テルライトガラスの情報通信分野への使用は現在の光情報処理スピードの限界を超える技術を提供する可能性があり, 今後ますます研究が進むと期待できる. そして, ガラスの熱的安定性を考慮して適切なガラス組成の検討や, それによりフォトニック結晶ファイバーへの展開が進むことで光を光で制御する新しい情報通信ネットワークの構築が間近に迫ってくることとなろう. 今回, TeO_2–Nb_2O_5–MO 系のガラスを報告したが, TeO_2 に TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 などの d^0 電子系酸化物を導入することで, $5s^2$ ローンペアの非局在化を促進し TeO_4 構造のもつ非線形分極は上がるという結果を得ている. 今後の研究をこの線に沿って進めていくことが革新的な材料開発にもっとも近づく方法であると確信している. さらに研究を進めていきたいと思う.

謝辞　本研究の一部は豊田理化学研究所の研究嘱託を受けて行われた. 助成ならびに事務局の手厚い支援に深く感謝いたします.

参 考 文 献

1) T. Hayakawa, M. Hayakawa, and M. Nogami, *J. Alloys and Comp*., **451** (2008) 77–80.
2) T. Hayakawa, M. Hayakawa, and M. Nogami, *J. Ceram. Soc. Japan*, **116** (2008) 1092–1095.
3) O. Noguera, T. Merle-Méjean, A. P. Mirgorodsky, P. Thomas, J. -C. Champarnaud-Mesjard, *J. Phys. Chem. Solids,* **65** (2004) 981–993.
4) A. N. Lazarev, "*Vibrational Spectra and Structures of Silicates*", Consultants bureau, NY 1972.
5) A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. -C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (2000) 501.
6) K. J. Kingma, R. J. Hemley, *Am. Mineralog*., **79** (1994) 269.
7) D. S. Yakovlev, A. P. Mirgorodsky, A. V. Tulub, B. F. Sschegolev, *Opt. Spectrosc*. **92** (2002) 449.
8) Boyd, R. W. "*Nonlinear Optics*" (second edition) Academic Press, San Diego, (2003).
9) B-M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, IEEE *J. Quant. Electron*. **QE-26** (1990) 760–769.

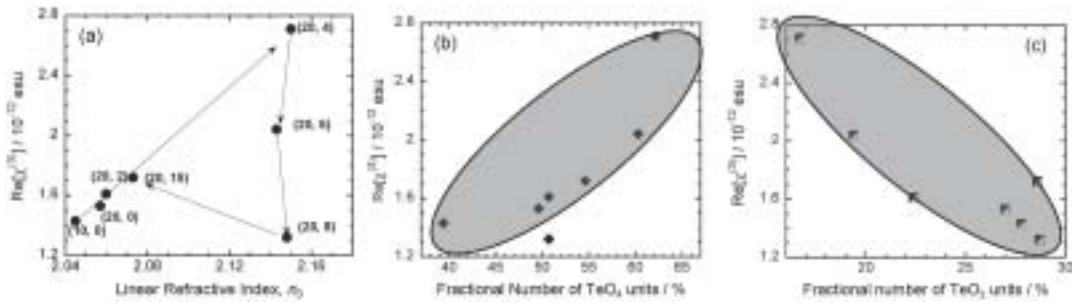


Fig. 8. Correlation between linear refractive index (x, y) and Re[$\chi^{(3)}$] (a), fractional number of TeO_4 and Re[$\chi^{(3)}$] (b) and fractional number of TeO_3 units and Re[$\chi^{(3)}$] (c) for (100－x) TeO_2–$x$$Nb_2O_5$ (x ＝10, 20) glasses and (100－x－y) TeO_2–$x$$Nb_2O_5$–$y$ZnO ($x$ ＝ 20, y ＝2, 4, 6, 8, 15) glasses.

空間反転対称性の破れた系における超伝導混合状態

矢田圭司* 大成誠一郎** 田仲由喜夫**

Superconducting Mixed States in Non-Centrosymmetric Systems

Keiji YADA*, Seiichiro ONARI** and Yukio TANAKA**

We study possible pairing symmetries of non-centrosymmetric superconductors in the Hubbard model with the Rashba-type spin-orbit interaction (RSOI). Because of the breakdown of space inversion symmetry due to RSOI, the realized gap function is admixture of gap functions with different parities. We find that the RSOI mixes not only the spin-singlet even-parity pairing and spin-triplet odd-parity pairings with even-frequency, but it also mixes the spin-singlet odd-parity pairing and spin-triplet even-parity pairings with odd-frequency.

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]. その後, 銅酸化物高温超伝導体を初めとして, 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. これらの非従来型超伝導物質の探索及びその発現機構の理解は今日の凝縮系物理の中で最も重要な問題の一つである.

そもそも, クーパー対を形成する電子はフェルミ統計に従うため, 2 電子の波動関数や超伝導のギャップ関数はその 2 電子の交換に対して符号が反転する. 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 つの対称操作を全て行うと, ギャップ関数の符号が反転する. それぞれの対称操作を個別に行った場合におけるギャップ関数の符号変化に応じて, ギャップ関数は様々な対称性に分類される. 2 電子の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 つの超伝導状態が許される. (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 $\boldsymbol{k} \to -\boldsymbol{k}$ の変換に対してギャップ関数の符号は反転せず, ESE 状態である. その他に, Sr_2RuO_4 や重い電子系の超伝導等, 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. OTE および OSO の奇周波数超伝導は, ^{3}He の超流動に関して, Berezinskii によって初めて提唱された[3]. しかし, その後の実験によって, ^{3}He の超流動は ETO に分類されることが分かった. 以降, 様々な物質において, 奇周波数超伝導の可能性が理論的に指摘されている[4)5)6)]. しかし, 実験的に奇周波数超伝導であることが確立された物質は現在のところ存在しない. また, 微視的な電子モデルに基づいて, 奇周波数超伝導ペアの実現する機構を明らかにした理論も数少ない. 一方, 並進対称性の破れた超伝導接合系においては, 超伝導体のバルクが偶周波数超伝導であっても, 接合面近傍において, 奇周波数超伝導の電

2009 年 2 月 2 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マテリアル理工学専攻

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][8][9]. これらの系においては並進対称性が破れており, その対称性の破れが奇周波数ペア振幅が生まれる要因となっている.

上記の接合系と同じく, 対称性の破れを持った系として, 空間反転対称性の破れた系における超伝導のクーパー対の対称性の研究は非常に興味深い問題である. 空間反転対称性の破れを引き起こす例として, ラッシュバ型スピン-軌道相互作用 (RSOI) がある. RSOI は 2 次元的なヘテロ界面や, 反転中心を持たない結晶などにおいて存在する相互作用である. 近年, $CePt_3Si$[10], UIr[11], $CeRhSi_3$[12] 等, 反転中心を持たない結晶において新しい超伝導物質が次々と合成され, その新奇な超伝導状態に注目が集められている. 理論的には, スピン一重項とスピン三重項のクーパー対が混成する可能性が指摘されている[13][14]. しかし, 奇周波数のペアまで含んで, ペアの混成に対する一般的な法則は与えられていない.

本研究では, RSOI を取り入れたハバードモデルにおいて, クーパー対の混合状態を研究した. 我々は, クーパー対の混合状態が次の 2 種類に分類されることを明らかにした. i) ESE+ETO ($S_z = \pm 1$) +OTE ($S_z = 0$), ii) ETO ($S_z = 0$) +OSO+OTE ($S_z = \pm 1$).

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, 空間反転対称性の破れた系として, RSOI を取り入れたハバードモデルを用いる. そのハミルトニアンは次の様に表わされる.

$$H = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \varepsilon_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \frac{\lambda}{2} \sum_{\boldsymbol{k},\sigma,\sigma'} (\hat{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{k})\cdot\hat{\sigma})_{\sigma\sigma'} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma'} \tag{1}$$

ここ $c^{\dagger}_{k\sigma}$ で及び $c_{k\sigma}$ は, それぞれ波数 $\boldsymbol{k}$ スピン σ を持つ電子の生成及び消滅演算子を表し, $n_{i\sigma} = c^{\dagger}_{i\sigma} c_{i\sigma}$ は i 番目のサイトにおけるスピン σ の電子数を表す. また, ε_k はバンド分散を表し, U は同一サイトの電子間に働くクーロン相互作用を表す. RSOI は λ 及び $\hat{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{k})\cdot\hat{\sigma}$ によって記述される. ここで, λ は RSOI の強さを表し, $\hat{\sigma}$ はパウリ行列である. $\hat{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{k})$ は $\hat{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{k}) = -\hat{\boldsymbol{g}}(-\boldsymbol{k})$ を満たすベクトルであり, 空間反転対称性を破れを引き起こす. $\hat{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{k})$ の各成分はそれぞれ $g_x(\boldsymbol{k}) = -v_y(\boldsymbol{k})$, $g_y(\boldsymbol{k}) = v_x(\boldsymbol{k})$, $g_z(\boldsymbol{k}) = 0$ で与えられる. ただし, $v_{x,y}(\boldsymbol{k}) = \partial\varepsilon_{\boldsymbol{k}}/\partial k_{x,y}$ である. このモデルにおける温度グリーン関数は次のようにスピン空間の 2×2 の行列与えられる.

$$\hat{G}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) \equiv \begin{pmatrix} G_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) & G_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) \\ G_{\downarrow\uparrow}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) & G_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) \end{pmatrix} = \left((i\varepsilon_n - \varepsilon_k)\hat{I} + \frac{\lambda}{2}\hat{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{k})\cdot\hat{\sigma} \right)^{-1} \tag{2}$$

ただし, $\hat{I}$ は単位行列を表し, $\varepsilon_n = (2n\text{-}1)\pi T$ はフェルミオンの松原周波数である. 電子間の有効相互作用は乱雑位相近似 (RPA) に基づいて計算する. RPA においては, バブル型及びラダー型のダイアグラムに由来する帯磁率を考慮する. バブル型のダイアグラムに由来する帯磁率は次の表式である.

$$\begin{pmatrix} \chi^b_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{q}, i\omega_n) \\ \chi^b_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{q}, i\omega_n) \end{pmatrix} = \frac{1}{D_b} \begin{pmatrix} \chi^0_{\uparrow\uparrow} \\ (\chi^{0b}_{\uparrow\downarrow} + U(\chi^{0b}_{\uparrow\downarrow}\chi^{0b}_{\uparrow\downarrow} - \chi^0_{\uparrow\uparrow}\chi^0_{\downarrow\downarrow}) \end{pmatrix} \tag{3}$$

ただし, $D_b = (1+U\chi^{0b}_{\downarrow\uparrow})(1+U\chi^{0b}_{\uparrow\downarrow}) - U^2\chi^0_{\uparrow\uparrow}\chi^0_{\downarrow\downarrow}$. $\chi^0_{\uparrow\uparrow}$ ($= \chi^0_{\downarrow\downarrow}$) 及び $\chi^{0b}_{\uparrow\downarrow}$ ($= \{\chi^{0b}_{\downarrow\uparrow}\}^*$) は既約感受率で, それぞれ次の表式で与えられる.

$$\chi^0_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{q}, i\omega_m) = -\frac{T}{N}\sum_{\boldsymbol{k},n} G_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, i\omega_m + i\varepsilon_n) G_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) \tag{4}$$

$$\chi^{0b}_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{q}, i\omega_m) = -\frac{T}{N}\sum_{\boldsymbol{k},n} G_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, i\omega_m + i\varepsilon_n) G_{\downarrow\uparrow}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) \tag{5}$$

同様に, ラダー型のダイアグラムに由来する帯磁率は次の表式である.

$$\begin{pmatrix} \chi^l_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{q}, i\omega_n) \\ \chi^l_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{q}, i\omega_n) \end{pmatrix} = \frac{1}{D_l} \begin{pmatrix} (\chi^{0l}_{\uparrow\uparrow} + U(\chi^{0l}_{\downarrow\uparrow}\chi^{0l}_{\uparrow\downarrow} - \chi^{0l}_{\downarrow\downarrow}\chi^{0l}_{\uparrow\uparrow}) \\ \chi^{0l}_{\uparrow\downarrow} \end{pmatrix} \tag{6}$$

ただし, $D_l = (1-U\chi^{0l}_{\uparrow\uparrow})(1-U\chi^{0l}_{\downarrow\downarrow}) - U^2\chi^0_{\downarrow\uparrow}\chi^0_{\uparrow\downarrow}$. $\chi^{0l}_{\uparrow\uparrow}$ ($= \chi^{0l}_{\downarrow\downarrow} = \chi^0_{\uparrow\uparrow}$) 及び $\chi^{0l}_{\uparrow\downarrow}$ ($= \chi^{0l}_{\downarrow\uparrow}$) は既約感受率で, それぞれ次の表式で与えられる.

$$\chi^{0l}_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{q}, i\omega_m) = -\frac{T}{N}\sum_{\boldsymbol{k},n} G_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, i\omega_m + i\varepsilon_n) G_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) \tag{7}$$

$$\chi^{0l}_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{q}, i\omega_m) = -\frac{T}{N}\sum_{\boldsymbol{k},n} G_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, i\omega_m + i\varepsilon_n) G_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}, i\varepsilon_n) \tag{8}$$

ギャップ関数は次のエリアシュベルグ方程式を解くことで得られる.

$$\begin{aligned} a\Delta_{\sigma 1\sigma 2}(k) = &-\frac{T}{N}\sum_{k'} UF_{\sigma 1\sigma 2}(k')\delta_{\sigma 1,-\sigma 2} \\ &-\frac{T}{N}\sum_{k'}(-U^2)\chi^b_{-\sigma 1,-\sigma 2}(k-k')F_{\sigma 1,\sigma 2}(k') \\ &-\frac{T}{N}\sum_{k'}(-U^2)\chi^l_{-\sigma 1,-\sigma 2}(k-k')F_{-\sigma 1,\sigma 2}(k') \\ F_{\sigma,\sigma'}(k) = &\sum_{\sigma 1\sigma 2} G_{\sigma\sigma 1}(k)\Delta_{\sigma 1\sigma 2}(k)G_{\sigma 2\sigma'}(k) \end{aligned} \tag{9}$$

ただし, $k = (\boldsymbol{k}, \mathrm{i}\varepsilon_n)$ と短縮して表記した. (9) の 2 式は固有値方程式であり, その固有値は a であり, 固有関数がギャップ関数 $\Delta_{\sigma 1\sigma 2}(k)$ である. 固有値 a は超伝導転移

温度でちょうど 1 になる. また, a が最も大きな解が最も安定な超伝導状態のギャップ関数を与える. ギャップ関数を次の様に表わすことによって, スピン一重項及びスピン三重項の成分に分解することができる.

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} -d_x(k)+\mathrm{i}d_y(k) & \Phi(k)+d_z(k) \\ -\Phi(k)+d_z(k) & d_x(k)+\mathrm{i}d_y(k) \end{pmatrix} \quad (10)$$

ここで, $\Phi(k)$ 及び $d_{x,y,z}(k)$ はそれぞれスピン一重項, スピン三重項の成分であり, $\Phi(k) = \Phi(-k)$ 及び $d_{x,y,z}(k) = -d_{x,y,z}(k)$ の関係が満たされている. また, $\{\Phi(\boldsymbol{k}, \mathrm{i}\varepsilon_n) \pm \Phi(\boldsymbol{k}, \mathrm{i}\varepsilon_n)\}/2$ 及び $\{d_{x,y,z}(\boldsymbol{k}, \mathrm{i}\varepsilon_n) \pm d_{x,y,z}(\boldsymbol{k}, -\mathrm{i}\varepsilon_n)\}/2$ とすることで, 偶周波成分及び奇周波数成分に分解した.

3. 計 算 結 果

本研究においては, 正三角格子を用いる. そのバンド分散は

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t(\cos(k_1) + \cos(k_2) + \cos(k_3)), \quad (11)$$

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. t は隣接サイト間の移動積分であり, 本研究ではこれをエネルギーの単位として $t = 1$ とおいた. また, 1 サイトあたりの平均電子数 n は 1 とし, RSOI の大きさは $\lambda/t = 0.1$, 同一サイトの電子間のクーロン斥力 $U/t = 4$, 温度 $T/t = 0.15$ とした. 波数及び松原周波数のメッシュはそれぞれ 72×72 及び 2048 とした. RSOI がない場合, この系においては, ESE(d-wave) 及び OTE(s-wave) のペアが安定となることを, 昨年の豊田研究報告 61 号にて報告した. これに RSOI を加えた場合の超伝導混合状態について議論する.

初めに, ESE のペアの混合状態について解析を行う. ギャップ関数の中で, 主要な部分を占めるのは $\Phi(k)$ の偶周波成分である(ESE). その次に大きな寄与を与えるのは, $d_{x'}(k)$ 及び $d_{y'}(k)$ の偶周波成分である(ETO). 図 1 及び図 2 はそれぞれ, 実際にエリアシュベルグ方程式から得られた $\Phi(k)$ の偶周波成分及び $d_{x'}(k)$ の偶周波成分である. $d_{x'}(k)$ の最大値は $\Phi(k)$ の最大値と比べて, およそ λ/t の比である. これは $d_{x'}(k)$ が RSOI の摂動の 1 次から現れたことを示唆する. これを確かめるために, 式 (9) のエリアシュベルグ方程式の λ の 1 次の項について解析する. まず, λ がない場合の状態として, ESE の状態を仮定する. グリーン関数 $G_{\sigma_1\sigma_2}(k)$ の中で, λ の 1 次の項が含まれるのは $G_{\uparrow\downarrow}(k)$ 及び $G_{\downarrow\uparrow}(k)$ である. この項によって生じる異常グリーン関数 $F_{\sigma,\sigma'}(k)$ の λ に関する 1 次の項を $\delta F_{\sigma,\sigma'}(k)$ とする. λ の 0 次の項として ESE を仮定した場合, $\delta F_{\sigma,\sigma'}(k)$ として有限の値を持つのは $\delta F_{\uparrow,\uparrow}(k)$ 及び $\delta F_{\downarrow,\downarrow}(k)$ である. $\delta F_{\uparrow,\uparrow}(k)$ を実際に計算すると次の表式である.

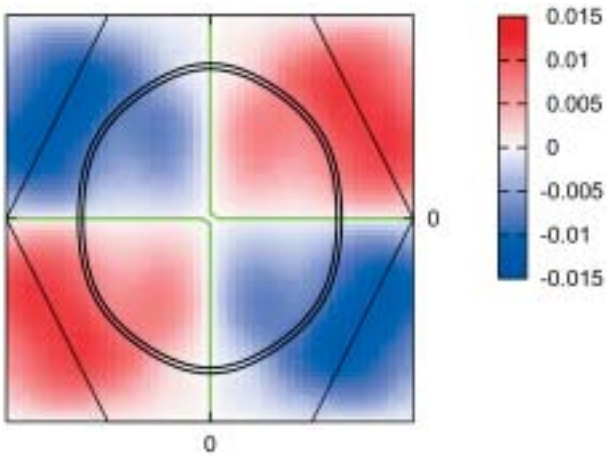


図 1. $\varepsilon_n = \pi T$ における $\Phi(k)$ の偶周波成分.
6 角形はぶりルアンゾーンを表し, 円形の線はフェルミ面を表す. ギャップの符号が正の部分は赤で表わし, 符の部分は青で表わした. また, 緑のラインはノードを表す.

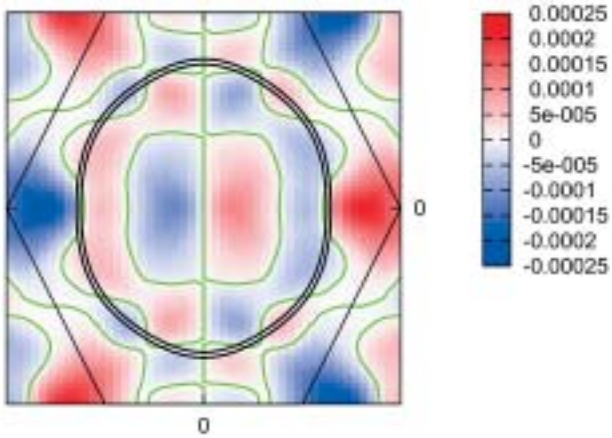


図 2. $\varepsilon_n = \pi T$ における $d_{x'}(k)$ の偶周波成分.

$$\delta F_{\uparrow\uparrow}(k) = \lambda \frac{(g_x(\boldsymbol{k}) - ig_y(\boldsymbol{k}))\varepsilon_k(\Delta_{\uparrow\downarrow}(k) - \Delta_{\downarrow\uparrow}(k))}{(i\varepsilon_n - \varepsilon_k)^2(-i\varepsilon_n - \varepsilon_k)^2} \quad (12)$$

ただし, 式(12)の導出の過程において $\Delta_{\uparrow\downarrow}(k) + \Delta_{\downarrow\uparrow}(k) = 0$ の関係を用いた. 式(12)において $\Delta_{\downarrow\uparrow}(k) - \Delta_{\downarrow\uparrow}(k)$ の係数に注目する. 係数は $\hat{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{k}) = -\hat{\boldsymbol{g}}(-\boldsymbol{k})$ の関係があるため, $\boldsymbol{k}$ に関して奇関数となっている. また ε_n に関しては偶関数となっている. そのため, ESE のギャップ関数は $\boldsymbol{k}$ に関するパリティは変わるが, ε_n に関するパリティは変わらない. また, スピンの状態は ↑ ↑ の状態なのでスピン三重項である. そのため, ESE のギャップ関数は λ によって ETO の状態に変換される. そのため, ESE のギャップ関数は λ が有限な場合 $d_{x'}(k)$ 及び $d_{y'}(k)$ の偶周波成分 (ETO) と混合する.

次に, 同様の解析を OTE に対して行う. RSOI がない場合, ベクトル $\hat{\boldsymbol{d}}(k)$ の向きがスピン量子化軸に対して平行 ($S_z = 0$) 及び垂直 ($S_z = \pm 1$) な解は縮退しているが, ROSI が存在する場合, その縮退は解ける. 解析の

結果，$S_z = 0$ の場合，$S_z = \pm 1$ の ETO のと混合し，$S_z = \pm 1$ の場合，$S_z = 0$ の ETO 及び OSO と混合することがわかった．また，実際に数値計算で得られたギャップ関数は解析結果と同じ結果になることを確認した．

上記の 2 種類のペアに対する混合状態の解析の結果，以下のことが分かった．一つ目はベクトル $\hat{\boldsymbol{g}}(\boldsymbol{k})$ が奇関数であるため，混合する状態の運動量のパリティは必ず異なることである．もう一つは，グリーン関数の中で λ の 1 次の項が含まれるのは $G_{\uparrow\downarrow}(k)$ 及び $G_{\downarrow\uparrow}(k)$ であるため，混合する状態のスピンの S_z の値は必ず異なる．つまり，スピン一重項，またはスピン三重項の $S_z = 0$ のペアは必ずスピン三重項の $S_z = \pm 1$ の状態と混合し，逆にスピン三重項の $S_z = \pm 1$ の状態はスピン一重項，またはスピン三重項の $S_z = 0$ の状態と混合する．これらの解析を ETO や OSO に対しても行い，また，λ に関して更に高次の項を全て含めて解析を行った結果，許されるペアの混合状態は次の 2 種類になることが分かった．i) ESE＋ETO（$S_z = \pm 1$）＋OTE（$S_z = 0$），ii) ETO（$S_z = 0$）＋OSO＋OTE（$S_z = \pm 1$）．

4. 結　　論

我々は三角格子ハバードモデルにおいて，RSOI が存在する場合のペアの混合状態について計算及び解析を行った．RSOI は必ずスピンの反転を引き起こし，また，運動量に関して奇関数となっているため，λ の次数が増えるごとに運動量のパリティ及び S_z の値が変化する．そのため，許される混合状態は以下の 2 種類に分類される．i) ESE＋ETO（$S_z = \pm 1$）＋OTE（$S_z = 0$），ii) ETO（$S_z = 0$）＋OSO＋OTE（$S_z = \pm 1$）．

今後は，空間反転対称性の破れた結晶構造の超伝導体や接合界面における超伝導等，より現実の物質に合わせたモデルにおいて定量的な解析を行う．特に，$SrTiO_3$/$LaAlO_3$ の界面において形成された 2 次元電子ガスが示す超伝導は非常に興味深い[16)17)]．また，奇周波数の超伝導成分が混合することによって引き起こされる新奇な物性の可能性を追求する．

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) 13125.
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) E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. W. Scheidt, A. Gribanov, Yu. Seropegin, H. Noel, M. Sigrist, and P. Rogl. Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 027003.
11) T. Akazawa, H. Hidaka, T. Fujiwara, T. C. Kobayashi, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai, and Y. Onuki. J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3129.
12) N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, and T. Terashima. Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 247004.
13) Y. Yanase and M. Sigrist. J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 124711.
14) Y. Yanase and M. Sigrist. J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 124711.
15) T. Yokoyama, S. Onari, and Y. Tanaka. Phys. Rev. B**75** (2007) 172511.
16) A. Ohtomo and H. Y. Hwang. Nature **427** (2004) 423.
17) N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. -S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J. -M. Triscone, and J. Mannhart. Science **317** (2007) 1196.

重度肢体不自由者における眼球運動を用いた新しい意思伝達支援装置の開発

大矢哲也* 小山裕徳**
川澄正史** 斎藤正男***

Study of Communication Tool for Severely Handicapped Based on Eye Movement

Tetsuya OHYA*, Hironori KOYAMA**, Masashi KAWASUMI** and Masao SAITO***

This paper describes the development of the communication tool system using eye blink for ALS. ALS attacks the motor neurons, nerve cells in the brain and spinal cord that control the body's voluntary muscles. As the disease progresses, ALS patients gradually lose the use of their arms, legs, and neck muscles, ultimately becoming paralyzed. It becomes difficult for the ALS patient who was once paralyzed to tell people an intention and desires. Furthermore, many ALS patients are usually maintaining control of a motion of blink. The ALS patients can therefore use blink for communication. These eye blinks can be classified into spontaneous blink and voluntary blink. The spontaneous blink which produces one unconsciously and one side is voluntary blink which produces performed intentionally. The incorrect input of spontaneous blink produce unconsciously increases as input operation of the switch. Therefore, the spontaneous blink is not suitable as input operation. On the other hand, a voluntary blink can be used as input operation. Significantly big corneoretinal potential produces the voluntary blink in comparison with the spontaneous blink. In addition, the electric potential waveform to occur by eyeblink is different from electric potential wave patterns such as the ocular movement. It is possible that these characteristics are extracted by the amount of change of the corneoretinal potential. It was possible that spontaneous blink and eye movement could extract voluntary blink than the electric potential wave pattern. The experimental result compared to it became the extraction rate which exceeds 94%, it was verified that it is possible to use as input operation. The letter input experiment which uses the communication support device it became the result and the average 88.5% success ratio.

1. はじめに

筋萎縮性側索硬化症 (Amyotrophic Lateral Sclerosis, ALS) などの重度肢体不自由者において残存機能による利用者の意図に応じた意思伝達支援装置が切望されており, 生体信号を用いたスイッチ操作の検討が進められている[1)~7)]. その中でも眼球運動を用いた研究が多く行われている. 眼球運動は病状末期においても一般に機能低下は少なく, 導入が可能であることから技術的確立がなされれば, 普及することができると考えられる.

2009年1月30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)
** 東京電機大学未来科学部情報メディア学科
*** 東京電機大学先端工学研究所

眼球運動を測定する手法として (a) 機械的, (b) 磁気的, (c) 光学的, (d) 電気的, がある. (a) の機械的手法では, 回転角度を検出するロータリーポテンショメータを用い眼球運動の変位を記録する. (b) の磁気的手法では, 磁界の中を導電性の金属が運動したとき, 金属中に誘導電流が生じる原理を利用している. (c) の光学的手法では, 可視光ないし赤外線を角膜に照射し, 反射光の変化量により検出する方法や, 眼球をカメラで撮影しパソコンで画像処理をすることにより検出を行う. (d) の電気的手法では, 眼の周辺の皮膚上に複数の電極を貼り付けることで, 眼球の動きにほぼ比例した眼電位を検出できる.

電気的手法である眼電図法は使用者の頭部を固定する必要がなく眼球運動を検出することが可能である. また, 電極と生体アンプのみで検出できるため, システムを比

較的安価に設計することが可能であり, 利用者にとって導入しやすいという利点がある. このように利用者の負担などの問題点を低減することができ, 実用に適した意思伝達支援装置の開発が可能である. 本論文は重度肢体不自由者, 特に ALS 患者における意思伝達支援装置の操作に眼電図を用いる方法を提案するものである.

2. 目　　的

これまでに「閉眼で上を見る」動作を用いたスイッチの入力方法を提案し, 有効性を実証した[1]. この動作の入力精度は 96% を超える高い精度であるが, 文字入力に時間を要するという欠点が挙げられる. したがって対話者に伝える情報量が減少する傾向が考えられる.

そこで本論文では眼電図を用いた新たな入力方法として瞬目に着目した. 瞬目は意図性の有無から随意性瞬目と不随意性瞬目に分類される. 随意性瞬目は意識的に行う瞬目である. また, なんらかの合図に対して瞬目をするようにあらかじめ教示しておくことにより観察される. 不随意性瞬目はなんら外部刺激が与えられず, また意識的でもない瞬目である. すなわち, 意思に関係なく普段行っている通常の瞬目活動を示す.

意思伝達支援装置の機器操作として瞬目を用いるには, 無意識に生じてしまう不随意性瞬目はスイッチ操作の入力動作としては誤入力が非常に多くなる. すなわち, 不随意性瞬目はスイッチ操作の入力動作としては適切ではない. しかし, 随意性瞬目は意識的に行う瞬目であるため, 利用者の意図に応じてスイッチ操作をすることが可能であり, 入力動作として適していると考えられる. このように随意性瞬目がスイッチ操作の入力動作として利用可能であるかの検討を進める必要がある.

瞬目を測定する手法として VTR 法と眼電図法が挙げられる. VTR 法はカメラなどを用いて瞬目過程を動画像として記録し, 瞬目の判定を行う. しかし, VTR 法では瞬目解析法が報告されているが[8)~10)], 随意性瞬目を抽出する方法は提案されていない.

眼電図法は瞬目により生じる角膜網膜電位の変化を測定する. 随意性瞬目は不随意性瞬目と比較し, 有意に大きな角膜網膜電位が生じるため, 眼電図法を用いることで随意性瞬目を区別することが可能である[11)]. 随意性瞬目と不随意性瞬目を角膜網膜電位により区別することは可能であるが, 眼球運動により生じる角膜網膜電位は随意性瞬目と同等であり, 角膜網膜電位のみの指標で随意性瞬目を区別することは困難である. すなわち, 眼球運動や不随意性瞬目が混在をした電位波形より随意性瞬目を抽出する必要がある. 本論文は眼電図を用いた随意性瞬目の抽出方法を提案し, 意思伝達支援装置として応用することを目的とする.

3. 随意性瞬目の特性

随意性瞬目の特性を用いることで随意性瞬目を抽出することが可能であると考えられる. 図 1 の (a) に随意性瞬目により生じた模式波形および波形の変化量を表した微分値を示す.

瞬目は上眼瞼が閉じ始める A 点, 眼が閉じる B 点, 再び上眼瞼が開く C 点へと状態が変化をする. 一連の瞬目過程のうち, 眼が閉じている状態である B 点は眼電位が最大値を示す. この最大値は随意性瞬目と不随意性瞬目では異なり, 図 1 の (a) の随意性瞬目, および図 1 の (b) 不随意性瞬目と比較し, 随意性瞬目が有意に大きな角膜網膜電位が生じる. したがって, B 点における角膜網膜電位を検出し, その値より随意性瞬目であるか不随意性瞬目であるか区別することが可能である.

図 1 の (c) に示すように上方視などの眼球運動の波形では, 電位の変化が無くなり変化量が 0 となる領域⊿T が存在する. しかし, 一連の瞬目過程では角膜網膜電位が常に変化をしているため, ⊿T のような変化量が極めて小さくなる領域は存在しない. また, 瞬目波形において動作の始点である A 点および動作の終点である C 点の角膜網膜電位の電位差が極めて小さくなる.

これら随意性瞬目の特性をまとめると以下の三つとなる.

(1)「随意性瞬目」と「不随意性瞬目」では眼電位の大きさに有意な差が生じる.

(2) 波形が常に変化をしており, 電位変化が極めて小さくなる領域が存在しない.

(3) 動作の始点および終点の眼電位の電位差が極めて小さい.

これら三つの特性を検出することにより随意性瞬目を抽出することが可能であると考えられる.

4. 随意性瞬目の角膜網膜電位

4.1. 角膜網膜電位の測定

随意性瞬目の角膜網膜電位の特性を明確にするため,

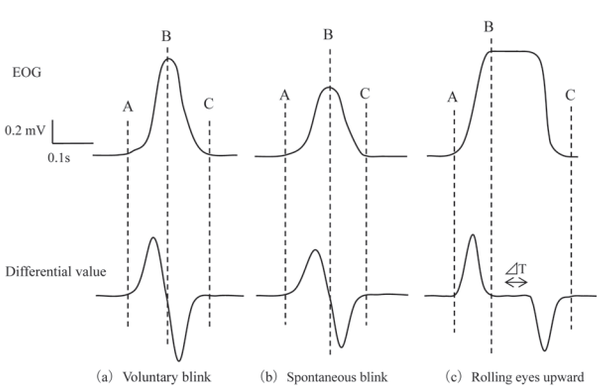


図 1. 随意性瞬目, 不随意性瞬目, 上方視における電位波形と変化量の関係

不随意性瞬目, 上方視との比較を行った. 被験者は健常な 20 代男性 8 名で行った. 実験を行う前に, 被験者には実験の目的と手法を十分に説明し, 同意を得ている.

測定にはおいては Ag-AgCl 皮膚表面電極を左眼の上部 4 cm の前額部と眼の下部 2 cm の頬骨上に装着し, 得られる角膜網膜電位を DC アンプにて増幅し記録した. また, 電極を貼り付ける前に分極の影響を除去するため, アルコールにて皮脂を拭き取っている. 得られる角膜網膜電位は A/D 変換機を介してサンプリング周波数 200 Hz でコンピュータに取り込んだ.

4.2. 角膜網膜電位の実験方法

不随意性瞬目の測定として被験者の安静時に意志に関係なく生じる不随意性瞬目, および課題解決を伴う実験条件における不随意性瞬目を測定した. また, 垂直方向の電位変動を記録することにより, 随意性瞬目を測定する. したがって, 垂直方向の眼球運動による電位変化が随意性瞬目の抽出に与える影響を検討する必要がある. 垂直方向の電位変化は上方視や閉眼により生じる. これらの動作は同様の電位波形となるため実験においては上方視を対象とした.

課題 4-1 として被験者には 3 分間安静にするように指示し, 安静時に生じた不随意性瞬目を測定した.

課題 4-2 は課題解決を伴う不随意性瞬目の測定条件として視覚探索課題を行った. PC ディスプレイ上に 0 から 9 までのランダムな数字を 500 文字表示し, 500 文字の中から指定をした数字を数えてもらい, 課題中に生じる不随意性瞬目を測定した. また, 電位波形に垂直方向の眼球運動の混在を抑えるため, 1 列ずつ数字の探索を行うのではなく 1 行ずつ数字を探索するよう指示した.

課題 4-3 として上方視における電位波形との比較を行うため, PC ディスプレイの下方と上方を 3 秒間ごとに対象物が上下運動をする視覚対象物を 90 秒間追従し, 視線の上下運動を 15 回行ってもらった.

課題 4-4 として随意性瞬目を測定した. PC ディスプレイ上に 1s ごとに点滅する視覚対象物を表示し, 点滅に対して瞬目をするように指示した. また, 被験者に片眼による瞬目すなわち wink のような, 前頭筋および皺眉筋などの顔面表情を構成する筋動作を伴わないように瞬目をするように教示した. 点滅回数は 50 回とし, 随意性瞬目を 50 回行ってもらった.

課題 4-1 および課題 4-2 により生じる不随意性瞬目の回数は, 瞬目課程を動画像として VTR に記録し, 観察法により不随意性瞬目を数えた. VTR を用いた観察法では, 瞬目が進行する過程を詳細に記録することが出来るため, 正確な不随意性瞬目を数えることが可能である.

4.3. 角膜網膜電位の実験結果

各課題における最大振幅における角膜網膜電位を図 2 に示す. また, 課題 4-1 および, 課題 4-2 において生じた不随意性瞬目の回数を表 1 に示す. 各課題の角膜網膜電位の平均は課題 4-1 (不随意性瞬目) が 0.41±0.06 mV, 課題 4-2 (不随意性瞬目) が 0.43±0.05 mV, 課題 4-3 (上方視) が 0.58±0.05 mV, 課題 4-4 (随意性瞬目) が 0.68±0.09 mV であった.

t 検定を用い危険率 1% 以下を有意差とし検定を行った結果 (df＝7, t＝5.41), 随意性瞬目が不随意性瞬目と比較し有意に大きく, 先行研究と同様の結果が得られた. 随意性瞬目と上方視は有意差が無いことから, 角膜網膜電位のみの指標では, 上方視を行うことにより誤入力となる可能性が考えられ, 随意性瞬目のみを抽出することは困難であると考えられる.

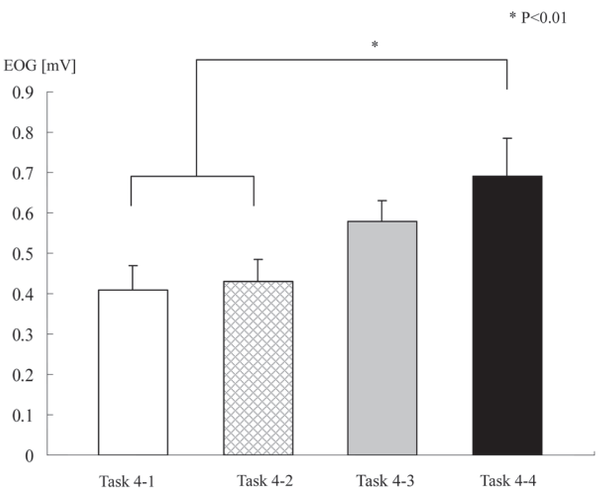


図 2. 各課題の角膜網膜電位の平均値.

表 1. 課題 4-1 および, 課題 4-2 において生じた不随意性瞬目の回数

	Spontaneous blink [times]	
	Task4-1	Task4-2
Subject A	46	83
Subject B	51	58
Subject C	54	68
Subject D	48	67
Subject E	53	64
Subject F	65	81
Subject G	58	60
Subject H	66	73

5. 随意性瞬目の変化量の測定

5.1. 変化量の測定

随意性瞬目は上方視と同等の角膜網膜電位であり, 角膜網膜電位のみの指標では区別することが困難であることが 4.3 節で示された. しかし, 電位波形を観察すると図 1 のように波形が異なることが確認される.

瞬目波形の変化を眼球運動に置き換えると 30 deg/s を超える速さで視線を上方に移動し, その後に下方に移動することに相等する. そのため, 視線を意図的に上下することにより瞬目波形と同様の電位波形が生じる可能性がある. そこで, 瞬目波形と同様の変化量の視線運動を行い電位波形の測定を行った. 被験者は健常な 20 代男性 8 名で行った. 実験を行う前に, 被験者には実験の目的と手法を十分に説明し, 同意を得ている.

5.2. 変化量の測定方法

課題 5-1 として上方視における電位波形との比較を行うため, PC ディスプレイの下方と上方を 3 秒間ごとに対象物が上下運動をする視覚対象物を 90 秒間追従し 90 秒間追従し, 視線の上下運動を 15 回行ってもらった.

課題 5-2 として瞬目波形と類似波形が生じると考えられる視線の上下運動による電位波形の比較を行った. 瞬目波形は 0.1 s 以内に最大振幅に達する. そのため, 課題 2 ではディスプレイに表示される一辺 2 cm の正方形の視覚対象物を下方に 1.0 s, 上方に 0.1 s 交互に表示し, 上下運動をする対象物を被験者に 15 回追従するように指示を出した.

5.3. 変化量の測定結果

課題 5-1 において動作の開始および終了の間において変化量が 0 である時間は平均で 2.76±0.09 s 生じており随意性瞬目の特性とは異なる. また, 図 3 に示すような随意性瞬目でないにもかかわらず波形が常に変化をしており, 最大振幅が随意性瞬目と同様であった波形が生じた. しかし, 動作の始点と終点の角膜網膜電位に電位差が平均で 0.32±0.08 mV あり随意性瞬目の特性とは異なる.

課題 5-2 では瞬目波形の変化を眼球運動に置き換え, 被験者に視線の上下運動を行った. 瞬目波形の変化を眼球運動に置き換えると 30 deg/s を超える速さで視線を上方に移動した後に下方に移動することに相等し, 上下の連続したサカディック眼球運動となる. 課題 5-2 において上下の連続したサカディック眼球運動を行ったが, 図 4 の (a) に示すような模式波形となり, 図 4 の (b) に示すような随意性瞬目と類似していない. これは上方へのサカディック眼球運動後に, 眼球運動が平均 0.20±0.06 s 停止し, その後下方へのサカディック眼球運動が開始されるため, 図 4 の (a) のように電位変化が無くなる領域が存在する.

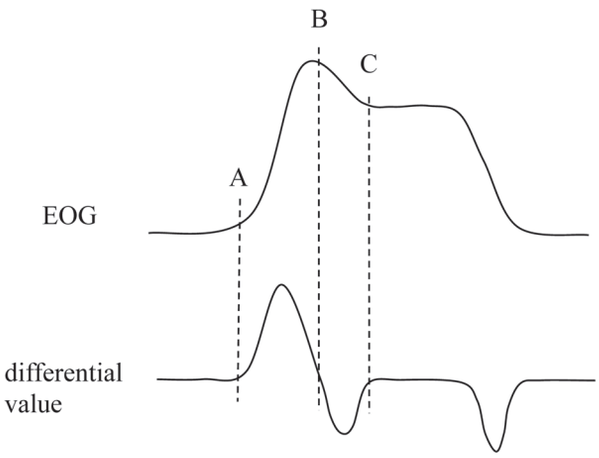


図 3. 類似波形.

(a) waveform for the task 5-2　(b) voluntary blink

図 4. 課題 5-2 の波形および随意性瞬目の波形.

6. 随意性瞬目の抽出

6.1. 抽 出 原 理

電位波形を微分処理することで随意性瞬目の特性を検出する. 随意性瞬目の特性である「随意性瞬目と不随意性瞬目では角膜網膜電位に有意な差が生じる」においては, 波形の最大振幅, すなわち極大値を微分処理することにより求まる.「波形が常に変化をしており, 変化量が一定となる領域が存在しないこと」, また,「動作開始点および動作終了点の角膜網膜電位に差が生じないこと」においては, 変化量を用いることで検出することが可能である. そこで電位波形を微分処理し随意性瞬目の抽出を行った.

6.2. 抽 出 方 法

以下のように随意性瞬目の抽出を行う.

(1) 電極のりによる分極の影響や電極の貼り付けにより, 最大振幅が異なるため[1], あらかじめ被験者の随意性瞬目を測定する. 得られた随意性瞬目の最大振幅の 80% を閾値とする.

(2) 波形の最大振幅は動作中において, 変化量の値が 0 となる点が最大振幅となる. したがって, その時点の角膜網膜電位を検出することにより最大振幅値が求まる. 最大振幅が閾値を越えない場合は随意性瞬目で無いと判定する. また, 最大振幅が閾値を越えた場合, 随意性瞬目の可能性があると判定し, (3) へ進む.

(3) 変化量が 0 となる時間⊿T を用い, 随意性瞬目で

あるか判定を行う. 随意性瞬目において変化量が 0 となる時間⊿T は最大振幅を示す場合の 1 点のみとなる. したがって動作の開始および終了の間において変化量が 0 である時間⊿T で瞬目波形であるか否かを判定することが可能となる. 課題 5-2 において上下のサカディック眼球運動を行った際に, 平均 0.20±0.06 s の⊿T が存在した. そこで⊿T を 0.20±0.06 s より短くし, 0.10 s 以上であれば場合は随意性瞬目で無いと判定する. また, ⊿T が 0.10 s 未満であれば随意性瞬目の可能性があると判定し, (4) へ進む.

(4) 眼球運動の動作開始点は変化量が正へ一定の値を増加する. また, 動作終了点は変化量が負へ一定の値減少し, その後に 0 へと変化をした時点が動作終了点となる. これらにより動作開始および動作終了を判定し, その点における角膜網膜電位を検出し, 動作開始点および動作終了点における角膜網膜電位の差を求めることにより随意性瞬目であるか判定を行う.

6.3. 抽 出 実 験

4 章および 5 章に行った課題のデータより, 6.2 節に示した抽出方法を用い, 随意性瞬目の抽出を行った.

随意性瞬目の抽出率を式 (1) に示すように算出した.

$$\text{抽出率} = \left(\frac{\text{正しく抽出した随意性瞬目の回数}}{\text{随意性瞬目の回数}}\right) \times 100 \quad (1)$$

随意性瞬目を行っていないにも関わらず, 随意性瞬目として誤って抽出された回数を「誤入力」とし, 随意性瞬目を正しく抽出できなかった回数を「見落とし」とする.

6.4. 抽 出 結 果

表 2 に被験者ごとの誤入力, 見落とし, 抽出率の結果を示す. また, 上下の連続したサカディック眼球運動や図 3 による類似波形による誤入力はなく, 不随意性瞬目により誤入力が生じた.

抽出率の平均は 94% となり, 本抽出方法を用いることで随意性瞬目を電位波形から抽出することが可能であると示唆される.

表 2. 随意性瞬目の抽出率

	Error input[times]	Oversight [times]	Extraction rate [%]
Subject A	4	2	96
Subject B	2	2	96
Subject C	4	2	96
Subject D	2	1	98
Subject E	5	3	94
Subject F	2	1	98
Subject G	2	5	90
Subject H	6	7	86

7. スイッチ操作

7.1. スイッチ操作実験方法

本論文で提案した随意性瞬目の抽出方法に基づき, スイッチ操作の実験を行った. 実験は意思伝達支援装置を用い, 随意性瞬目により文字を選択する課題を行い, 文字入力の成功率を求めた. 成功率は式 (2) に示すように算出した.

$$\text{成功率} = \left(\frac{\text{正しく選択できた回数}}{\text{選択作業回数}}\right) \times 100 \quad (2)$$

課題として呈示した 5 文字の文字を 5 回入力した. 今回用いた意思伝達支援装置は走査入力方式による文字入力を用い,「列」を選択したのちに「行」を選択し 1 文字入力される. したがって被験者は 50 回スイッチ操作をすることとなる. 角膜網膜電位をコンピュータに取り込み, 取り込んだデータを本論文で提案をした抽出方法に基づき随意性瞬目の抽出を行い, スイッチ操作として用いることが可能であるか検討を行った. 実験を行う前に, 被験者には実験の目的と手法を十分に説明し, 同意を得ている. 被験者は健常な 20 代男性 4 名で行った.

7.2. スイッチ操作の実験結果

各被験者の実験結果を表 3 に示す. 文字入力の成功率は平均 88.5%であった. 走査型文字入力において不随意性瞬目や文字を選択する際に視角の上下運動が生じる. つまり, 不随意性瞬目や眼球運動が混在した電位波形から随意性瞬目を抽出し, スイッチの入力動作として用いることが可能であることが実験より示された.

表 3. スイッチ操作の成功率

	Voluntary blink[times]	Success rate [%]
Subject I	50	90
Subject J	50	94
Subject K	50	82
Subject L	50	88

8. 考　　察

本論文では眼電図を用いた随意性瞬目によるスイッチ操作を検討した. 随意性瞬目を (1) 最大角膜網膜電位, (2) 変化量が 0 となる時間⊿T, (3) 動作の始点, 終点の角膜網膜電位の電位差, を用い抽出を行った結果, 抽出率の平均は 94% となった.

実際の利用場面を想定し, 走査型文字入力による随意性瞬目を用いたスイッチ操作の有効性を検討した. 実験中においては随意性瞬目の他に眼球運動や不随意性瞬目

が混在をしていたが, 88.5% の成功率でスイッチ操作をすることが出来た. 被験者は 50 回スイッチ操作をしており, 平均 5.75 回の見落とし, および平均 3.88 回の誤入力が生じている. これは眼球運動とは無関係に時間経過とともに電位が変動をするドリフト現象[12]による影響であると考えられる. 一回の測定時間が短いのであればドリフト現象の影響は少ないが, 文字入力など長時間に利用する場合においてドリフト現象が測定に影響を与えてしまう. したがって, 随意性瞬目の電位が閾値に達せずに入力の見落としが生じてしまったと考えられる. ドリフト現象は電極のりによる分極が原因である. したがって, 電極のりを使用しない容量性結合などによる測定方法[13]を用いることで見落としを低減することが可能であると考えられる. また, 誤入力はすべて不随意性瞬目によるものであった. このため, 誤入力を低減する方法として, 随意性瞬目を連続して数回行うことでスイッチがオンとなるようなシステムが考えられる. しかし, 不随意性瞬目が連続して生じる群発瞬目による影響が考えられ, どの程度連続して随意性瞬目を行うか検討する必要がある.

また, 図 5 に異なる視線の位置による随意性瞬目の波形を示す. それぞれの波形は随意性瞬目の特性に従っており, 視線情報を利用することが考えられる. すなわち, 随意性瞬目の波形抽出を用い, 上方, 前方, 下方を注視した後に随意性瞬目を行うことで三つの入力動作を提案することが可能であると考えられる.

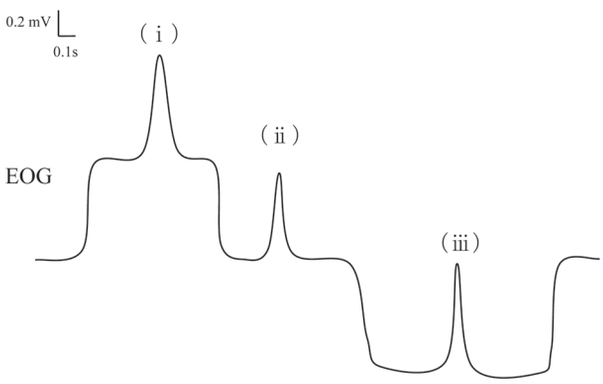


図 5. EOG waveform for the task 5-2 and voluntary blink.

9. おわりに

本論文では随意性瞬目がスイッチ操作の入力動作として利用可能であるか検討を行った. その結果以下の点が明らかになった.

(1) 随意性瞬目は三つの特性があり, 電位波形の変化量を用いることでこれら三つの特性を求めることが可能である.

(2) 瞬目波形は瞬目を行うことによりのみ生じる波形であり, 眼球運動において再現することは困難である. つまり, 随意性瞬目をスイッチ操作の入力動作とした場合, 他の眼球運動において誤入力や誤動作となる可能性は低い.

(3) 随意性瞬目をスイッチ操作の入力動作として用いることが可能であるか走査型文字入力によるスイッチ操作の実験を行った. 眼球運動や不随意性瞬目が混在をした電位波形より随意性瞬目を抽出することが可能であり, スイッチ操作の入力動作として用いることが示唆された.

以上のことから眼電図による随意性瞬目を用いたスイッチ操作が可能であると考えられる.

引用文献

1) 大矢哲也, 川澄正史. 眼電図による ALS コミュニケーションツールの入力動作の研究. 生体医工学. **43**(1) (2005) 172–178.
2) 久野悦章, 八木　透, 藤井一幸, 古賀一男, 内川嘉樹. EOG を用いた視線入力インタフェースの開発. 情報処理学会論文誌. **39**(5) (1998) 1455–1462.
3) Grauman K, Betke M, Gips J, Bradski G. R. Communication via eye blinks-detection and duration analysis in real time. Proceedings of the 2001 IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition 2001. **1** (2001) I 1010–I 1017.
4) 伊藤和幸, 数藤康雄, 伊福部達. 重度肢体不自由者向け視線入力コミュニケーション装置. 電子情報通信学会論文誌. J **83**-D-I(5) (2000) 495–503.
5) Elizabeth A Felton, Nina L Lewis, Sebastian A Wills, Robert G. Radwin, Justin C Williams. Neural Signal Based Control of the Dasher Writing System. Proceedings of the 3 rd International IEEE EMBS Conference on Neural Engineering (2007) 366–370.
6) Stern JA, Walrath LC, Goldstein R. The endogenous eyeblink. Psychophysiology. **21**(1) (1984) 22-33.
7) 田邊喜一. 視覚課題に基づく情報処理過程における瞬目生起タイミングの分析. 電子情報通信学会論文誌. J 84-A(10) (2001) 1291–1300.
8) 田辺喜一, 杉山　誠. カラー動画像を用いたまばたき検出法の提案. 電子情報通信学会論文誌. J **75**(2) D-II, (1992) 429–431.
9) Marc Lalonde, David Byrns, Langis Gagnon, Normand Teasdale, Denis Laurendeau. Real-time eye blink detection with GPU-based SIFT tracking. Fourth Canadian Conference on Computer and Robot Vision, (2007) 481–487.
10) T N Bhaskar, Foo Tun KeatSurendra Ranganath, Y V Venkatesh. Blink detection and eye

tracking for eye localization. TENCON 2003. Conference on Convergent Technologies for Asia-Pacific Region, **2** (2003) 821-824.
11) 山田冨美雄. 瞬目反射の先行刺激効果. 多賀出版, 東京, (1993).
12) 丸尾敏夫, 久保田伸枝, 深井小久子. 視能学. 文光堂, 東京, (2006).
13) 植野彰規, 古沢洋一, 星野　洋, 石山陽事. 布を介した電極からの容量性結合に基づく心電図導出, 電気学会論文誌 C, **124**(9) (2004) 1664-1671.

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
K. Yoshihara	The 28th Physical Chemistry Colloquium: Laser Chemistry and Nano Materials (invited)	A novel method for creating water-aerosol/droplet from ambient air: Deep UV irradiation	2008–9
K. Yoshihara	Asia Academic Seminar on Photocatalysis and Photochemistry (invited)	UV light induced water-aerosol/droplet formation from ambient air: photochemical seeding	2009–3
吉 原 經 太 郎	北海道大学電子科学研究所講演会 (招待講演)	紫外光照射による通常空気からの水滴生成	2008–4
吉 原 經 太 郎	北海道大学低温研究所，藤吉研究室セミナー	紫外光による水エアロゾル/水滴生成機構	2008–4
吉 原 經 太 郎	気象研究所，講演とセミナー (招待講演)	紫外光照射による通常空気からの水エアロゾル/水滴生成―新規な核生成	2008–10
K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, Y. Kajii, Y. Sakamoto, H. Kawasaki	Science of H_2O, Low Temperature Science Institute, Hokkaido Univ.	A novel method of creating water-aerosol/-droplet from ambient air: UV-light irradiation	2008–9
K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, Y. Kajii, Y. Sakamoto, H. Kawasaki	The 5th Asian Photochemistry Conference	A novel method of water-aerosol/-droplet formation from ambient air by deep UV-light irradiation	2008–11
吉原經太郎，高鳥芳樹，宮崎洸治，梶井克純，坂本陽介，川崎昌博	日本気象学会秋季年会	紫外光照射による通常空気からの水エアロゾル/水滴生成	2008–11
吉 原 經 太 郎	科学技術振興機構，さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」領域会議 (招待講演)	トロイメライ	2009–1
吉 原 經 太 郎	科学研究費特定領域研究「光―分子強結合反応場の創成」第 4 回公開シンポジウム (招待講演)	知られざる光の役割: 紫外線作用による空気からの水滴生成	2009–1
K. Yoshihara	Chemical Society of Melbourne Invited Lecture, University of Melbourne	Water-aerosol/droplet formation from ambient air by the action of deep UV light	2009–3
水谷宇一郎，則竹達夫，竹内恒博	日本物理学会第 64 回年次大会，立教学院池袋キャンパス	Hume-Rothery 電子濃度則の普遍性とその限界に関するミクロな検証 ―固溶範囲を持つガンマ相における Hume-Rothery 電子濃度則の破綻―	2009–3
K. Cho	ILLMC (International Laser, Light-wave and Microwave conf.), Yokohama	Rigorous logic and its consequence in deriving macroscopic Maxwell equations: Watershed between micro- and macroscopic response	2008–4
K. Cho	EXCON (Int. Conf. Excitonic Processes in Condensed Matter), Kyoto	General form of Maxwell equations for metamaterials study	2008–6

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
K. Cho	ICL (Int. Conf. Luminescence and Optical Spectroscopy of condensed matter), Lyon	New application of microscopic nonlocal response theory: Single susceptibility scheme of macroscopic Maxwell equations	2008–7
張　紀久夫	上智大学物理学科セミナー	物質の光学応答理論: ミクロからマクロへ	2008–4
K. Cho	Pavia 大学, 理論セミナー	Optical response theory: from microscopic to macroscopic	2008–11
K. Cho	Roma, CNR 複雑系研究所, セミナー	General form of Maxwell equations for metamaterials study	2008–11
T. Kitagawa, S. F. El-Mashtoly, T. Shimizu	IVth Conference on Asian Biological Inorgaic Chemistry	Structural chemistry of sensing mechanism of O_2-sensor protein, Ec DOS, revealed with resonance raman spectroscopy	2008–11
北　川　禎　三	兵庫県立大学 GCOE 研究集会. ヘモグロビン —この未知なるもの—	ヘモグロビン 4 次構造変化の実態とグロビンのダイナミクス	2008–11
北川禎三, S. El-Mashtoly, 清水　透	第 2 回分子科学討論会	酸素分子センサー蛋白, EcDOS, のセンシング機構の構造化学: 共鳴ラマン分光法による研究	2008–9
北　川　禎　三	理研フェローセミナー	振動分光法で探るタンパク質高次構造と機能の相関: ヘモグロビンを材料として	2008–9
松井正顯, 浅野秀文, 石橋善弘	日本磁気学会	モルフォトロピック相境界における磁性材料の超磁歪とソフト磁性	2008–9
福島宏樹, 速水宏晃, 竹田陽一, 浅野秀文, 松井正顯	日本磁気学会	$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 系の MPB 近傍の超磁歪特性とソフト磁性	2008–9
松井正顯, 浅野秀文, 速水宏晃, 福島宏樹, 石橋善弘	日本金属学会	モルフォトロピック相境界と超磁歪	2008–9
速水宏晃, 福島宏樹, 竹田陽一, 浅野秀文, 松井正顯	日本金属学会	擬三元系合金 (Tb-Dy-Ho) Fe_2 におけるモルフォトロピック相境界と超磁歪	2008–9
加藤史也, 岡　武宏, J. Zhong, 竹田陽一, 浅野秀文, 松井正顯	応用物理学会	Si 基板上に粒径制御した多結晶 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜の低磁場磁気抵抗効果	2008–9
岩田末廣, 福田克哲, 灰野岳晴	第 11 回理論化学討論会	Guest-Host 相互作用の重水素効果	2008–5
S. Iwata	Theoretical Seminar at Pacific Northeast National Laboratory	Efficient ab initio computational procedures for molecular interaction based on the locally projected molecular orbitals	2008–6
岩　田　末　廣	名古屋大学工学部応用化学研究科　セミナー	いのちを司る分子たちの相互作用	2008–7
S. Iwata	WATOC 2008	Perturbation expansion based on absolutely local excited molecular orbitals	2008–9
岩　田　末　廣	第 2 回分子科学討論会	局所射影励起軌道に基づく摂動計算と電荷移動項	2008–9
S. Iwata, K. Fukuda, T. Haino	Fifth Nano—Bio-Info Symposium	Deuteration effects on the gibbs free energy changes in guest encapsulation reactions	2008–12
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	213 ECS Meeting	Kinetic Monte Carlo simulation of via filling: Role of chloride Ions	2008–5

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
Y. Kaneko, S. Nishimura, Y. Hiwatari, K.Ohara, F. Asa	Interfinish 2008	Monte Carlo and molecular dynamics studies of the effects of additives in electrodeposition	2008–6
Y. Hiwatari	International Symposium on Multi-Scale Simulations of Biological and Soft Materials	The Monte Carlo and molecular dynamics hybrid simulations for inhomogenous nanometer-scale electrodeposition growth processes	2008–6
Y. Hiwatari	US-Japan Bilateral Workshop: Large-scale Molecular Dynamics Simulation and Related Topics	A Monte Carlo and molecular dynamics hybrid simulation for electrodeposition processes	2008–9
S. Nishimura, Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	214 ECS Meeting	Molecular simulation approach to the effects of additives in electrodeposition process	2008–10
樋　渡　保　秋	第 22 回分子シミュレーション討論会	新しい分子シミュレーション法とその可能性	2008–11
村中　正, 松井　淳, 樋渡保秋	第 22 回分子シミュレーション討論会	2 次元 2 成分ガラスにおける協同運動領域のクラスター解析	2008–11
T. Muranaka, J. Matsui, Y. Hiwatari	International Conference Unifying Concepts in Glass Physics IV (UCGP2008)	Vector-like dynamical heterogeneities in simple fragile glasses	2008–11
樋　渡　保　秋	第 2 回分子シミュレーションスクール	分子シミュレーション入門	2008–12
村中　正, 松井　淳, 樋渡保秋	物理学会第 64 回年次大会	2 次元モデルガラスにおける協同運動領域	2009–3
金子　豊, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫	電気化学会第 76 回大会	Solid-by-Solid モデルによるビアホール充填のシミュレーション	2009–3
杉山和裕, 千葉明朗, 菊池彦光, 光藤誠太郎, 藤井　裕, 松原　明, 水崎隆雄, 福田耕治, M. Song, M. Jeong, S. Lee	日本物理学会第 63 回年次大会	P-doped Si の高周波 ESR III	2008–3
上野智弘, 松原　明, 水崎隆雄	特定研究「スパークリーン物質で実現する新しい量子凝縮相の物理」研究成果報告会	Development of MRI microscope and visualization of vortex lattice in ^{3}He -A phase	2008–12
松原　明, 上野智弘, 水崎隆雄	特定研究「スパークリーン物質で実現する新しい量子凝縮相の物理」研究成果報告会	Coherent precesion of magnetization in the superfluid ^{3}He -A Phase	2008–12
T. Mizusaki	International Workshop on Quantum Critical Phenomena and Novel Phases in Super Clean Materials	NMR and ESR studies pn spin dynamics on P-doped Si for applicayopn to quantum computing	2009–1

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
T. Mizusaki	Seminar at Department of Physics and Astronomy, Northwestern University and Seminar at Department of Physics, Florida University	Orientation effects of global anisotropy and coherent quantum precession of magnetization in A-like phase of superfluid ^{3}He in aerogel	2008–4
T. Mizusaki	Symposium on Quantum Phenomena and Devices at Low Temperatures	Sound properties of nuclear-spin ordered bcc solid ^{3}He	2008–3
A. Matsubara, T. Sato, K. Kunimatsu, K. Isozumi, M. Kubota, T. Mizusaki, Yu. M. Bunkov	25th CInternational Conference on Low Temperature Physics	Coherent precession of magnetization of superfluid ^{3}He A-Phase in aerogel	2008–8
M. Irie	Organic Chemistry for Functional Materials	Photochromism of diarylethene single crystals	2008–4
M. Irie	IUPAC Symposium on Photochemistry	Photochromic diarylethene molecules and crystals	2008–7
M. Irie	IUCr 2008	Photochromism of diarylethene single crystals—Reversible color and shape changes on photoirradiation	2008–8
M. Irie	Theodor-Förster—Preis Lectures 2008	Photochromism of diarylethenes	2008–10
K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka	15 th International Symposium on Bio luminescence and Chemi luminescence	Theoretical studies of charge—Transfer luminescence in molecular and biomolecular systems	2008–5
K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka	2nd Annual Meeting between Concepts in Chemistry and Quantum Chemistry	Instability in Chemical Bonds -from broken-symmetry (BS) single-reference (SR) to symmetry-adapted (SA) multi-reference (MR) approaches to strongly correlated electron systems	2008–8
K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka	International Conference Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE) 2008	Instability in Chemical Bonds -from broken-symmetry (BS) single-reference (SR) to symmetry-adapted (SA) multi-reference (MR) approaches to strongly correlated electron systems	2008–9
若　林　　肇	日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム	屈折率分布ガラス作製におけるイオン交換過程の解析	2008–9
若林　肇, 本間隆彦, 山下　勝	第 49 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会	銀・アルカリリン酸塩ガラスにおけるイオン移動: 電気伝導と拡散	2008–11
Y. G. Jiang, T. Ono, Z. L. An, M. Esashi	The 4th Asia Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies	Piezoresistive nanocantilevers with an ultra-shallow boron doped layer using spin-on diffusion method for MRFM application	2008–6

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
Z. An, T. Ono, M. Esashi	The 4 th Asia Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies	Piezoresistive silicon microresonator with carbon nanotubes for mass detection	2008-6
T. Ono	International Conference on Nano Science and Nano Technology	Micro-nano mechanical resonant sensors for versatile sensor applications	2008-11
成田史生, 進藤裕英	日本機械学会 2008 年度年次大会	傾斜機能圧電カンチレバートランスデューサの動的電気力学応答と自己センシング	2008-8
F. Narita, J. Nakagawa, Y. Shindo	XXII International Congress of Theoretical and Applied Mechanics	Nonlinear dynamic response and self-sensing of functionally graded piezoelectric transducers	2008-8
成田史生, 進藤裕英, 平間　充	日本機械学会 M & M 2008 材料力学カンファレンス	部分電極を有する多層圧電薄膜アクチュエータの応答特性に及ぼす電場・分極の影響	2008-9
F. Narita, Y. Shindo, K. Mori	SPIE 16th Annual International Symposium on Smart Structures/NDE	Effect of magnetic field on the bending response of magnetostrictive/piezoelectric laminated actuators	2009-3
大 武 美 保 子	認知症と記憶障害の方への工学的支援セミナー 最新技術によるケアの可能性を探る	画像提示による会話支援システムの開発と記憶課題による評価	2009-3
大武美保子, 加藤元一郎, 淺間　一	第 6 回知識創造支援システムシンポジウム	認知症予防回復を支援する共想法の開発と健康長寿知識の生成と共有	2009-2
大 武 美 保 子	長崎神経内科リハビリテーション医学研究会	認知症予防回復支援のサービス工学からのアプローチ —共想法の考案と実践, ほのぼの研究所の設立—	2009-2
大 武 美 保 子	組織における知識創造支援に関する理論と技術の構築ワークショップ	ほのぼの研究所における共想法支援システムを用いた健康長寿知識の創造支援	2009-1
大 武 美 保 子	名古屋大学大学院工学研究科マイクロナノシステム工学専攻セミナー	神経系, 認知系のシミュレーションと高齢社会のサービス基盤技術への展開	2008-12
大武美保子, 中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一	第 18 回インテリジェント・システム・シンポジウム	共想法における記憶課題による会話のテーマの評価	2008-10
中居雅明, 淺間　一, 大武美保子	第 18 回インテリジェント・システム・シンポジウム	運動の特徴を提示可能なトレーニングシステムの開発	2008-10
大 武 美 保 子	さわやかちば県民プラザ 柏の葉アカデミア講座	認知症の予防	2008-10
M. Otake	The 21st International CODATA Conference	Science for society is to be done within the society	2008-10
大武美保子, 中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一	第 23 回生体・生理工学シンポジウム	行為の自他帰属特性と時間遅れ検出特性の実験的検討	2008-9
松山啓士, 淺間　一, 大武美保子	第 23 回生体・生理工学シンポジウム	脳血流測定によるメンタルタスクの識別とブレインマシンインタフェースへの応用	2008-9

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
大 武 美 保 子	高分子学会ゲルワークショップイン大阪	機能性高分子ゲルのモデリングとシミュレーション	2008-9
大 武 美 保 子	ヒューマンインタフェースシンポジウム 2008	共想法―自在なテーマに沿って題材を持ち寄り交互に会話するコミュニケーション支援手法	2008-9
M. Otake	The 18th Conference of CODATA-DSAO Task Group Conference	Vita Nova in Japan village-data for e-health and well-being	2008-8
大 武 美 保 子	2008 年度人工知能学会全国大会	民産官学連携研究拠点ほのぼの研究所の開設と共想法における記憶課題の解析―認知症予防回復支援サービスの開発と忘却の科学	2008-6
長谷川多度, 谷川　弘, 中村一廣, 鵜目勲勇, 蓼沼芳保, 佐藤由紀子, 鵜目美智子, 坂西美知子, 井上　陽, 大武美保子	2008 年度人工知能学会全国大会	認知症予防支援サービス「ふれあい共想法」における市民参加型実施手法の開発	2008-6
中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一, 大武美保子	2008 年度人工知能学会全国大会	加齢が視線の認知に与える影響	2008-6
大武美保子, 高木利久, 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 2008	オープンブレインシミュレータの開発	2008-6
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 2008	ロボメカと私, 20 周年記念フォーラムパネルディスカッション　ロボメカの未来について	2008-6
大武美保子, ほのぼの研究所	市民活動フェスタ 2008	ふれあい共想法に参加しませんか	2008-5
大武美保子, ほのぼの研究所	健康フェア, 大学コンソーシアム柏健康づくり分科会	ほのぼの会話で認知症予防	2008-4
竹　内　昌　治	18th CHEMINAS, Kyoto	バイオ融合型マイクロプロセス	2008-12
竹　内　昌　治	新化学発展協会	MEMS 技術を利用した異分野融合研究	2008-11
竹　内　昌　治	シンポジウム, CDB 神戸	マイクロ流体デバイスを利用した先端計測,「細胞・発生研究への数理科学的アプローチ」	2008-9
竹　内　昌　治	第 12 回大阪大学医療組織工学フォーラム	MEMS/マイクロ流体デバイスが拓く異分野融合研究	2008
S. Takeuchi	CIMTEC 2008	Dynamic fluidic microarray for biological cell analysis	2008
K. Yamamoto, S. Kokubo, H. Yamashita, K. Nishinari	8th Int. Conf. on Cellular Automata for Research and Industry (ACRI)	Simulation of fire evacuation by real-Coded cellular automata (RCA)	2007-9
山本和弘, 小久保聡, 山下博史	第 6 回日本流体力学会中部支部講演会	CA 法による群集流れのモデル化と避難行動の評価	2007-11
山本和弘, 小久保聡, 山下博史	第 14 回交通流のシミュレーションシンポジウム	実数型セルオートマトン法による火災時の避難シミュレーション	2007-11
永井徹郎, 寺田智樹, 笹井理生	第 15 回日本時間生物学会学術大会	2 つのリン酸化部位を区別したモデルによる KaiC の概日振動シミュレーション	2008-11
山下貴弘, 横田昌吾, 寺田智樹	日本生物物理学会第 46 回年会	アデニル酸キナーゼのリガンド結合を伴うアロステリック転移のカメレオン Go モデルによる研究	2008-12

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
横田昌吾, 山下貴弘, 寺田智樹	日本生物物理学会 第 46 回年会	局所的アンフォールディングが, アデニル酸キナーゼのアロステリック転移に与える影響	2008–12
永井徹郎, 寺田智樹, 笹井理生	日本生物物理学会 第 46 回年会	2 つのリン酸化サイトを区別したモデルによる KaiC の概日リズムのシミュレーション	2008–12
坂口正道, 横田雅人, 八島亮太, 荒田純平, 藤本英雄	日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会 2008	受動的力覚提示法の検討	2008–6
坂口正道, 岡本尚也, 荒田純平, 藤本英雄	第 13 回日本バーチャルリアリティ学会大会	滑らない滑り感覚ディスプレイの開発に関する研究	2008–9
古村正偉, 坂口正道, 荒田純平, 藤本英雄	第 9 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	温度変化と映像提示を用いた接触感覚の提示に関する研究	2008–12
岡本尚也, 坂口正道, 荒田純平, 藤本英雄	第 9 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	回転体とフィルムを用いた滑り感覚ディスプレイの開発に関する研究	2008–12
K. Sakakibara, A. Kawasaki, N. Kikuma, H. Hirayama	2008 International Symposium on Antennas and Propagation	Design of millimeter-wave slotted-waveguide planar antenna for sub-array of beam-scanning antenna	2008–10
T. Suzuki, M. Ikeda, K. Sakakibara, N. Kikuma, H. Hirayama	2008 International Symposium on Antennas and Propagation	Design of waveguide-Input millimeter-wave detector module	2008–10
M. Ikeda, T. Suzuki, K. Ohkawa, K. Sakakibara, Y. Aoki, N. Kikuma, H. Hirayama	URSI XXIX General Assembly	RF performance of layer-structured passive millimeter-wave imaging module	2008–8
Y. Hayashi, K. Sakakibara, N. Kikuma, H. Hirayama	2008 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium	Beam-tilting design of microstrip comb-line antenna array in perpendicular plane of feeding line for three-beam switching	2008–7
K. Sakakibara, M. Hirono, N. Kikuma, H. Hirayama	ICMMT 2008	Broadband and planar microstrip-to-waveguide transitions in millimeter-wave band	2008–4
須河信吾, 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	整合回路一体型素子を用いたミリ波マイクロストリップコムラインアンテナのアレー設計	2008–11
L. Son, S. Hara	日本機械学会 2008 年度年次大会	Digital control simulation of shock vibration reduction using active momentum exchange impact damper	2008–8
原　　進, L. Son	第 9 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 (SI 2008)	アクティブ運動量交換型衝撃吸収ダンパの実験的研究	2008–12
長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	科研費特定領域ソフトマター物理第一回班会議	回転光フィードバック下の液晶光バルブにおけるパターン形成 V	2008–5
長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	International Symposium on Non-Equilibium Soft Matter	Nonlinear dynamics of the petal-like structure in a liquid crystal light valve with rotational optical feedback	2008–6
長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	International Liquid Crystal Conference 2008	Dynamics of the petal-like structure in a liquid crystal light valve with rotational optical feedback	2008–6

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	日本液晶学会討論会	液晶光バルブにおける非線形パターンダイナミクス II	2008-9
浜田裕貴, 小野澤晃, 長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	第 114 回日本物理学会九州支部例会	液晶空間光変調器におけるパターンダイナミクス II	2008-12
長屋智之, 浜田裕貴, 池永暁弘, 奈良重俊, S. Residori	科研費特定領域ソフトマター物理第 3 回領域研究会	特異値展開を用いた液晶系自己組織化パターンの揺らぎの解析	2009-1
會田航平, 羅亮皓, 折原　宏, 長屋智之, 氏家誠司	科研費特定領域ソフトマター物理第 3 回領域研究会	電場下における非相溶高分子ブレンドのレオロジー	2009-1
川嶋理人, 鈴木　肇, 長屋智之, 奈良重俊	科研費特定領域ソフトマター物理第 3 回領域研究会	非線形動的光電子素子拡散結合系におけるパターンダイナミックス	2009-1
李永涛, 鞍田修平, 鈴木　肇, 森田将伍, 川嶋理人, 鷹村優太, 鍋田敬一郎, 長屋智之, 奈良重俊	日本物理学会第 64 会年次大会	擬似スパイク神経素子 (非線形光電子能動素子) の Gap-Junction-Network Pattern Dynamics	2009-3
長屋智之, 池永暁弘, 奈良重俊, S. Residori	日本物理学会第 64 会年次大会	Karhunen-Loeve 展開による液晶自己組織化構造のゆらぎの解析	2009-3
A. Iijima, K. Ukai, S. Tsujimura, M. Torii, S. Hiramoto, I. Hasegawa, T. Bando	London, UK	Pupillary and vergence responses to the cognition of radial optic flow., pupil informatics: Pupil response mechanisms, visual performance and clinical applications	2008-9
飯島淳彦, 鵜飼一彦, 木竜　徹, 長谷川功, 板東武彦	第 23 回生体・生理工学シンポジウム講演論文集, 名古屋	映像酔いに伴う脳血流反応と心理スコアの関係	2008-9
飯島淳彦, 鵜飼一彦, 辻村誠一, 鳥居正人, 平本翔太, 長谷川功, 板東武彦	第 46 回日本神経眼科学会総会, 新潟	視覚性運動の認知に伴う瞳孔反応と輻輳眼球運動の関係	2008-10
武内彬正, 森口裕之, 小川　肇, 李　鍾国, 小谷　潔, 神保泰彦	電気学会研究会『医用・生体工学研究会』	H 型チャンバーを用いた心筋細胞と交感神経の接合に関する基礎的研究	2008-4
武内彬正, 森口裕之, 李　鍾国, 野城真理, 小谷　潔, 神保泰彦	第 47 回日本生体医工学会大会	電気刺激印加による培養心筋細胞の自律拍動リズムの変化	2008-5
武内彬正, 森口裕之, 小川　肇, 李　鍾国, 小谷　潔, 神保泰彦	電気学会 電子・情報・システム部門大会	H 型チャンバーを用いた心室筋細胞と交感神経の接合に関する研究	2008-8
天工紀彦, 佐藤真帆, 上野和之	日本航空宇宙学会北部支部 2008 年講演会	縦型飛行船に関する研究	2008-4
小松　遼, 琵琶哲志	スターリングサイクルシンポジウム	進行波音波エンジンにおける蓄熱器の性能比較	2008-11
岩瀬貴志, 琵琶哲志	スターリングサイクルシンポジウム	パルス管冷凍機における音響インピーダンスの計測	2008-11
井出裕人, 小竹元基, 鎌田　実	第 17 回 (社) 日本機械学会　交通・物流部門大会	運転時における判断負荷と情報処理能力の関連性検討	2008-12

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
臼杵　深, 岡田真一, 高橋　哲, 高増　潔	2008 年度精密工学会学術講演会秋季大会	定在エバネッセント光を用いた超解像顕微法に関する研究 (第 5 報) ―標準蛍光粒子を用いた提案解像原理の実験的検証―	2008-9
工藤良太, 臼杵　深, 高橋　哲, 高増　潔	2008 年度精密工学会学術講演会秋季大会	定在波シフトによる半導体ウエハ表面の超解像光学式欠陥検査 (第 6 報) ―2 次元超解像のための基礎的実験装置の構築―	2008-9
工藤良太, 臼杵　深, 高橋　哲, 高増　潔	2009 年度精密工学会学術講演会春季大会	定在波シフトによる半導体ウエハ表面の超解像光学式欠陥検査 (第 7 報) ―2 次元超解像装置の基本機能検証―	2009-3
臼杵　深, 工藤良太, 高橋　哲, 高増　潔	2009 年度精密工学会学術講演会春季大会	定在波シフトによる半導体ウエハ表面の超解像光学式欠陥検査 (第 8 報) ―CCD ピクセルサイズと解像力の関係―	2009-3
片岡良介, 樋野　励	精密工学会秋季大会	サイクリックジョブショップスケジューリング問題に関する研究	2008-9
樋野　励, 細井貴雄, 吉田正義	精密工学会秋季大会	スケジューリング手法に基づいた搬送システムの経路計画	2008-9
樋　野　　励	日本機械学会・生産システム部門研究発表講演会 2009	混合整数計画法を利用したジョブショップスケジューリング問題の一解法	2009-3
浅野和子, 竹中康司	日本物理学会 2008 年秋季大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気―構造相関	2008-9
稲垣哲也, 竹中康司	日本物理学会 2008 年秋季大会	微量元素置換による逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁性制御	2008-9
飯久保智, 樹神克明, 竹中康司, 高木英典, 瀧川　仁, 社本真一	日本物理学会 2008 年秋季大会	マンガン逆ペロフスカイトの結晶・磁気構造	2008-9
久留島康輔, 浅野和子, 竹中康司, 森　茂生	日本物理学会 2008 年秋季大会	高分解能 TEM 法による $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ の局所構造解析	2008-9
竹中康司, 浅野和子	日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3CuN における巨大磁歪	2008-9
竹　中　康　司	日本設計工学会特別講演と設計フォーラム「レアメタルの現状」	負熱膨張性マンガン窒化物を用いた熱膨張制御材料の開発	2008-11
竹中康司, 浅野和子, 小澤　篤	日本物理学会第 64 回年次大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の窒素欠損効果	2009-3
中村哲也, 浅野和子, 竹中康司, 児玉謙司, 木下豊彦	日本物理学会第 64 回年次大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3CuN の XMCD 解析	2009-3
森　茂生, 小山　司, 吉留和弘, 久留島康輔, 浅野和子, 竹中康司	日本物理学会第 64 回年次大会	$Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ における磁歪と磁区構造	2009-3
竹中康司, 稲垣哲也	日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 大会	微量元素置換による逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の機能制御	2009-3
竹中康司, 浅野和子, 小澤　篤, 小山佳一	日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 大会	窒素欠損マンガン逆ペロフスカイトの磁気―構造相関	2009-3
高橋侑也, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	問題空間が変化する状況での効率の良い実時間探索アルゴリズムの提案	2008-10

講 演 リ ス ト（平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
岩上将史, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	ソーシャルレンディングにおけるグループの影響を考慮したベイズ推定による貸出利率決定方法	2008-10
藤田桂英, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	分散メディエータに基づく交渉手法におけるパレート最適性の検証	2008-10
福田直樹, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	組み合わせオークションの近似勝者への価格単一性の保証	2008-10
小林真雄, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	電子商取引ネットワークにおけるユーザ評価指標の提案 (学生奨励賞)	2008-10
安藤哲志, 高橋侑也, 見並史彬, 伊藤孝行, 小林幹人	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	商品推薦システムのためのレビューを用いた商品の特徴抽出手法	2008-10
安藤哲志, 見並史彬, 高橋侑也, 伊藤孝行	平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会	目的指向商品推薦のためのレビュー文書からの商品の特徴抽出機構の試作	2008-9
岩上将史, 伊藤孝行	平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会	ソーシャルレンディングにおけるベイズ推定を用いた利率調整方法	2008-9
高橋侑也, 伊藤孝行	平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会	問題空間が動的に変化する状況での実時間探索アルゴリズムの提案	2008-9
奥原　俊, ライー ハイル アレマエフ, 藤田桂英, 小林真雄, 伊藤孝行	平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会	ユーザの嗜好を考慮した物々交換サイトの試作	2008-9
小林真雄, 伊藤孝行	人工知能と知識処理研究会	電子商取引における取引情報に基づくユーザ評価手法とその解析	2008-9
J. -R. Duclère, T. Hayakawa, V. Couderc, P. Thomas	International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC03)	Second Harmonic Generation induced by optical poling in new tellurium oxide-based glasses	2008-7
早川知克, 宮畑信一, 野上正行	ゾルゲル討論会	Pr^{3+} 添加 $NbO_{2.5}$ - TiO_2 薄膜の作成と蛍光特性	2008-7
早川知克, 原田和典, 野上正行	日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム	Eu^{3+} ドープ SnO_2 ナノ結晶の量子サイズ効果と Eu3＋発光特性	2008-9
T. Hayakawa, M. Kozuka, M. Nogami, J. R. Duclere, P. Thomas	International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC 03)	Raman and z-scan investigation of heavy-metal oxide doped TeO_2 - Tl_2O glasses	2008-11
早川知克, 早川雅彦, 藤原健司, 野上正行, P. Thomas	日本セラミックス協会 第 49 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会	TeO_2 - Nb_2O_5 -MO(M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) ガラスのラマンスペクトルと 3 次非線形光学 Z-scan 特性	2008-11
T. Hayakawa, Y. Sugihara, K. Watanabe, Y. Yasuoka, M. Nogami	International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), AAO-9, Nagoya, Japan	Preparation and faraday rotation properties of Euo- Al_2O_3 - SiO_2 glasses with high euo concentration	2008-12

講 演 リ ス ト（平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
X. T. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami	International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), AAP-10, Nagoya, Japan	Synthesis and luminescence properties of $LaF_3:Eu^{3+}$ nanocrystals prepared via a complex-assisted hydrothermal route	2008–12
矢田圭司, 大成誠一郎, 田仲由喜夫, 三宅和正	日本物理学会　秋季大会	非一様磁場下における奇周波数超伝導	2008–9
K. Yada, S. Onari, Y. Tanaka, K. Miyake	21st International Symposium on Superconductivity	Odd-frequency Superconductivity under the inhomogeneous magnetic field	2008–10
矢田圭司, 大成誠一郎, 田仲由喜夫, 井上順一郎	日本物理学会　第 64 回年次大会	$SrTiO_3/LaAlO_3$ ヘテロ界面における超伝導	2009–3
大矢哲也, 小山裕徳, 川澄正史	第 47 回生体医工学会大会	随意性瞬目によるコミュニケーション支援装置の検討	2008–5
大　矢　哲　也	日本生体医工学会北海道支部第 32 回生体医工学研究会	医療環境のヒューマンインターフェイス	2008–12

平成 21 年 5 月 25 日　印　刷
平成 21 年 5 月 30 日　発　行

財団法人　豊田理化学研究所

編輯兼
発行者　豊　田　章　一　郎

〒480-1192
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1

発行所　財団法人 豊田理化学研究所
電話　長久手〈0561〉63-6141（直通）

名古屋市昭和区円上町 1 番 23 号

印刷者　東　崎　元　彦

名古屋市昭和区円上町 1 番 23 号

印刷所　東崎印刷合名会社

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
K. Saitow, Y. Saitoh, K. Tominaga, K. Yoshihara	Chem. Asian J. (2008) 696–709	Photodissociation of CH_2I_2 and subsequent electron transfer in solution
吉原經太郎, 宮崎洸冶, 梶井克純	豊田研究報告 **61** (2008) 15–22	紫外光による湿潤空気から水滴の生成 III
吉原經太郎 (共著)	天気 **56** (2009) 印刷中	第 15 回 雲・降雨国際学会参加報告
U. Mizutani	Book Series on Complex Metallic Alloys-Vol. 1, edited by E. Belin-Ferré, World Scientific, Singapore, (2008) 319–365	Electron transport properties of complex metallic alloys, in basics of thermodynamics and phase transitions in complex intermetallics
U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi	Chapter 15 in Diffuse Scattering in the 21st Century: Emerging Insights into Materials Structure and Behavior	Ab Initio Test of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule for Gamma-Brasses
U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, T. Noritake, T. Takeuchi	J. Phys. Condens. Matter **20** (2008) 275228	Failure of the Hume-Rothery stabilization mechanism in the Ag_5Li_8 gamma-brass studied by first-principles FLAPW electronic structure calculations
U. Mizutani, T. Yamaguchi, H. Ikuta, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka	Materials Science and Engineering B **151** (2008) 84–89	Construction of superconducting bulk magnet magnetron sputtering apparatus for fabrication of highly reflective optical mirrors
U. Mizutani, T. Yamaguchi H. Ikuta, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka	Physica C **468** (2008) 1456–1460	Fabrication of Mo/Si multilayer mirrors for extreme ultraviolet lithography by means of superconducting bulk magnet magnetron sputtering
T. Yamaguchi, H. Ikuta, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka, U. Mizutani	Physica C **468** (2008) 2170–2173	Reflective properties of Mo/Si multilayer for EUV lithography deposited by the magnetron sputtering device with superconducting bulk magnets
U. Mizutani, T. Yamaguchi, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, K. Saitoh, N. Tanaka, N. Matsunami, H. Ikuta	Japan. J. Appl. Phys. **48** (2009) 025507	Factors affecting extreme ultraviolet reflectivity of Mo/Si multilayer films synthesized by superconducting magnetron sputtering
U. Mizutani, R. Asahi, T. Takeuchi, H. Sato, O. Y. Kontsevoi, A. J. Freeman	Z. Kristallogr. **224** (2009) 17–20/DOI 10.1524/zkri.2009.1078	e/a determination for the transition metal element TM in Al-Cu-TM-Si (TM＝Fe and Ru) approximants and B2-compounds by means of the FLAPW-Fourier method
水 谷 宇 一 郎	まてりあ **48** [3] (2009) 119–125	固体物理学の誕生と Hume-Rothery 則
正　畠　宏　祐	豊田理研報告 **61** (2008) 57–67	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
K. Cho	J. Phys. Condens. Matter, **20** (2008) 175202 (8 pp)	A single susceptibility scheme of macroscopic maxwell equations: beyond the “E, B, D, H” approach
K. Cho	phys. stat. sol. (b) **245** (2008) 2692-2695	General form of maxwell equations for metamaterials study

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
S. Neya, A. Takahashi, H. Ode, T. Hoshino, A. Ikezaki, Y. Ohgo, M. Takahashi, Y. Furutani, V. A. Lorenz-Fonfria, H. Kandori, H. Hiramatsu, T. Kitagawa, J. Teraoka, N. Funasaki, M. Nakamura	Bull. Chem. Soc. Jpn. **81** (2008) 136–141	Electronic properties in a five-coordinate azido complex of nonplanar iron (iii) porphyrin: Revisiting to quantum mechanical spin admising
T. Tosha, N. Kagawa, M. Arase, M. R. Waterman, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **283** (2008) 3708–3717	Interaction between substrate and oxygen ligand responsible for effective O-O bond cleavage in bovine cytochrome p 450 steroid 21-hydroxylase proved by Raman spectroscopy
M. Kubo, T. Uchida, S. Nakashima, T. Kitagawa	Appl. Spectrosc. **62** (2008) 30–37	Construction of a subnanosecond time-resolved high-resolution ultraviolet resonance Raman measurement system and its application to reveal the dynamic structures of proteins
H. -P. Hersleth, A. Varnier, E. Harbitz, A. K. Rohr, P. P. Schmidt, M. Sorlie, F. H. Cederkvist, S. Marchal, A. C. F. Gorren, B. Mayer, T. Uchida, V. Schunemann, T. Kitagawa, A. X. Trautwein, T. Shimizu, R. Lange, C. H. Gorbitz, K. K. Andersson	Inorg. Chim. Acta **361** (2008) 831–843	Reactive complexes in myoglobin and nitric oxide synthase
S. F. El-Mashtoly, Y. Gu, H. Yoshimura, S. Yoshioka, S. Aono, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **283** (2008) 6942–6949	Protein conformation changes of HemAT-bs upon ligand binding probed by ultraviolet resonance Raman spectroscopy
S. F. El-Mashtoly, T. Kitagawa	Pure and Appl. Chem. **80** (2008) 2667–2678	Structural chemistry involved in information detection and transmission by gas sonsor heme proteins: Resonance Raman Investigation
El-Mashtoly, S. Nakashima, A. Tanaka,T. Shimizu, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **283** (2008) 19000–19010	Roles of Arg97 and Tyr113 in regulation of distal ligand binding to heme in Ec Dos protein: Resonance Raman and mutation study
S. F. El-Mashtoly, H. Takahashi, T. Shimizu, T. Kitagawa	J. Raman Spectrosc. **39** (2008) 1614–1626	Resonance Raman investigation of redox-induced structural changes of protein and heme in the sendor domain of Ec Dos protein
T. Kurahashi, A. Kikuchi, T. Tosha, Y. Shiro, T. Kitagawa, H. Fujii	Inorg. Chem. **47** (2008) 1674–1686	Transient intermediates from Mn (salen) with sterically hindered mesityl groups: Interconversion between MnIV-phenolate and MnIII-phenoxyl radicals as an origin for unique reactivity

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
Y. Watanabe, C. Shishikura. S. Yoshimura, H. Asano, M. Matsui	Journal Magnetic Society of Japan, **32** (2008) 308–311	Fabrication of GMR multilayer films using Co-based heusler alloys
K. Yamaji, Y. Nakamura, Y. Takeda, S. Yoshimura. H. Asano, M, Matsui, S. Ishida	Journal Magnetic Society of Japan, **32** (2008) 325–328	Structures and magnetic properties of $Fe_2Cr_{1-x}Ti_xSi$ heusler alloy
T. Oka, F. Katou, H. Asano, M. Matsui	Journal Magnetic Society of Japan, **32** (2008) 343–346	Control of grain sizes and the low-field magnetoresistance in polycrystalline $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ films
S. Iwata	J. Phys. Chem. B **112** (2008) 16104–16109	Absolutely local excited orbitals in the higher order perturbation expansion for molecular interaction
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	Proceedings of the 213 ECS Meeting	Kinetic Monte Carlo simulation of via filling: Role of chlorides ions
Y. Kaneko, S. Nishimura, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	Proceedings of Interfinish 2008	Monte Carlo and molecular dynamics studies of the effects of additives in electrodeposition
S. Nishimura, Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	Proceedings of the 214 ECS Meeting	Molecular simulation approach to the effects of additives in electrodeposition process
T. Muranaka, J. Matsui, Y. Hiwatari	Progress of Throretical Physics Supplement, to be published	The study of the dynamical heterogeneity in the beta-relaxation time regime: the Two-dimensionsal molecular dynamic simulation with soft-sphere particles
T. Kunimatsu, A. Matsubara, K. Izumina, T. Sato, M. Kubota, T. Takagi, Yu. M. Bunkov, T. Mizusaki	J. Low Temp. Phys. **150** (2008) 435–444	Quantum fluid dynamics of rotating superfluid ^{3}He in aerogel
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	J. Low Temp. Phys. **150** (2008) 549–554	A high-sensitivity microwave-single-photon detector with rydberg atoms at low temperature
K. Kunimatsu, A. Matsubara, K. Izumina, T. Sato, M. Kubota, Yu. M. Bunkov, T. Mizusaki	Physica C **468** (2008) 605–608	Observation of vortex-creeping in superfluid ^{3}He B-like phase in aerogel by the HPD

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
M. Shibata, T. Arai, A. Fukuda, H. Fnahashi, 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	J. Low Temp. Phys. **151** (2008) 1043–1048	Practical design for improving the sensitivity to search for dark matter axions with Rydberg atoms
S. Sasaki, A. Nakayama, Y. Sasaki, T. Mizusaki	J. Low Temp. Phys. **151** (2008) 1113-1148	Sound velocity measurements in the low and the high field phases of the nuclear-ordered bcc solid ^{3}He in magnetic fields
M. Yamashita, K. Izumina, A. Matsubara, Y. Sasaki, O. Ishikawa, T. Takagi, M. Kubota, T. Mizusaki	Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 025302	Spin wave and vortex excitations of superfluid ^{3}He -A in parallel-plate geometry
T. Sato, T. Kunimatsu, K. Izumina, A. Matsubara, M. Kubota T. Mizusaki, Yu. M. Bunkov	Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 055301	Coherent precession of magnetization in superfluid ^{3}He A-phase
T. Sato, T. Kunimatsu, K. Izumina, A. Matsubara, M. Kubota, T. Mizusaki, Yu. M. Bunkov	to be published in J. Phys.: Conf. Ser. (2008)	Coherent precession of magnetization in superfluid ^{3}He A-phase in aerogel
水　崎　隆　雄	豊田研究報告書 **61** (2008) 99	ナノ多孔体 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
M. Song, M. Jeong, T. Ueno, B. Kang, K. Sugiyama, K. Tanaka, A. Matsubara, S. Lee, S. Mitsudo, T. Mizusaki, M. Chiba	to be published in J. Phys.: Conf. Ser. (2008)	High field ESR of P-doped Si for quantum computing application
M. Jeong, M. Song, T. Ueno, T. Mizusaki, A. Matsubara, S. Lee	to be published in J. Phys.: Conf. Ser. (2008)	Phonon echoes in Si: P at very low temperature
R. Arai, S. Uemura, M. Irie, K. Matsuda	J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 9371–9379	Reversible photoinduced change in molecular ordering of diarylethene derivatives at a solution-HOPG Interface
H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyao, M. Mizuno, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, K. Isobe	J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 17836–17845	Photochromism of an organorhodium dithionite complex in the crystalline-state: molecular motion of pentamethylcyclopentadienyl ligands coupled to atom rearrangement in a dithionite ligand

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
K. Tani, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie	J. Phys. Chem. C **112** (2008) 11150–11157	Dynamics of cyclization, cycloreversion, and multiphoton-gated reaction of a photochromic diarylethene derivative in crystalline phase
K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, M. Ikeda, N. Tanifuji, M. Irie	J. Phys. Chem. C **112** (2008) 17005–17010	Conductance photoswitching of diarylethene-gold nanoparticale network induced by photochromic reaction
M. Irie	Bull. Chem. Soc. Jpn. **81** (2008) 917–926	Photochromism and molecular mechanical devices
T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda	Adv. Mater. **20** (2008) 2137-2141	Temperature-light dual control of clouding behavior of an oligo(ethyleneglycol)-diarylethene hybrid system
M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie	Chem. Commun. (2008) 335–337	Absolute asymmetric photocyclization in chiral diarylethene co-crystals with octafluoronaphthalene
M. Ohsumi, M. Hazama, T. Fukaminato, M. Irie	Chem. Commun. (2008) 3281–3283	Photocyclization reaction of diarylmaleimide derivative in polar solvents
T. Fukaminato, M. Tanaka, L. Kuroki, M. Irie	Chem. Commun. (2008) 3924–3926	Invisible photochromism of diarylethene derivatives
K. Saita, S. Kobatake, T. Fukaminato, S. Nanbu, M. Irie, H. Sekiya	Chem. Phys. Lett. **454** (2008) 42–48	Raman spectroscopic study on isomers of photochromic 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in crystal and stability of the closed-ring forms in the open-ring forms
S. Nakamura, S. Yokojima, K. Uchida, T. Tsujioka, A. Goldberg, A. Murakami, K. Shinoda, M. Mikami, T. Kobayashi, S. Kobatake, K. Matsuda, M. Irie	J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **200** (2008) 10–18	Theoretical investigation on photochromic diarylethene: A short review
T. Yamaguchi, S. Takami, M. Irie	J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **193** (2008) 146–152	Photochromic properties of 1,2-bis(6-substitute-2-methyl-1-benzofuran-3-yl)ethene derivatives
K. Yumoto, M. Irie, K. Matsuda	Org. Lett. **10** (2008) 2051–2054	Control of the photoreactivity of diarylethene derivatives by quaternarization of the pyridylethynyl group
T. Sakano, H. Yamaguchi, N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda	Chem. Lett. (2008) 634–635	Percolation-type photoswitching behavior in conductance of diarylethene-silver nanoparticle network
K. Shibata, L. Kuroki, T. Fukaminato, M. Irie	Chem. Lett. (2008) 832–833	Fluorescence switching of a diarylethene derivative having oxazole rings
T. Saito, Y. Kitagawa, M. Shoji, Y. Nakanishi, M. Ito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. **456** (2008) 76–79	Theoretical studies on the structure and effective exchange integral (J_{ab}) of an active site in oxyhemocyanin (oxyHc) by using approximately spin-projected geometry optimization (AP-opt) method

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2888-2895	BS DFT and BS HDFT studies of Cr-Cr sextuple bond from the viewpoint of electron correlation effects
M. Okumura, M. Kinoshita, H. Yabushita, Y. Kitagwa, T. Kawakami, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2888-2895	DFT study for the heterojunction effect in the precious metal clusters
S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Ukai, K. Nakata, K. Kusakabe, Y. Yonezawa, H. Nakamura, T. Takada, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2966–2977	Resonating broken symmetry CI approach for ion-radical systems: comparison with UHF, hybrid-DFT and CASSCF-DFT
H. Isobe, S. Nishihara, M. Shoji, S. Yamanaka, J. Shimada, M. Hagiwara, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2991-3009	Extended Hartree-Fock theory of chemical reactions. VIII. Hydroxylation reactions of chemial reactions by P450
M. Shoji, H. Isobe, T. Saito, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura. K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2950–2965	Theory of chemical bonds in metalloenzymes XI. Full geometry optimization and vibration analysis of porphyrin iron-oxo species
Y. Kitagawa, M. Shoji, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2881–2887	Theoretical studies on effects of hydrogen bonds attaching to cysteine ligands on 4 Fe-4 S clusters
Y. Takano, H. Isobe, K.Yamaguchi	Bull. Chem. Soc. Jpn. **81** (2008) 81–102	Theoretical studies on electronic structures and chemical indices of the active site of oxygenated and deoxygenated hemerythrin
M. Shoji, Y. Kitagawa, T.Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Phys. Chem. A. **112** (2008) 4020–4028	Theoretical investigation of the magnetic interactions of Ni_9 complexes
H. Isobe, S. Yamanaka, S. Kuramitsu, K. Yamaguchi	J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 132–149	Regulation mechanism of spin-orbit coupling in charge-transfer-induced luminescence of imidazopyrazinone derivatives
K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Hagihara, D. Yamaki, M. Nishihara, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 3016–3041	N-bands Hubbard models IV. Copmparisons of electron- or hole-doped quaternary oxypictides LaOMPn superconductors with cuprates

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
M. Shoji, H. Isobe, T. Saito, H. Yabushita, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, M. Hagiwara, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 631–650	Theory of chemical bonds in metalloenzymes. VII. Hybrid-density functional theory studies on the electronic structures of P450
T. Nishino, Y. Umezawa	Anal. Chem. **80** (2008) 6968–6973	Single-molecule chiral recognition on a surface by chiral molecular tips
H. Suzuki, M. Sato, Y. Umezawa	ACS Chem. Biol. **3** (2008) 471–479	Accurate targeting of activated macrophages based on synergistic activation by scavenger receptor and matrix metalloproteinase of uptake of functional molecules
S. B. Kim, Y. Umezawa, A. Kanno, H. Tao	ACS Chem. Biol. **3** (2008) 359–372	A single-molecule-format multicolor probe for monitoring multiple activities of a bioactive small molecule
T. Nakajima, N. Akaza, M. Sato, Y. Umezawa	ACS Chem. Biol. **3** (2008) 352–358	Cell-Based fluorescent indicator to visualize brain-derived neurotrophic factor secreted from living neurons
E. Lindner, Y. Umezawa	Pure Appl. Chem. **80**, (2008) 85–104	Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro-and microfabricated ion-selective Electrodes
A. Kaihara, T. Furukawa, Y. Umezawa	Chem. Asian J. **3** (2008) 38–45	Genetically encoded bioluminescent indicator for ERK2 dimer in Living MCF-7 cells
Y. Umezawa	Analytical and Bioanalytical Chemistry **391** (2008) 1591–1598	Detecting mitochondrial RNA and other cellular events in living cells
Y. Umezawa	Annual Review of Analytical Chemistry **1** (2008) 397–421	Optical probes for molecular processes in live cells
若　林　　肇	豊田研究報告 **61** (2008) 31–43	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
T. Ono, Y. Yoshida, Y. G. Jiang, M. Esashi	Applied Physics Express **1** (2008) 123001-1-123001-3	Noise-enhanced sensing of light and magnetic force based on a nonlinear silicon microresonator
Y. G. Jiang, T. Ono, M. Esashi	Measurement Science and Technology **19** (2008) 084011-1〜084011 〜5	Fabrication of piezoresistive nanocantilevers for ultrasensitive force detection
Y. Shindo, F. Narita, J. Nakagawa	Journal of Intelligent Material Systems and Structures **20** [1] (2009) 119-126	Dynamic electromechanical response and self-sensing of functionally graded piezoelectric cantilever transducers
大 武 美 保 子	人工知能学会誌 **24** [2] (2009)	認知症予防回復支援サービスの開発と忘却の科学
大 武 美 保 子	第 6 回知識創造支援システムシンポジウム講演論文集 (2009)	認知症予防回復を支援する共想法の開発と健康長寿知識の生成と共有

論 文 リ ス ト（平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
大武美保子, 中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一	第 18 回インテリジェント・システム・シンポジウム講演論文集 (2008) 525–526	共想法における記憶課題による会話のテーマの評価
中居雅明, 淺間　一, 大武美保子	第 18 回インテリジェント・システム・シンポジウム講演論文集 (2008) 519–520	運動の特徴を提示可能なトレーニングシステムの開発
M. Otake	The 21st International CODATA Conference Abstracts (2008) 96–97	Science for society is to be done within the society
大武美保子, 中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一	第 23 回生体・生理工学シンポジウム論文集 (2008) 93–94	行為の自他帰属特性と時間遅れ検出特性の実験的検討
松山啓士, 淺間　一, 大武美保子	第 23 回生体・生理工学シンポジウム論文集 (2008) 83–84	脳血流測定によるメンタルタスクの識別とブレインマシンインタフェースへの応用
大 武 美 保 子	ゲルワークショップイン大阪講演要旨集 (2008) 15–18	機能性高分子ゲルのモデリングとシミュレーション
大 武 美 保 子	人工知能学会全国大会論文集 (2008) 2E5-4	民産官学連携研究拠点ほのぼの研究所の開設と共想法における記憶課題の解析—認知症予防回復支援サービスの開発と忘却の科学
長谷川多度, 谷川　弘, 中村一廣, 鵜目勲勇, 蓼沼芳保, 佐藤由紀子, 鵜目美智子, 坂西美知子, 井上　陽, 大武美保子	人工知能学会全国大会論文集 (2008) 5I5-1	認知症予防支援サービス「ふれあい共想法」における市民参加型実施手法の開発
中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一, 大武美保子	人工知能学会全国大会論文集 (2008) 5I5–1	加齢が視線の認知に与える影響, 2008 年度人工知能学会全国大会論文集 (2008) 5I5-9
大武美保子, 高木利久, 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講演論文集 (2008) 2P2-I19	オープンブレインシミュレータの開発
M. Otake, T. Takagi, H. Asama	Proceedings of the 2008 IEEE International Conference on Robotics and Automation (2008) 1089–1093	Open brain simulator estimating internal state of human through external observation towards human biomechatronics
竹　内　昌　治	電気学会 C 部門誌 **129** (2009) 208–212	マイクロ流体デバイスを用いたナノバイオ研究
K. Yamamoto, S. Kokubo, H. Yamashita, K. Nishinari	Lecture Notes in Computer Science, LNCS **5191** (2008) 447–454	Simulation of fire evacuation by real-coded cellular automata (RCA)
小久保聡, 山本和弘, 山下博史	日本機械学会論文集 (B 編) **74** [748] (2008) 2724–2730	セルオートマトンによる火災時の避難行動のシミュレーション
山本和弘, 小久保聡, 山下博史	第 14 回交通流のシミュレーションシンポジウム論文集 (2008) 9–12	実数型セルオートマトン法による火災時の避難シミュレーション

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
K. Eguchi, M. Yoda, T. P. Terada, M. Sasai	Biophysical Journal **95** (2008) 1773–1784	Mechanism of robust circadian oscillation of kaiC phosphorylation in vitro
T. Ikeda, K. Sakakibara, T. Matsui, N. Kikuma, H. Hirayama	IEEE Trans. on Antennas Propagation **56** [12] (2008) 3611–3618	Beam-scanning performance of leaky-wave slot-array antenna on variable stub-loaded left-handed waveguide
K. Matsugatani, K. Sakakibara, N. Kikuma, H. Hirayama	IEICE Trans. on Electronics, **E91-C** [11] (2008) 1778–1785	Broadband planar antenna combining monopole element with electromagnetic bandgap
今井啓太, 榊原久二男, 菊間信良, 平山　裕	電子情報通信学会論文誌 **BJ91-B** [9] (2008) 1057–1065	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
K. Sakakibara, Y. Hayashi, N. Kikuma, H. Hirayama	Radio Science **43**, RS4 S25, doi:10.1029/2007 RS003801, 2008	Two dimensional array design techniques of millimeter-wave microstrip comb-line anntenna array
L. Son, S. Hara, K. Yamada, H. Matsuhisa	J. Vibration and Control 掲載決定	Experiment of shock vibration control using active momentum exchange impact damper
Y.H. Na, T. Shibuya, S. Ujiie, T. Nagaya, H. Orihara	Phys. Rev. E **77** (2008) 41405-1-4	Stripe formation in an immiscible polymer blend under electric and shear-flow fields
T. Nagaya, S. Nara, S. Residori	Mol. Cryst. Liq. Cryst. (2009) to be published.	Dynamics of the petal-like pattern in a liquid crystal light valve with rotational optical feedback
長 谷 川　　功	新潟医学会雑誌 in press (2009)	記憶を貯める脳, 活かす脳
長谷川功, 飯島淳彦, 戸田春男	新潟県医師会報 **696** (2008) 1–5	認知記憶の脳内表現とその活性化
A. Iijima, K. Ukai, T. Kiryu, H. Toda, I. Hasegawa, T. Bando	Neuroscience Research, **53**, Suppl. (2008)	Cerebral blood flow and autonomic responses during visually induced motion sickness
H. Toda, A. Iijima, M. Takagi, T. Bando, I. Hasegawa	J. Physiol. Sci. **58**, Suppl. S196 (2008)	見えない視標に対するヒトの予期輻輳 Anticipatory saccadic convergence to an unseen target in human
武内彬正, 小川　肇, 森口裕之, 李　鍾国, 野城真理, 小谷　潔, 神保泰彦	電気学会論文誌 C **128** [7] (2008) 1064–1069	分子拡散培養法を用いた培養心筋細胞の成長過程における自律拍動リズムの時間変化
琵　琶　哲　志	低温工学 **43** [12] (2008) 517–526	熱音響工学初心者のための計測入門
琵　琶　哲　志	低温工学 **43** [12] (2008) 536–542	ダブルループ型熱音響スターリングクーラー I. 仕事流測定
琵　琶　哲　志	低温工学 **43** [12] (2008) 543–547	ダブルループ型熱音響スターリングクーラー II. 音響流流速測定
T. Biwa, Y. Tashiro, H. Nomura, Y. Ueda, T. Yazaki	J. Acoust. Soci. Am. **124** (2008) 1584–1590	Experimental verification of a two-sensor acoustic intensity measurement in lossy ducts

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
S. Takahashi, S. Okada, H. Nishioka, S. Usuki, K. Takamasu	Meas. Sci. Technol. **19** [8] (2008) 084006	Theoretical and numerical analysis of lateral resolution improvement characteristics for fluorescence microscopy using standing evanescent light with image retrieval
臼杵　深, 西岡宏晃, 高橋　哲, 高増　潔	精密工学会誌 **74** [5] (2008) 498–503	変調照明シフトによる超精密加工表面の超解像光学式欠陥計測に関する研究 (第 2 報) ―定在波照明シフト実験による解像原理の実験的検証―
樋　野　　励	日本機械学会論文集 (C 編) **74** (2008) 1669–1675	バッファを考慮に入れたジョブショップスケジューリング 第 3 報 混合整数計画による最適化
樋野　励, 上川大輔, 森川正憲, 鈴木教和, 社本英二	精密工学会誌 **74** (2008) 1119–1124	リエントラントフローショップスケジューリング問題に関する研究 (第 1 報) 数理計画法による最適化
樋野　励, 上川大輔, 森川正憲, 鈴木教和, 社本英二	精密工学会誌 **74** (2008) 1225–1230	リエントラントフローショップスケジューリング問題に関する研究(第 2 報)発見的なスケジューリング手法の提案
K. Asano, K. Koyama, K. Takenaka	Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 161909 (3 pages)	Magnetostriction in Mn_3CuN
S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa, S. Shamoto	Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 205901 (4 pages)	Local lattice distortion in the giant negative thermal expansion material $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$
竹　中　康　司	Material Stage **8** [3] (2008) 1–3	マンガン窒化物を用いた単一物質ゼロ膨張材料の開発
竹中康司, 浅野和子	まてりあ **48** (2009) 印刷中	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3CuN の磁歪
伊　藤　孝　行	コンピュータソフトウェア (日本ソフトウェア科学会論文誌) (2008)	計算論的メカニズムデザイン
藤田克英, 伊藤孝行, 服部宏充	コンピュータソフトウェア (日本ソフトウェア科学会論文誌) (2008)	複数論点交渉問題におけるエージェントの効用空間の公開範囲に基づく交渉手段の実現
福田直樹, 伊藤孝行	コンピュータソフトウェア (日本ソフトウェア科学会論文誌) (2008)	短時間再割り当てを考慮した組み合わせオークション勝者決定の高速近似手法
K. Fujita, T. Ito	International Transactions on Systems Science and Applications	An analysis of computational complexity of the threshold adjusting mechanism in multi-issue negotiations
K. Fujita, T. Ito, M. Klein	Proceedings of the Working Conference on Human Factors and Computational Models for Negotiation (HuCom 2008), Delft, Netherland, (2008)	Finding nash bargaining solutions for multi-issue negotiations: A preliminary result
N. Fukuta, T. Ito	Proc. of the 1st International Conference on Agents and Artificial Intelligence (ICAART 2009) (2009)	Approximated winner determination for a series of combinatorial auctions

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
N. Fukuta, T. Ito	Proc. of IEEE/WIC/ACM IAT International Workshop on Electronic Commerce, Business, and Services (ECBS 2008) (2008)	Winner price monotonocity for approximated combinatorial auctions
M. Kobayashi, T. Ito	Proc. of IEEE/WIC/ACM IAT International Workshop on Electronic Commerce, Business, and Services (ECBS 2008) (2008)	An approach to ranking participants based on relationship Network in E-commerce
N. Fukuta, T. Ito	Proceedings of the 1st Pacific RIm International Conference on Multi-Agents (PRIMA 2008) (2008)	Performance analysis about parallel greedy approximation on combinatorial auctions
K. Fujita, T. Ito, M. Klein	Proceedings of the 1st Pacific Rim International Conference on Multi-Agents (PRIMA 2008) (2008)	Preliminary result on secure protocols for multiple issue negotiation problems
T. Hayakawa, M. Hayakawa, M. Nogami	J. Alloys and Comp. **451** (2008) 77−−80	Estimation of the fs laser spot temperature inside TeO_2 - ZnO - Nb_2O_5 glass by using up-conversion green fluorescence of Er^{3+} ions
T. Hayakawa, M. Hayakawa, M. Nogami	J. Ceram. Soc. Japan **116** (2008) 1092–1095	Excitation-emission properties of Er^{3+} ions doped in nonlinear optical TeO_2 -ZnO- Nb_2O_5 glass by 800 nm femtosecond laser excitation
M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Masson, T. Merie-Mejean, C. Lasbrugnas, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Hayakawa	Mater. Res. Bull. **44** (2008) 248–253	Formation domain, characterization of new glass within the Tl_2O - TiO_2 - TeO_2 system
S. Matsubara, T. Hayakawa, K. Tsuchiya, Y. Yang, M. Nogami, S. Okamoto, N. Koshikawa	J. Phys. Chem. C **112** (2008) 13917–13921	Fabrication of twin-linked gold nanoparticles and their linear/nonlinear optical properties
K. Tsuchiya, S. Nagayasu, S. Okamoto, T. Hayakawa, T. Hihara, K. Yamamoto, I. Takumi, S. Hara, H. Hasegawa, S. Akasaka, N. Kosikawa	Opt. Exp. **16** (2008) 5362-5371	Nonlinear optical properties of gold nanoparticles selectively introduced into the periodic microdomains of block copolymers
K. Yada, H. Kontani	Physical Review B **77** (2008) 184521	*s*-wave superconductivity due to Suhl-Kondo mechanism in $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$: Effect of Coulomb interaction and trigonal distortion

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
K. Yada, Y. Shimokaji, S. Onari, Y. Tanaka, K. Miyake	Journal of Physics and Chemistry of Solids **69** (2008) 3321–3323	Odd-frequency superconductivity in the 2D extended Hubbard model
大矢哲也, 山下和彦, 小山裕徳, 川澄正史	生体医工学 **46** [2] (2008) 254–260	眼電図を用いた随意性瞬目によるスイッチ操作の研究

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
K. Yoshihara	The 28th Physical Chemistry Colloquium: Laser Chemistry and Nano Materials (invited)	A novel method for creating water-aerosol/droplet from ambient air: Deep UV irradiation	2008–9
K. Yoshihara	Asia Academic Seminar on Photocatalysis and Photochemistry (invited)	UV light induced water-aerosol/droplet formation from ambient air: photochemical seeding	2009–3
吉 原 經 太 郎	北海道大学電子科学研究所講演会 (招待講演)	紫外光照射による通常空気からの水滴生成	2008–4
吉 原 經 太 郎	北海道大学低温研究所，藤吉研究室セミナー	紫外光による水エアロゾル/水滴生成機構	2008–4
吉 原 經 太 郎	気象研究所，講演とセミナー (招待講演)	紫外光照射による通常空気からの水エアロゾル/水滴生成―新規な核生成	2008–10
K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, Y. Kajii, Y. Sakamoto, H. Kawasaki	Science of H_2O, Low Temperature Science Institute, Hokkaido Univ.	A novel method of creating water-aerosol/-droplet from ambient air: UV-light irradiation	2008–9
K. Yoshihara, Y. Takatori, K. Miyazaki, Y. Kajii, Y. Sakamoto, H. Kawasaki	The 5th Asian Photochemistry Conference	A novel method of water-aerosol/-droplet formation from ambient air by deep UV-light irradiation	2008–11
吉原經太郎，高鳥芳樹，宮崎洸治，梶井克純，坂本陽介，川崎昌博	日本気象学会秋季年会	紫外光照射による通常空気からの水エアロゾル/水滴生成	2008–11
吉 原 經 太 郎	科学技術振興機構，さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」領域会議 (招待講演)	トロイメライ	2009–1
吉 原 經 太 郎	科学研究費特定領域研究「光―分子強結合反応場の創成」第 4 回公開シンポジウム (招待講演)	知られざる光の役割: 紫外線作用による空気からの水滴生成	2009–1
K. Yoshihara	Chemical Society of Melbourne Invited Lecture, University of Melbourne	Water-aerosol/droplet formation from ambient air by the action of deep UV light	2009–3
水谷宇一郎，則竹達夫，竹内恒博	日本物理学会第 64 回年次大会，立教学院池袋キャンパス	Hume-Rothery 電子濃度則の普遍性とその限界に関するミクロな検証 ―固溶範囲を持つガンマ相における Hume-Rothery 電子濃度則の破綻―	2009–3
K. Cho	ILLMC (International Laser, Light-wave and Microwave conf.), Yokohama	Rigorous logic and its consequence in deriving macroscopic Maxwell equations: Watershed between micro- and macroscopic response	2008–4
K. Cho	EXCON (Int. Conf. Excitonic Processes in Condensed Matter), Kyoto	General form of Maxwell equations for metamaterials study	2008–6

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
K. Cho	ICL (Int. Conf. Luminescence and Optical Spectroscopy of condensed matter), Lyon	New application of microscopic nonlocal response theory: Single susceptibility scheme of macroscopic Maxwell equations	2008–7
張　紀久夫	上智大学物理学科セミナー	物質の光学応答理論: ミクロからマクロへ	2008–4
K. Cho	Pavia 大学, 理論セミナー	Optical response theory: from microscopic to macroscopic	2008–11
K. Cho	Roma, CNR 複雑系研究所, セミナー	General form of Maxwell equations for metamaterials study	2008–11
T. Kitagawa, S. F. El-Mashtoly, T. Shimizu	IVth Conference on Asian Biological Inorgaic Chemistry	Structural chemistry of sensing mechanism of O_2-sensor protein, Ec DOS, revealed with resonance raman spectroscopy	2008–11
北　川　禎　三	兵庫県立大学 GCOE 研究集会. ヘモグロビン —この未知なるもの—	ヘモグロビン 4 次構造変化の実態とグロビンのダイナミクス	2008–11
北川禎三, S. El-Mashtoly, 清水　透	第 2 回分子科学討論会	酸素分子センサー蛋白, EcDOS, のセンシング機構の構造化学: 共鳴ラマン分光法による研究	2008–9
北　川　禎　三	理研フェローセミナー	振動分光法で探るタンパク質高次構造と機能の相関: ヘモグロビンを材料として	2008–9
松井正顯, 浅野秀文, 石橋善弘	日本磁気学会	モルフォトロピック相境界における磁性材料の超磁歪とソフト磁性	2008–9
福島宏樹, 速水宏晃, 竹田陽一, 浅野秀文, 松井正顯	日本磁気学会	$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 系の MPB 近傍の超磁歪特性とソフト磁性	2008–9
松井正顯, 浅野秀文, 速水宏晃, 福島宏樹, 石橋善弘	日本金属学会	モルフォトロピック相境界と超磁歪	2008–9
速水宏晃, 福島宏樹, 竹田陽一, 浅野秀文, 松井正顯	日本金属学会	擬三元系合金 (Tb-Dy-Ho) Fe_2 におけるモルフォトロピック相境界と超磁歪	2008–9
加藤史也, 岡　武宏, J. Zhong, 竹田陽一, 浅野秀文, 松井正顯	応用物理学会	Si 基板上に粒径制御した多結晶 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜の低磁場磁気抵抗効果	2008–9
岩田末廣, 福田克哲, 灰野岳晴	第 11 回理論化学討論会	Guest-Host 相互作用の重水素効果	2008–5
S. Iwata	Theoretical Seminar at Pacific Northeast National Laboratory	Efficient ab initio computational procedures for molecular interaction based on the locally projected molecular orbitals	2008–6
岩　田　末　廣	名古屋大学工学部応用化学研究科　セミナー	いのちを司る分子たちの相互作用	2008–7
S. Iwata	WATOC 2008	Perturbation expansion based on absolutely local excited molecular orbitals	2008–9
岩　田　末　廣	第 2 回分子科学討論会	局所射影励起軌道に基づく摂動計算と電荷移動項	2008–9
S. Iwata, K. Fukuda, T. Haino	Fifth Nano—Bio-Info Symposium	Deuteration effects on the gibbs free energy changes in guest encapsulation reactions	2008–12
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	213 ECS Meeting	Kinetic Monte Carlo simulation of via filling: Role of chloride Ions	2008–5

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
Y. Kaneko, S. Nishimura, Y. Hiwatari, K.Ohara, F. Asa	Interfinish 2008	Monte Carlo and molecular dynamics studies of the effects of additives in electrodeposition	2008–6
Y. Hiwatari	International Symposium on Multi-Scale Simulations of Biological and Soft Materials	The Monte Carlo and molecular dynamics hybrid simulations for inhomogenous nanometer-scale electrodeposition growth processes	2008–6
Y. Hiwatari	US-Japan Bilateral Workshop: Large-scale Molecular Dynamics Simulation and Related Topics	A Monte Carlo and molecular dynamics hybrid simulation for electrodeposition processes	2008–9
S. Nishimura, Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	214 ECS Meeting	Molecular simulation approach to the effects of additives in electrodeposition process	2008–10
樋　渡　保　秋	第 22 回分子シミュレーション討論会	新しい分子シミュレーション法とその可能性	2008–11
村中　正, 松井　淳, 樋渡保秋	第 22 回分子シミュレーション討論会	2 次元 2 成分ガラスにおける協同運動領域のクラスター解析	2008–11
T. Muranaka, J. Matsui, Y. Hiwatari	International Conference Unifying Concepts in Glass Physics IV (UCGP2008)	Vector-like dynamical heterogeneities in simple fragile glasses	2008–11
樋　渡　保　秋	第 2 回分子シミュレーションスクール	分子シミュレーション入門	2008–12
村中　正, 松井　淳, 樋渡保秋	物理学会第 64 回年次大会	2 次元モデルガラスにおける協同運動領域	2009–3
金子　豊, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫	電気化学会第 76 回大会	Solid-by-Solid モデルによるビアホール充填のシミュレーション	2009–3
杉山和裕, 千葉明朗, 菊池彦光, 光藤誠太郎, 藤井　裕, 松原　明, 水崎隆雄, 福田耕治, M. Song, M. Jeong, S. Lee	日本物理学会第 63 回年次大会	P-doped Si の高周波 ESR III	2008–3
上野智弘, 松原　明, 水崎隆雄	特定研究「スパークリーン物質で実現する新しい量子凝縮相の物理」研究成果報告会	Development of MRI microscope and visualization of vortex lattice in ^{3}He -A phase	2008–12
松原　明, 上野智弘, 水崎隆雄	特定研究「スパークリーン物質で実現する新しい量子凝縮相の物理」研究成果報告会	Coherent precesion of magnetization in the superfluid ^{3}He -A Phase	2008–12
T. Mizusaki	International Workshop on Quantum Critical Phenomena and Novel Phases in Super Clean Materials	NMR and ESR studies pn spin dynamics on P-doped Si for applicayopn to quantum computing	2009–1

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
T. Mizusaki	Seminar at Department of Physics and Astronomy, Northwestern University and Seminar at Department of Physics, Florida University	Orientation effects of global anisotropy and coherent quantum precession of magnetization in A-like phase of superfluid ^{3}He in aerogel	2008–4
T. Mizusaki	Symposium on Quantum Phenomena and Devices at Low Temperatures	Sound properties of nuclear-spin ordered bcc solid ^{3}He	2008–3
A. Matsubara, T. Sato, K. Kunimatsu, K. Isozumi, M. Kubota, T. Mizusaki, Yu. M. Bunkov	25th CInternational Conference on Low Temperature Physics	Coherent precession of magnetization of superfluid ^{3}He A-Phase in aerogel	2008–8
M. Irie	Organic Chemistry for Functional Materials	Photochromism of diarylethene single crystals	2008–4
M. Irie	IUPAC Symposium on Photochemistry	Photochromic diarylethene molecules and crystals	2008–7
M. Irie	IUCr 2008	Photochromism of diarylethene single crystals—Reversible color and shape changes on photoirradiation	2008–8
M. Irie	Theodor-Förster—Preis Lectures 2008	Photochromism of diarylethenes	2008–10
K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka	15 th International Symposium on Bio luminescence and Chemi luminescence	Theoretical studies of charge—Transfer luminescence in molecular and biomolecular systems	2008–5
K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka	2nd Annual Meeting between Concepts in Chemistry and Quantum Chemistry	Instability in Chemical Bonds -from broken-symmetry (BS) single-reference (SR) to symmetry-adapted (SA) multi-reference (MR) approaches to strongly correlated electron systems	2008–8
K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka	International Conference Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE) 2008	Instability in Chemical Bonds -from broken-symmetry (BS) single-reference (SR) to symmetry-adapted (SA) multi-reference (MR) approaches to strongly correlated electron systems	2008–9
若　林　　肇	日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム	屈折率分布ガラス作製におけるイオン交換過程の解析	2008–9
若林　肇, 本間隆彦, 山下　勝	第 49 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会	銀・アルカリリン酸塩ガラスにおけるイオン移動: 電気伝導と拡散	2008–11
Y. G. Jiang, T. Ono, Z. L. An, M. Esashi	The 4th Asia Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies	Piezoresistive nanocantilevers with an ultra-shallow boron doped layer using spin-on diffusion method for MRFM application	2008–6

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
Z. An, T. Ono, M. Esashi	The 4 th Asia Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies	Piezoresistive silicon microresonator with carbon nanotubes for mass detection	2008-6
T. Ono	International Conference on Nano Science and Nano Technology	Micro-nano mechanical resonant sensors for versatile sensor applications	2008-11
成田史生, 進藤裕英	日本機械学会 2008 年度年次大会	傾斜機能圧電カンチレバートランスデューサの動的電気力学応答と自己センシング	2008-8
F. Narita, J. Nakagawa, Y. Shindo	XXII International Congress of Theoretical and Applied Mechanics	Nonlinear dynamic response and self-sensing of functionally graded piezoelectric transducers	2008-8
成田史生, 進藤裕英, 平間　充	日本機械学会 M & M 2008 材料力学カンファレンス	部分電極を有する多層圧電薄膜アクチュエータの応答特性に及ぼす電場・分極の影響	2008-9
F. Narita, Y. Shindo, K. Mori	SPIE 16th Annual International Symposium on Smart Structures/NDE	Effect of magnetic field on the bending response of magnetostrictive/piezoelectric laminated actuators	2009-3
大 武 美 保 子	認知症と記憶障害の方への工学的支援セミナー 最新技術によるケアの可能性を探る	画像提示による会話支援システムの開発と記憶課題による評価	2009-3
大武美保子, 加藤元一郎, 淺間　一	第 6 回知識創造支援システムシンポジウム	認知症予防回復を支援する共想法の開発と健康長寿知識の生成と共有	2009-2
大 武 美 保 子	長崎神経内科リハビリテーション医学研究会	認知症予防回復支援のサービス工学からのアプローチ —共想法の考案と実践, ほのぼの研究所の設立—	2009-2
大 武 美 保 子	組織における知識創造支援に関する理論と技術の構築ワークショップ	ほのぼの研究所における共想法支援システムを用いた健康長寿知識の創造支援	2009-1
大 武 美 保 子	名古屋大学大学院工学研究科マイクロナノシステム工学専攻セミナー	神経系, 認知系のシミュレーションと高齢社会のサービス基盤技術への展開	2008-12
大武美保子, 中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一	第 18 回インテリジェント・システム・シンポジウム	共想法における記憶課題による会話のテーマの評価	2008-10
中居雅明, 淺間　一, 大武美保子	第 18 回インテリジェント・システム・シンポジウム	運動の特徴を提示可能なトレーニングシステムの開発	2008-10
大 武 美 保 子	さわやかちば県民プラザ 柏の葉アカデミア講座	認知症の予防	2008-10
M. Otake	The 21st International CODATA Conference	Science for society is to be done within the society	2008-10
大武美保子, 中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一	第 23 回生体・生理工学シンポジウム	行為の自他帰属特性と時間遅れ検出特性の実験的検討	2008-9
松山啓士, 淺間　一, 大武美保子	第 23 回生体・生理工学シンポジウム	脳血流測定によるメンタルタスクの識別とブレインマシンインタフェースへの応用	2008-9

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
大 武 美 保 子	高分子学会ゲルワークショップイン大阪	機能性高分子ゲルのモデリングとシミュレーション	2008-9
大 武 美 保 子	ヒューマンインタフェースシンポジウム 2008	共想法―自在なテーマに沿って題材を持ち寄り交互に会話するコミュニケーション支援手法	2008-9
M. Otake	The 18th Conference of CODATA-DSAO Task Group Conference	Vita Nova in Japan village-data for e-health and well-being	2008-8
大 武 美 保 子	2008 年度人工知能学会全国大会	民産官学連携研究拠点ほのぼの研究所の開設と共想法における記憶課題の解析―認知症予防回復支援サービスの開発と忘却の科学	2008-6
長谷川多度, 谷川　弘, 中村一廣, 鵜目勲勇, 蓼沼芳保, 佐藤由紀子, 鵜目美智子, 坂西美知子, 井上　陽, 大武美保子	2008 年度人工知能学会全国大会	認知症予防支援サービス「ふれあい共想法」における市民参加型実施手法の開発	2008-6
中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一, 大武美保子	2008 年度人工知能学会全国大会	加齢が視線の認知に与える影響	2008-6
大武美保子, 高木利久, 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 2008	オープンブレインシミュレータの開発	2008-6
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 2008	ロボメカと私, 20 周年記念フォーラムパネルディスカッション　ロボメカの未来について	2008-6
大武美保子, ほのぼの研究所	市民活動フェスタ 2008	ふれあい共想法に参加しませんか	2008-5
大武美保子, ほのぼの研究所	健康フェア, 大学コンソーシアム柏健康づくり分科会	ほのぼの会話で認知症予防	2008-4
竹　内　昌　治	18th CHEMINAS, Kyoto	バイオ融合型マイクロプロセス	2008-12
竹　内　昌　治	新化学発展協会	MEMS 技術を利用した異分野融合研究	2008-11
竹　内　昌　治	シンポジウム, CDB 神戸	マイクロ流体デバイスを利用した先端計測,「細胞・発生研究への数理科学的アプローチ」	2008-9
竹　内　昌　治	第 12 回大阪大学医療組織工学フォーラム	MEMS/マイクロ流体デバイスが拓く異分野融合研究	2008
S. Takeuchi	CIMTEC 2008	Dynamic fluidic microarray for biological cell analysis	2008
K. Yamamoto, S. Kokubo, H. Yamashita, K. Nishinari	8th Int. Conf. on Cellular Automata for Research and Industry (ACRI)	Simulation of fire evacuation by real-Coded cellular automata (RCA)	2007-9
山本和弘, 小久保聡, 山下博史	第 6 回日本流体力学会中部支部講演会	CA 法による群集流れのモデル化と避難行動の評価	2007-11
山本和弘, 小久保聡, 山下博史	第 14 回交通流のシミュレーションシンポジウム	実数型セルオートマトン法による火災時の避難シミュレーション	2007-11
永井徹郎, 寺田智樹, 笹井理生	第 15 回日本時間生物学会学術大会	2 つのリン酸化部位を区別したモデルによる KaiC の概日振動シミュレーション	2008-11
山下貴弘, 横田昌吾, 寺田智樹	日本生物物理学会第 46 回年会	アデニル酸キナーゼのリガンド結合を伴うアロステリック転移のカメレオン Go モデルによる研究	2008-12

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
横田昌吾, 山下貴弘, 寺田智樹	日本生物物理学会 第 46 回年会	局所的アンフォールディングが, アデニル酸キナーゼのアロステリック転移に与える影響	2008–12
永井徹郎, 寺田智樹, 笹井理生	日本生物物理学会 第 46 回年会	2 つのリン酸化サイトを区別したモデルによる KaiC の概日リズムのシミュレーション	2008–12
坂口正道, 横田雅人, 八島亮太, 荒田純平, 藤本英雄	日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会 2008	受動的力覚提示法の検討	2008–6
坂口正道, 岡本尚也, 荒田純平, 藤本英雄	第 13 回日本バーチャルリアリティ学会大会	滑らない滑り感覚ディスプレイの開発に関する研究	2008–9
古村正偉, 坂口正道, 荒田純平, 藤本英雄	第 9 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	温度変化と映像提示を用いた接触感覚の提示に関する研究	2008–12
岡本尚也, 坂口正道, 荒田純平, 藤本英雄	第 9 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	回転体とフィルムを用いた滑り感覚ディスプレイの開発に関する研究	2008–12
K. Sakakibara, A. Kawasaki, N. Kikuma, H. Hirayama	2008 International Symposium on Antennas and Propagation	Design of millimeter-wave slotted-waveguide planar antenna for sub-array of beam-scanning antenna	2008–10
T. Suzuki, M. Ikeda, K. Sakakibara, N. Kikuma, H. Hirayama	2008 International Symposium on Antennas and Propagation	Design of waveguide-Input millimeter-wave detector module	2008–10
M. Ikeda, T. Suzuki, K. Ohkawa, K. Sakakibara, Y. Aoki, N. Kikuma, H. Hirayama	URSI XXIX General Assembly	RF performance of layer-structured passive millimeter-wave imaging module	2008–8
Y. Hayashi, K. Sakakibara, N. Kikuma, H. Hirayama	2008 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium	Beam-tilting design of microstrip comb-line antenna array in perpendicular plane of feeding line for three-beam switching	2008–7
K. Sakakibara, M. Hirono, N. Kikuma, H. Hirayama	ICMMT 2008	Broadband and planar microstrip-to-waveguide transitions in millimeter-wave band	2008–4
須河信吾, 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	整合回路一体型素子を用いたミリ波マイクロストリップコムラインアンテナのアレー設計	2008–11
L. Son, S. Hara	日本機械学会 2008 年度年次大会	Digital control simulation of shock vibration reduction using active momentum exchange impact damper	2008–8
原　　進, L. Son	第 9 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 (SI 2008)	アクティブ運動量交換型衝撃吸収ダンパの実験的研究	2008–12
長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	科研費特定領域ソフトマター物理第一回班会議	回転光フィードバック下の液晶光バルブにおけるパターン形成 V	2008–5
長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	International Symposium on Non-Equilibium Soft Matter	Nonlinear dynamics of the petal-like structure in a liquid crystal light valve with rotational optical feedback	2008–6
長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	International Liquid Crystal Conference 2008	Dynamics of the petal-like structure in a liquid crystal light valve with rotational optical feedback	2008–6

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	日本液晶学会討論会	液晶光バルブにおける非線形パターンダイナミクス II	2008-9
浜田裕貴, 小野澤晃, 長屋智之, 奈良重俊, S. Residori	第 114 回日本物理学会九州支部例会	液晶空間光変調器におけるパターンダイナミクス II	2008-12
長屋智之, 浜田裕貴, 池永暁弘, 奈良重俊, S. Residori	科研費特定領域ソフトマター物理第 3 回領域研究会	特異値展開を用いた液晶系自己組織化パターンの揺らぎの解析	2009-1
會田航平, 羅亮皓, 折原　宏, 長屋智之, 氏家誠司	科研費特定領域ソフトマター物理第 3 回領域研究会	電場下における非相溶高分子ブレンドのレオロジー	2009-1
川嶋理人, 鈴木　肇, 長屋智之, 奈良重俊	科研費特定領域ソフトマター物理第 3 回領域研究会	非線形動的光電子素子拡散結合系におけるパターンダイナミックス	2009-1
李永涛, 鞍田修平, 鈴木　肇, 森田将伍, 川嶋理人, 鷹村優太, 鍋田敬一郎, 長屋智之, 奈良重俊	日本物理学会第 64 会年次大会	擬似スパイク神経素子 (非線形光電子能動素子) の Gap-Junction-Network Pattern Dynamics	2009-3
長屋智之, 池永暁弘, 奈良重俊, S. Residori	日本物理学会第 64 会年次大会	Karhunen-Loeve 展開による液晶自己組織化構造のゆらぎの解析	2009-3
A. Iijima, K. Ukai, S. Tsujimura, M. Torii, S. Hiramoto, I. Hasegawa, T. Bando	London, UK	Pupillary and vergence responses to the cognition of radial optic flow., pupil informatics: Pupil response mechanisms, visual performance and clinical applications	2008-9
飯島淳彦, 鵜飼一彦, 木竜　徹, 長谷川功, 板東武彦	第 23 回生体・生理工学シンポジウム講演論文集, 名古屋	映像酔いに伴う脳血流反応と心理スコアの関係	2008-9
飯島淳彦, 鵜飼一彦, 辻村誠一, 鳥居正人, 平本翔太, 長谷川功, 板東武彦	第 46 回日本神経眼科学会総会, 新潟	視覚性運動の認知に伴う瞳孔反応と輻輳眼球運動の関係	2008-10
武内彬正, 森口裕之, 小川　肇, 李　鍾国, 小谷　潔, 神保泰彦	電気学会研究会『医用・生体工学研究会』	H 型チャンバーを用いた心筋細胞と交感神経の接合に関する基礎的研究	2008-4
武内彬正, 森口裕之, 李　鍾国, 野城真理, 小谷　潔, 神保泰彦	第 47 回日本生体医工学会大会	電気刺激印加による培養心筋細胞の自律拍動リズムの変化	2008-5
武内彬正, 森口裕之, 小川　肇, 李　鍾国, 小谷　潔, 神保泰彦	電気学会 電子・情報・システム部門大会	H 型チャンバーを用いた心室筋細胞と交感神経の接合に関する研究	2008-8
天工紀彦, 佐藤真帆, 上野和之	日本航空宇宙学会北部支部 2008 年講演会	縦型飛行船に関する研究	2008-4
小松　遼, 琵琶哲志	スターリングサイクルシンポジウム	進行波音波エンジンにおける蓄熱器の性能比較	2008-11
岩瀬貴志, 琵琶哲志	スターリングサイクルシンポジウム	パルス管冷凍機における音響インピーダンスの計測	2008-11
井出裕人, 小竹元基, 鎌田　実	第 17 回 (社) 日本機械学会　交通・物流部門大会	運転時における判断負荷と情報処理能力の関連性検討	2008-12

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
臼杵　深, 岡田真一, 高橋　哲, 高増　潔	2008 年度精密工学会学術講演会秋季大会	定在エバネッセント光を用いた超解像顕微法に関する研究 (第 5 報) ―標準蛍光粒子を用いた提案解像原理の実験的検証―	2008-9
工藤良太, 臼杵　深, 高橋　哲, 高増　潔	2008 年度精密工学会学術講演会秋季大会	定在波シフトによる半導体ウエハ表面の超解像光学式欠陥検査 (第 6 報) ―2 次元超解像のための基礎的実験装置の構築―	2008-9
工藤良太, 臼杵　深, 高橋　哲, 高増　潔	2009 年度精密工学会学術講演会春季大会	定在波シフトによる半導体ウエハ表面の超解像光学式欠陥検査 (第 7 報) ―2 次元超解像装置の基本機能検証―	2009-3
臼杵　深, 工藤良太, 高橋　哲, 高増　潔	2009 年度精密工学会学術講演会春季大会	定在波シフトによる半導体ウエハ表面の超解像光学式欠陥検査 (第 8 報) ―CCD ピクセルサイズと解像力の関係―	2009-3
片岡良介, 樋野　励	精密工学会秋季大会	サイクリックジョブショップスケジューリング問題に関する研究	2008-9
樋野　励, 細井貴雄, 吉田正義	精密工学会秋季大会	スケジューリング手法に基づいた搬送システムの経路計画	2008-9
樋　野　　励	日本機械学会・生産システム部門研究発表講演会 2009	混合整数計画法を利用したジョブショップスケジューリング問題の一解法	2009-3
浅野和子, 竹中康司	日本物理学会 2008 年秋季大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気―構造相関	2008-9
稲垣哲也, 竹中康司	日本物理学会 2008 年秋季大会	微量元素置換による逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁性制御	2008-9
飯久保智, 樹神克明, 竹中康司, 高木英典, 瀧川　仁, 社本真一	日本物理学会 2008 年秋季大会	マンガン逆ペロフスカイトの結晶・磁気構造	2008-9
久留島康輔, 浅野和子, 竹中康司, 森　茂生	日本物理学会 2008 年秋季大会	高分解能 TEM 法による $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ の局所構造解析	2008-9
竹中康司, 浅野和子	日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3CuN における巨大磁歪	2008-9
竹　中　康　司	日本設計工学会特別講演と設計フォーラム「レアメタルの現状」	負熱膨張性マンガン窒化物を用いた熱膨張制御材料の開発	2008-11
竹中康司, 浅野和子, 小澤　篤	日本物理学会第 64 回年次大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の窒素欠損効果	2009-3
中村哲也, 浅野和子, 竹中康司, 児玉謙司, 木下豊彦	日本物理学会第 64 回年次大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3CuN の XMCD 解析	2009-3
森　茂生, 小山　司, 吉留和弘, 久留島康輔, 浅野和子, 竹中康司	日本物理学会第 64 回年次大会	$Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ における磁歪と磁区構造	2009-3
竹中康司, 稲垣哲也	日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 大会	微量元素置換による逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の機能制御	2009-3
竹中康司, 浅野和子, 小澤　篤, 小山佳一	日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 大会	窒素欠損マンガン逆ペロフスカイトの磁気―構造相関	2009-3
高橋侑也, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	問題空間が変化する状況での効率の良い実時間探索アルゴリズムの提案	2008-10

講 演 リ ス ト（平成 20 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
岩上将史, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	ソーシャルレンディングにおけるグループの影響を考慮したベイズ推定による貸出利率決定方法	2008-10
藤田桂英, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	分散メディエータに基づく交渉手法におけるパレート最適性の検証	2008-10
福田直樹, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	組み合わせオークションの近似勝者への価格単一性の保証	2008-10
小林真雄, 伊藤孝行	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	電子商取引ネットワークにおけるユーザ評価指標の提案 (学生奨励賞)	2008-10
安藤哲志, 高橋侑也, 見並史彬, 伊藤孝行, 小林幹人	合同エージェントワークショップ＆シンポジウム (JAWS 2008)	商品推薦システムのためのレビューを用いた商品の特徴抽出手法	2008-10
安藤哲志, 見並史彬, 高橋侑也, 伊藤孝行	平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会	目的指向商品推薦のためのレビュー文書からの商品の特徴抽出機構の試作	2008-9
岩上将史, 伊藤孝行	平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会	ソーシャルレンディングにおけるベイズ推定を用いた利率調整方法	2008-9
高橋侑也, 伊藤孝行	平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会	問題空間が動的に変化する状況での実時間探索アルゴリズムの提案	2008-9
奥原　俊, ライー ハイル アレマエフ, 藤田桂英, 小林真雄, 伊藤孝行	平成 20 年度電気関係学会東海支部連合大会	ユーザの嗜好を考慮した物々交換サイトの試作	2008-9
小林真雄, 伊藤孝行	人工知能と知識処理研究会	電子商取引における取引情報に基づくユーザ評価手法とその解析	2008-9
J. -R. Duclère, T. Hayakawa, V. Couderc, P. Thomas	International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC03)	Second Harmonic Generation induced by optical poling in new tellurium oxide-based glasses	2008-7
早川知克, 宮畑信一, 野上正行	ゾルゲル討論会	Pr^{3+} 添加 $NbO_{2.5}$ - TiO_2 薄膜の作成と蛍光特性	2008-7
早川知克, 原田和典, 野上正行	日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム	Eu^{3+} ドープ SnO_2 ナノ結晶の量子サイズ効果と Eu3＋発光特性	2008-9
T. Hayakawa, M. Kozuka, M. Nogami, J. R. Duclere, P. Thomas	International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC 03)	Raman and z-scan investigation of heavy-metal oxide doped TeO_2 - Tl_2O glasses	2008-11
早川知克, 早川雅彦, 藤原健司, 野上正行, P. Thomas	日本セラミックス協会 第 49 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会	TeO_2 - Nb_2O_5 -MO(M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) ガラスのラマンスペクトルと 3 次非線形光学 Z-scan 特性	2008-11
T. Hayakawa, Y. Sugihara, K. Watanabe, Y. Yasuoka, M. Nogami	International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), AAO-9, Nagoya, Japan	Preparation and faraday rotation properties of Euo- Al_2O_3 - SiO_2 glasses with high euo concentration	2008-12

講 演 リ ス ト（平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
X. T. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami	International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), AAP-10, Nagoya, Japan	Synthesis and luminescence properties of $LaF_3:Eu^{3+}$ nanocrystals prepared via a complex-assisted hydrothermal route	2008–12
矢田圭司, 大成誠一郎, 田仲由喜夫, 三宅和正	日本物理学会　秋季大会	非一様磁場下における奇周波数超伝導	2008–9
K. Yada, S. Onari, Y. Tanaka, K. Miyake	21st International Symposium on Superconductivity	Odd-frequency Superconductivity under the inhomogeneous magnetic field	2008–10
矢田圭司, 大成誠一郎, 田仲由喜夫, 井上順一郎	日本物理学会　第 64 回年次大会	$SrTiO_3/LaAlO_3$ ヘテロ界面における超伝導	2009–3
大矢哲也, 小山裕徳, 川澄正史	第 47 回生体医工学会大会	随意性瞬目によるコミュニケーション支援装置の検討	2008–5
大　矢　哲　也	日本生体医工学会北海道支部第 32 回生体医工学研究会	医療環境のヒューマンインターフェイス	2008–12

平成 21 年 5 月 25 日　印　刷
平成 21 年 5 月 30 日　発　行

財団法人　豊田理化学研究所

編輯兼
発行者　豊　田　章　一　郎

〒480-1192
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1

発行所　財団法人 豊田理化学研究所
電話　長久手〈0561〉63-6141（直通）

名古屋市昭和区円上町 1 番 23 号

印刷者　東　崎　元　彦

名古屋市昭和区円上町 1 番 23 号

印刷所　東崎印刷合名会社

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
K. Saitow, Y. Saitoh, K. Tominaga, K. Yoshihara	Chem. Asian J. (2008) 696–709	Photodissociation of CH_2I_2 and subsequent electron transfer in solution
吉原經太郎, 宮崎洸冶, 梶井克純	豊田研究報告 **61** (2008) 15–22	紫外光による湿潤空気から水滴の生成 III
吉原經太郎 (共著)	天気 **56** (2009) 印刷中	第 15 回 雲・降雨国際学会参加報告
U. Mizutani	Book Series on Complex Metallic Alloys-Vol. 1, edited by E. Belin-Ferré, World Scientific, Singapore, (2008) 319–365	Electron transport properties of complex metallic alloys, in basics of thermodynamics and phase transitions in complex intermetallics
U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi	Chapter 15 in Diffuse Scattering in the 21st Century: Emerging Insights into Materials Structure and Behavior	Ab Initio Test of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule for Gamma-Brasses
U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, T. Noritake, T. Takeuchi	J. Phys. Condens. Matter **20** (2008) 275228	Failure of the Hume-Rothery stabilization mechanism in the Ag_5Li_8 gamma-brass studied by first-principles FLAPW electronic structure calculations
U. Mizutani, T. Yamaguchi, H. Ikuta, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka	Materials Science and Engineering B **151** (2008) 84–89	Construction of superconducting bulk magnet magnetron sputtering apparatus for fabrication of highly reflective optical mirrors
U. Mizutani, T. Yamaguchi H. Ikuta, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka	Physica C **468** (2008) 1456–1460	Fabrication of Mo/Si multilayer mirrors for extreme ultraviolet lithography by means of superconducting bulk magnet magnetron sputtering
T. Yamaguchi, H. Ikuta, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Oka, U. Mizutani	Physica C **468** (2008) 2170–2173	Reflective properties of Mo/Si multilayer for EUV lithography deposited by the magnetron sputtering device with superconducting bulk magnets
U. Mizutani, T. Yamaguchi, T. Tomofuji, Y. Yanagi, Y. Itoh, K. Saitoh, N. Tanaka, N. Matsunami, H. Ikuta	Japan. J. Appl. Phys. **48** (2009) 025507	Factors affecting extreme ultraviolet reflectivity of Mo/Si multilayer films synthesized by superconducting magnetron sputtering
U. Mizutani, R. Asahi, T. Takeuchi, H. Sato, O. Y. Kontsevoi, A. J. Freeman	Z. Kristallogr. **224** (2009) 17–20/DOI 10.1524/zkri.2009.1078	e/a determination for the transition metal element TM in Al-Cu-TM-Si (TM＝Fe and Ru) approximants and B2-compounds by means of the FLAPW-Fourier method
水 谷 宇 一 郎	まてりあ **48** [3] (2009) 119–125	固体物理学の誕生と Hume-Rothery 則
正　畠　宏　祐	豊田理研報告 **61** (2008) 57–67	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
K. Cho	J. Phys. Condens. Matter, **20** (2008) 175202 (8 pp)	A single susceptibility scheme of macroscopic maxwell equations: beyond the “E, B, D, H” approach
K. Cho	phys. stat. sol. (b) **245** (2008) 2692-2695	General form of maxwell equations for metamaterials study

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
S. Neya, A. Takahashi, H. Ode, T. Hoshino, A. Ikezaki, Y. Ohgo, M. Takahashi, Y. Furutani, V. A. Lorenz-Fonfria, H. Kandori, H. Hiramatsu, T. Kitagawa, J. Teraoka, N. Funasaki, M. Nakamura	Bull. Chem. Soc. Jpn. **81** (2008) 136–141	Electronic properties in a five-coordinate azido complex of nonplanar iron (iii) porphyrin: Revisiting to quantum mechanical spin admising
T. Tosha, N. Kagawa, M. Arase, M. R. Waterman, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **283** (2008) 3708–3717	Interaction between substrate and oxygen ligand responsible for effective O-O bond cleavage in bovine cytochrome p 450 steroid 21-hydroxylase proved by Raman spectroscopy
M. Kubo, T. Uchida, S. Nakashima, T. Kitagawa	Appl. Spectrosc. **62** (2008) 30–37	Construction of a subnanosecond time-resolved high-resolution ultraviolet resonance Raman measurement system and its application to reveal the dynamic structures of proteins
H. -P. Hersleth, A. Varnier, E. Harbitz, A. K. Rohr, P. P. Schmidt, M. Sorlie, F. H. Cederkvist, S. Marchal, A. C. F. Gorren, B. Mayer, T. Uchida, V. Schunemann, T. Kitagawa, A. X. Trautwein, T. Shimizu, R. Lange, C. H. Gorbitz, K. K. Andersson	Inorg. Chim. Acta **361** (2008) 831–843	Reactive complexes in myoglobin and nitric oxide synthase
S. F. El-Mashtoly, Y. Gu, H. Yoshimura, S. Yoshioka, S. Aono, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **283** (2008) 6942–6949	Protein conformation changes of HemAT-bs upon ligand binding probed by ultraviolet resonance Raman spectroscopy
S. F. El-Mashtoly, T. Kitagawa	Pure and Appl. Chem. **80** (2008) 2667–2678	Structural chemistry involved in information detection and transmission by gas sonsor heme proteins: Resonance Raman Investigation
El-Mashtoly, S. Nakashima, A. Tanaka,T. Shimizu, T. Kitagawa	J. Biol. Chem. **283** (2008) 19000–19010	Roles of Arg97 and Tyr113 in regulation of distal ligand binding to heme in Ec Dos protein: Resonance Raman and mutation study
S. F. El-Mashtoly, H. Takahashi, T. Shimizu, T. Kitagawa	J. Raman Spectrosc. **39** (2008) 1614–1626	Resonance Raman investigation of redox-induced structural changes of protein and heme in the sendor domain of Ec Dos protein
T. Kurahashi, A. Kikuchi, T. Tosha, Y. Shiro, T. Kitagawa, H. Fujii	Inorg. Chem. **47** (2008) 1674–1686	Transient intermediates from Mn (salen) with sterically hindered mesityl groups: Interconversion between MnIV-phenolate and MnIII-phenoxyl radicals as an origin for unique reactivity

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
Y. Watanabe, C. Shishikura. S. Yoshimura, H. Asano, M. Matsui	Journal Magnetic Society of Japan, **32** (2008) 308–311	Fabrication of GMR multilayer films using Co-based heusler alloys
K. Yamaji, Y. Nakamura, Y. Takeda, S. Yoshimura. H. Asano, M, Matsui, S. Ishida	Journal Magnetic Society of Japan, **32** (2008) 325–328	Structures and magnetic properties of $Fe_2Cr_{1-x}Ti_xSi$ heusler alloy
T. Oka, F. Katou, H. Asano, M. Matsui	Journal Magnetic Society of Japan, **32** (2008) 343–346	Control of grain sizes and the low-field magnetoresistance in polycrystalline $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ films
S. Iwata	J. Phys. Chem. B **112** (2008) 16104–16109	Absolutely local excited orbitals in the higher order perturbation expansion for molecular interaction
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	Proceedings of the 213 ECS Meeting	Kinetic Monte Carlo simulation of via filling: Role of chlorides ions
Y. Kaneko, S. Nishimura, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	Proceedings of Interfinish 2008	Monte Carlo and molecular dynamics studies of the effects of additives in electrodeposition
S. Nishimura, Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, F. Asa	Proceedings of the 214 ECS Meeting	Molecular simulation approach to the effects of additives in electrodeposition process
T. Muranaka, J. Matsui, Y. Hiwatari	Progress of Throretical Physics Supplement, to be published	The study of the dynamical heterogeneity in the beta-relaxation time regime: the Two-dimensionsal molecular dynamic simulation with soft-sphere particles
T. Kunimatsu, A. Matsubara, K. Izumina, T. Sato, M. Kubota, T. Takagi, Yu. M. Bunkov, T. Mizusaki	J. Low Temp. Phys. **150** (2008) 435–444	Quantum fluid dynamics of rotating superfluid ^{3}He in aerogel
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	J. Low Temp. Phys. **150** (2008) 549–554	A high-sensitivity microwave-single-photon detector with rydberg atoms at low temperature
K. Kunimatsu, A. Matsubara, K. Izumina, T. Sato, M. Kubota, Yu. M. Bunkov, T. Mizusaki	Physica C **468** (2008) 605–608	Observation of vortex-creeping in superfluid ^{3}He B-like phase in aerogel by the HPD

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
M. Shibata, T. Arai, A. Fukuda, H. Fnahashi, 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	J. Low Temp. Phys. **151** (2008) 1043–1048	Practical design for improving the sensitivity to search for dark matter axions with Rydberg atoms
S. Sasaki, A. Nakayama, Y. Sasaki, T. Mizusaki	J. Low Temp. Phys. **151** (2008) 1113-1148	Sound velocity measurements in the low and the high field phases of the nuclear-ordered bcc solid ^{3}He in magnetic fields
M. Yamashita, K. Izumina, A. Matsubara, Y. Sasaki, O. Ishikawa, T. Takagi, M. Kubota, T. Mizusaki	Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 025302	Spin wave and vortex excitations of superfluid ^{3}He -A in parallel-plate geometry
T. Sato, T. Kunimatsu, K. Izumina, A. Matsubara, M. Kubota T. Mizusaki, Yu. M. Bunkov	Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 055301	Coherent precession of magnetization in superfluid ^{3}He A-phase
T. Sato, T. Kunimatsu, K. Izumina, A. Matsubara, M. Kubota, T. Mizusaki, Yu. M. Bunkov	to be published in J. Phys.: Conf. Ser. (2008)	Coherent precession of magnetization in superfluid ^{3}He A-phase in aerogel
水　崎　隆　雄	豊田研究報告書 **61** (2008) 99	ナノ多孔体 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
M. Song, M. Jeong, T. Ueno, B. Kang, K. Sugiyama, K. Tanaka, A. Matsubara, S. Lee, S. Mitsudo, T. Mizusaki, M. Chiba	to be published in J. Phys.: Conf. Ser. (2008)	High field ESR of P-doped Si for quantum computing application
M. Jeong, M. Song, T. Ueno, T. Mizusaki, A. Matsubara, S. Lee	to be published in J. Phys.: Conf. Ser. (2008)	Phonon echoes in Si: P at very low temperature
R. Arai, S. Uemura, M. Irie, K. Matsuda	J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 9371–9379	Reversible photoinduced change in molecular ordering of diarylethene derivatives at a solution-HOPG Interface
H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyao, M. Mizuno, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, K. Isobe	J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 17836–17845	Photochromism of an organorhodium dithionite complex in the crystalline-state: molecular motion of pentamethylcyclopentadienyl ligands coupled to atom rearrangement in a dithionite ligand

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
K. Tani, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie	J. Phys. Chem. C **112** (2008) 11150–11157	Dynamics of cyclization, cycloreversion, and multiphoton-gated reaction of a photochromic diarylethene derivative in crystalline phase
K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, M. Ikeda, N. Tanifuji, M. Irie	J. Phys. Chem. C **112** (2008) 17005–17010	Conductance photoswitching of diarylethene-gold nanoparticale network induced by photochromic reaction
M. Irie	Bull. Chem. Soc. Jpn. **81** (2008) 917–926	Photochromism and molecular mechanical devices
T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda	Adv. Mater. **20** (2008) 2137-2141	Temperature-light dual control of clouding behavior of an oligo(ethyleneglycol)-diarylethene hybrid system
M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie	Chem. Commun. (2008) 335–337	Absolute asymmetric photocyclization in chiral diarylethene co-crystals with octafluoronaphthalene
M. Ohsumi, M. Hazama, T. Fukaminato, M. Irie	Chem. Commun. (2008) 3281–3283	Photocyclization reaction of diarylmaleimide derivative in polar solvents
T. Fukaminato, M. Tanaka, L. Kuroki, M. Irie	Chem. Commun. (2008) 3924–3926	Invisible photochromism of diarylethene derivatives
K. Saita, S. Kobatake, T. Fukaminato, S. Nanbu, M. Irie, H. Sekiya	Chem. Phys. Lett. **454** (2008) 42–48	Raman spectroscopic study on isomers of photochromic 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in crystal and stability of the closed-ring forms in the open-ring forms
S. Nakamura, S. Yokojima, K. Uchida, T. Tsujioka, A. Goldberg, A. Murakami, K. Shinoda, M. Mikami, T. Kobayashi, S. Kobatake, K. Matsuda, M. Irie	J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **200** (2008) 10–18	Theoretical investigation on photochromic diarylethene: A short review
T. Yamaguchi, S. Takami, M. Irie	J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **193** (2008) 146–152	Photochromic properties of 1,2-bis(6-substitute-2-methyl-1-benzofuran-3-yl)ethene derivatives
K. Yumoto, M. Irie, K. Matsuda	Org. Lett. **10** (2008) 2051–2054	Control of the photoreactivity of diarylethene derivatives by quaternarization of the pyridylethynyl group
T. Sakano, H. Yamaguchi, N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda	Chem. Lett. (2008) 634–635	Percolation-type photoswitching behavior in conductance of diarylethene-silver nanoparticle network
K. Shibata, L. Kuroki, T. Fukaminato, M. Irie	Chem. Lett. (2008) 832–833	Fluorescence switching of a diarylethene derivative having oxazole rings
T. Saito, Y. Kitagawa, M. Shoji, Y. Nakanishi, M. Ito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. **456** (2008) 76–79	Theoretical studies on the structure and effective exchange integral (J_{ab}) of an active site in oxyhemocyanin (oxyHc) by using approximately spin-projected geometry optimization (AP-opt) method

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2888-2895	BS DFT and BS HDFT studies of Cr-Cr sextuple bond from the viewpoint of electron correlation effects
M. Okumura, M. Kinoshita, H. Yabushita, Y. Kitagwa, T. Kawakami, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2888-2895	DFT study for the heterojunction effect in the precious metal clusters
S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Ukai, K. Nakata, K. Kusakabe, Y. Yonezawa, H. Nakamura, T. Takada, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2966–2977	Resonating broken symmetry CI approach for ion-radical systems: comparison with UHF, hybrid-DFT and CASSCF-DFT
H. Isobe, S. Nishihara, M. Shoji, S. Yamanaka, J. Shimada, M. Hagiwara, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2991-3009	Extended Hartree-Fock theory of chemical reactions. VIII. Hydroxylation reactions of chemial reactions by P450
M. Shoji, H. Isobe, T. Saito, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura. K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2950–2965	Theory of chemical bonds in metalloenzymes XI. Full geometry optimization and vibration analysis of porphyrin iron-oxo species
Y. Kitagawa, M. Shoji, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 2881–2887	Theoretical studies on effects of hydrogen bonds attaching to cysteine ligands on 4 Fe-4 S clusters
Y. Takano, H. Isobe, K.Yamaguchi	Bull. Chem. Soc. Jpn. **81** (2008) 81–102	Theoretical studies on electronic structures and chemical indices of the active site of oxygenated and deoxygenated hemerythrin
M. Shoji, Y. Kitagawa, T.Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Phys. Chem. A. **112** (2008) 4020–4028	Theoretical investigation of the magnetic interactions of Ni_9 complexes
H. Isobe, S. Yamanaka, S. Kuramitsu, K. Yamaguchi	J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 132–149	Regulation mechanism of spin-orbit coupling in charge-transfer-induced luminescence of imidazopyrazinone derivatives
K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Hagihara, D. Yamaki, M. Nishihara, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 3016–3041	N-bands Hubbard models IV. Copmparisons of electron- or hole-doped quaternary oxypictides LaOMPn superconductors with cuprates

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
M. Shoji, H. Isobe, T. Saito, H. Yabushita, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, M. Hagiwara, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **108** (2008) 631–650	Theory of chemical bonds in metalloenzymes. VII. Hybrid-density functional theory studies on the electronic structures of P450
T. Nishino, Y. Umezawa	Anal. Chem. **80** (2008) 6968–6973	Single-molecule chiral recognition on a surface by chiral molecular tips
H. Suzuki, M. Sato, Y. Umezawa	ACS Chem. Biol. **3** (2008) 471–479	Accurate targeting of activated macrophages based on synergistic activation by scavenger receptor and matrix metalloproteinase of uptake of functional molecules
S. B. Kim, Y. Umezawa, A. Kanno, H. Tao	ACS Chem. Biol. **3** (2008) 359–372	A single-molecule-format multicolor probe for monitoring multiple activities of a bioactive small molecule
T. Nakajima, N. Akaza, M. Sato, Y. Umezawa	ACS Chem. Biol. **3** (2008) 352–358	Cell-Based fluorescent indicator to visualize brain-derived neurotrophic factor secreted from living neurons
E. Lindner, Y. Umezawa	Pure Appl. Chem. **80**, (2008) 85–104	Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro-and microfabricated ion-selective Electrodes
A. Kaihara, T. Furukawa, Y. Umezawa	Chem. Asian J. **3** (2008) 38–45	Genetically encoded bioluminescent indicator for ERK2 dimer in Living MCF-7 cells
Y. Umezawa	Analytical and Bioanalytical Chemistry **391** (2008) 1591–1598	Detecting mitochondrial RNA and other cellular events in living cells
Y. Umezawa	Annual Review of Analytical Chemistry **1** (2008) 397–421	Optical probes for molecular processes in live cells
若　林　　肇	豊田研究報告 **61** (2008) 31–43	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
T. Ono, Y. Yoshida, Y. G. Jiang, M. Esashi	Applied Physics Express **1** (2008) 123001-1-123001-3	Noise-enhanced sensing of light and magnetic force based on a nonlinear silicon microresonator
Y. G. Jiang, T. Ono, M. Esashi	Measurement Science and Technology **19** (2008) 084011-1〜084011 〜5	Fabrication of piezoresistive nanocantilevers for ultrasensitive force detection
Y. Shindo, F. Narita, J. Nakagawa	Journal of Intelligent Material Systems and Structures **20** [1] (2009) 119-126	Dynamic electromechanical response and self-sensing of functionally graded piezoelectric cantilever transducers
大 武 美 保 子	人工知能学会誌 **24** [2] (2009)	認知症予防回復支援サービスの開発と忘却の科学
大 武 美 保 子	第 6 回知識創造支援システムシンポジウム講演論文集 (2009)	認知症予防回復を支援する共想法の開発と健康長寿知識の生成と共有

論 文 リ ス ト（平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
大武美保子, 中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一	第 18 回インテリジェント・システム・シンポジウム講演論文集 (2008) 525–526	共想法における記憶課題による会話のテーマの評価
中居雅明, 淺間　一, 大武美保子	第 18 回インテリジェント・システム・シンポジウム講演論文集 (2008) 519–520	運動の特徴を提示可能なトレーニングシステムの開発
M. Otake	The 21st International CODATA Conference Abstracts (2008) 96–97	Science for society is to be done within the society
大武美保子, 中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一	第 23 回生体・生理工学シンポジウム論文集 (2008) 93–94	行為の自他帰属特性と時間遅れ検出特性の実験的検討
松山啓士, 淺間　一, 大武美保子	第 23 回生体・生理工学シンポジウム論文集 (2008) 83–84	脳血流測定によるメンタルタスクの識別とブレインマシンインタフェースへの応用
大 武 美 保 子	ゲルワークショップイン大阪講演要旨集 (2008) 15–18	機能性高分子ゲルのモデリングとシミュレーション
大 武 美 保 子	人工知能学会全国大会論文集 (2008) 2E5-4	民産官学連携研究拠点ほのぼの研究所の開設と共想法における記憶課題の解析—認知症予防回復支援サービスの開発と忘却の科学
長谷川多度, 谷川　弘, 中村一廣, 鵜目勲勇, 蓼沼芳保, 佐藤由紀子, 鵜目美智子, 坂西美知子, 井上　陽, 大武美保子	人工知能学会全国大会論文集 (2008) 5I5-1	認知症予防支援サービス「ふれあい共想法」における市民参加型実施手法の開発
中本周平, 加藤元一郎, 淺間　一, 大武美保子	人工知能学会全国大会論文集 (2008) 5I5–1	加齢が視線の認知に与える影響, 2008 年度人工知能学会全国大会論文集 (2008) 5I5-9
大武美保子, 高木利久, 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講演論文集 (2008) 2P2-I19	オープンブレインシミュレータの開発
M. Otake, T. Takagi, H. Asama	Proceedings of the 2008 IEEE International Conference on Robotics and Automation (2008) 1089–1093	Open brain simulator estimating internal state of human through external observation towards human biomechatronics
竹　内　昌　治	電気学会 C 部門誌 **129** (2009) 208–212	マイクロ流体デバイスを用いたナノバイオ研究
K. Yamamoto, S. Kokubo, H. Yamashita, K. Nishinari	Lecture Notes in Computer Science, LNCS **5191** (2008) 447–454	Simulation of fire evacuation by real-coded cellular automata (RCA)
小久保聡, 山本和弘, 山下博史	日本機械学会論文集 (B 編) **74** [748] (2008) 2724–2730	セルオートマトンによる火災時の避難行動のシミュレーション
山本和弘, 小久保聡, 山下博史	第 14 回交通流のシミュレーションシンポジウム論文集 (2008) 9–12	実数型セルオートマトン法による火災時の避難シミュレーション

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
K. Eguchi, M. Yoda, T. P. Terada, M. Sasai	Biophysical Journal **95** (2008) 1773–1784	Mechanism of robust circadian oscillation of kaiC phosphorylation in vitro
T. Ikeda, K. Sakakibara, T. Matsui, N. Kikuma, H. Hirayama	IEEE Trans. on Antennas Propagation **56** [12] (2008) 3611–3618	Beam-scanning performance of leaky-wave slot-array antenna on variable stub-loaded left-handed waveguide
K. Matsugatani, K. Sakakibara, N. Kikuma, H. Hirayama	IEICE Trans. on Electronics, **E91-C** [11] (2008) 1778–1785	Broadband planar antenna combining monopole element with electromagnetic bandgap
今井啓太, 榊原久二男, 菊間信良, 平山　裕	電子情報通信学会論文誌 **BJ91-B** [9] (2008) 1057–1065	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
K. Sakakibara, Y. Hayashi, N. Kikuma, H. Hirayama	Radio Science **43**, RS4 S25, doi:10.1029/2007 RS003801, 2008	Two dimensional array design techniques of millimeter-wave microstrip comb-line anntenna array
L. Son, S. Hara, K. Yamada, H. Matsuhisa	J. Vibration and Control 掲載決定	Experiment of shock vibration control using active momentum exchange impact damper
Y.H. Na, T. Shibuya, S. Ujiie, T. Nagaya, H. Orihara	Phys. Rev. E **77** (2008) 41405-1-4	Stripe formation in an immiscible polymer blend under electric and shear-flow fields
T. Nagaya, S. Nara, S. Residori	Mol. Cryst. Liq. Cryst. (2009) to be published.	Dynamics of the petal-like pattern in a liquid crystal light valve with rotational optical feedback
長 谷 川　　功	新潟医学会雑誌 in press (2009)	記憶を貯める脳, 活かす脳
長谷川功, 飯島淳彦, 戸田春男	新潟県医師会報 **696** (2008) 1–5	認知記憶の脳内表現とその活性化
A. Iijima, K. Ukai, T. Kiryu, H. Toda, I. Hasegawa, T. Bando	Neuroscience Research, **53**, Suppl. (2008)	Cerebral blood flow and autonomic responses during visually induced motion sickness
H. Toda, A. Iijima, M. Takagi, T. Bando, I. Hasegawa	J. Physiol. Sci. **58**, Suppl. S196 (2008)	見えない視標に対するヒトの予期輻輳 Anticipatory saccadic convergence to an unseen target in human
武内彬正, 小川　肇, 森口裕之, 李　鍾国, 野城真理, 小谷　潔, 神保泰彦	電気学会論文誌 C **128** [7] (2008) 1064–1069	分子拡散培養法を用いた培養心筋細胞の成長過程における自律拍動リズムの時間変化
琵　琶　哲　志	低温工学 **43** [12] (2008) 517–526	熱音響工学初心者のための計測入門
琵　琶　哲　志	低温工学 **43** [12] (2008) 536–542	ダブルループ型熱音響スターリングクーラー I. 仕事流測定
琵　琶　哲　志	低温工学 **43** [12] (2008) 543–547	ダブルループ型熱音響スターリングクーラー II. 音響流流速測定
T. Biwa, Y. Tashiro, H. Nomura, Y. Ueda, T. Yazaki	J. Acoust. Soci. Am. **124** (2008) 1584–1590	Experimental verification of a two-sensor acoustic intensity measurement in lossy ducts

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
S. Takahashi, S. Okada, H. Nishioka, S. Usuki, K. Takamasu	Meas. Sci. Technol. **19** [8] (2008) 084006	Theoretical and numerical analysis of lateral resolution improvement characteristics for fluorescence microscopy using standing evanescent light with image retrieval
臼杵　深, 西岡宏晃, 高橋　哲, 高増　潔	精密工学会誌 **74** [5] (2008) 498–503	変調照明シフトによる超精密加工表面の超解像光学式欠陥計測に関する研究 (第 2 報) ―定在波照明シフト実験による解像原理の実験的検証―
樋　野　　励	日本機械学会論文集 (C 編) **74** (2008) 1669–1675	バッファを考慮に入れたジョブショップスケジューリング 第 3 報 混合整数計画による最適化
樋野　励, 上川大輔, 森川正憲, 鈴木教和, 社本英二	精密工学会誌 **74** (2008) 1119–1124	リエントラントフローショップスケジューリング問題に関する研究 (第 1 報) 数理計画法による最適化
樋野　励, 上川大輔, 森川正憲, 鈴木教和, 社本英二	精密工学会誌 **74** (2008) 1225–1230	リエントラントフローショップスケジューリング問題に関する研究(第 2 報)発見的なスケジューリング手法の提案
K. Asano, K. Koyama, K. Takenaka	Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 161909 (3 pages)	Magnetostriction in Mn_3CuN
S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa, S. Shamoto	Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 205901 (4 pages)	Local lattice distortion in the giant negative thermal expansion material $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$
竹　中　康　司	Material Stage **8** [3] (2008) 1–3	マンガン窒化物を用いた単一物質ゼロ膨張材料の開発
竹中康司, 浅野和子	まてりあ **48** (2009) 印刷中	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3CuN の磁歪
伊　藤　孝　行	コンピュータソフトウェア (日本ソフトウェア科学会論文誌) (2008)	計算論的メカニズムデザイン
藤田克英, 伊藤孝行, 服部宏充	コンピュータソフトウェア (日本ソフトウェア科学会論文誌) (2008)	複数論点交渉問題におけるエージェントの効用空間の公開範囲に基づく交渉手段の実現
福田直樹, 伊藤孝行	コンピュータソフトウェア (日本ソフトウェア科学会論文誌) (2008)	短時間再割り当てを考慮した組み合わせオークション勝者決定の高速近似手法
K. Fujita, T. Ito	International Transactions on Systems Science and Applications	An analysis of computational complexity of the threshold adjusting mechanism in multi-issue negotiations
K. Fujita, T. Ito, M. Klein	Proceedings of the Working Conference on Human Factors and Computational Models for Negotiation (HuCom 2008), Delft, Netherland, (2008)	Finding nash bargaining solutions for multi-issue negotiations: A preliminary result
N. Fukuta, T. Ito	Proc. of the 1st International Conference on Agents and Artificial Intelligence (ICAART 2009) (2009)	Approximated winner determination for a series of combinatorial auctions

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
N. Fukuta, T. Ito	Proc. of IEEE/WIC/ACM IAT International Workshop on Electronic Commerce, Business, and Services (ECBS 2008) (2008)	Winner price monotonocity for approximated combinatorial auctions
M. Kobayashi, T. Ito	Proc. of IEEE/WIC/ACM IAT International Workshop on Electronic Commerce, Business, and Services (ECBS 2008) (2008)	An approach to ranking participants based on relationship Network in E-commerce
N. Fukuta, T. Ito	Proceedings of the 1st Pacific RIm International Conference on Multi-Agents (PRIMA 2008) (2008)	Performance analysis about parallel greedy approximation on combinatorial auctions
K. Fujita, T. Ito, M. Klein	Proceedings of the 1st Pacific Rim International Conference on Multi-Agents (PRIMA 2008) (2008)	Preliminary result on secure protocols for multiple issue negotiation problems
T. Hayakawa, M. Hayakawa, M. Nogami	J. Alloys and Comp. **451** (2008) 77−−80	Estimation of the fs laser spot temperature inside TeO_2 - ZnO - Nb_2O_5 glass by using up-conversion green fluorescence of Er^{3+} ions
T. Hayakawa, M. Hayakawa, M. Nogami	J. Ceram. Soc. Japan **116** (2008) 1092–1095	Excitation-emission properties of Er^{3+} ions doped in nonlinear optical TeO_2 -ZnO- Nb_2O_5 glass by 800 nm femtosecond laser excitation
M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Masson, T. Merie-Mejean, C. Lasbrugnas, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Hayakawa	Mater. Res. Bull. **44** (2008) 248–253	Formation domain, characterization of new glass within the Tl_2O - TiO_2 - TeO_2 system
S. Matsubara, T. Hayakawa, K. Tsuchiya, Y. Yang, M. Nogami, S. Okamoto, N. Koshikawa	J. Phys. Chem. C **112** (2008) 13917–13921	Fabrication of twin-linked gold nanoparticles and their linear/nonlinear optical properties
K. Tsuchiya, S. Nagayasu, S. Okamoto, T. Hayakawa, T. Hihara, K. Yamamoto, I. Takumi, S. Hara, H. Hasegawa, S. Akasaka, N. Kosikawa	Opt. Exp. **16** (2008) 5362-5371	Nonlinear optical properties of gold nanoparticles selectively introduced into the periodic microdomains of block copolymers
K. Yada, H. Kontani	Physical Review B **77** (2008) 184521	*s*-wave superconductivity due to Suhl-Kondo mechanism in $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$: Effect of Coulomb interaction and trigonal distortion

論 文 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
K. Yada, Y. Shimokaji, S. Onari, Y. Tanaka, K. Miyake	Journal of Physics and Chemistry of Solids **69** (2008) 3321–3323	Odd-frequency superconductivity in the 2D extended Hubbard model
大矢哲也, 山下和彦, 小山裕徳, 川澄正史	生体医工学 **46** [2] (2008) 254–260	眼電図を用いた随意性瞬目によるスイッチ操作の研究

平成21年5月25日　印　刷
平成21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