ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 63

第Ⅰ部　70周年記念特集

第Ⅱ部　平成21年度研究報告

2010年5月

公益財団法人　豊 田 理 化 学 研 究 所

題字　　公益財団法人　豊田理化学研究所　前理事長　豊田　章一郎

目　　次

70周年を迎えて　豊田章一郎（豊田理化学研究所理事長）

創立70周年を迎えた豊田理化学研究所　井口洋夫（豊田理化学研究所所長）

特別寄稿

有機半導体の発見　—60年の軌跡—　井口洋夫（豊田理化学研究所所長）　1

最近10年のあゆみ

1　フェロー制度の発足と展開　石橋善弘（豊田理化学研究所理事）　11

2　特定課題研究　石橋善弘（豊田理化学研究所理事）・16

(1) ナノトライボロジー（平成18、19年度）　石橋善弘（豊田理化学研究所理事）　16

(2) 細胞の力学応答機構（平成19、20年度）　永井伸樹（豊田理化学研究所理事）　17

(3) ぬれ・接着・破壊の物理（平成20、21年度）　奥村剛（お茶の水女子大学教授）・21
石橋善弘（豊田理化学研究所理事）

(4) 核形成の学理と応用（平成21、22年度）　橋本健朗（首都大学東京准教授）　23
石橋善弘（豊田理化学研究所理事）

3　学術談話会の活動

(1) 物性談話会　田仲由喜夫（名古屋大学准教授）・　25
石橋善弘（豊田理化学研究所理事）

(2) 分子科学フォーラム　大島康裕（分子科学研究所教授）・29

70周年を迎えて

財団法人豊田理化学研究所は、「学術及び産業の進歩発展に資するため、理化学の研究及びその応用を図ること」を目的として、昭和15年、東京芝浦に設立されました。

財団の設立者は、豊田佐吉の長男であり、トヨタ自動車工業を創業した豊田喜一郎です。　当時の日本は第２次世界大戦の影響で、国際交流が全く途絶し、科学技術は孤立の状態に陥っていました。喜一郎はこれを憂慮し、わが国独自の科学技術を振興する必要性を痛感し、トヨタ自工内にあった研究部を発展的に転換して、自主研究の大理想のもと、本研究所を創設しました。

喜一郎は、財団の設立趣意書・運営方針のなかで、「根本的原理の探求」、「研究題目を限定しない自由研究」、「閑却され勝ちの学理も重視」、「人物主意」、「生産的に有利なものは工業化を図り、学理的発達を助長するものはこれを進め、以って社会国家に貢献する」と謳っています。

高い理想を掲げ、30名余の職員を持って設立された研究所は、豊田佐吉の思いを具現した電池の研究を始め、無線方向探知機の実用化、強誘電体ロッシェル塩を利用する圧電素子の開発等３２分野の研究が活発に推進され、昭和１８年には総員６９名に達しました。

しかし、不幸にして、創立の翌年には日本自体が欧米との全面戦争に突入し、５年後には敗戦という未曾有の混乱を迎えてしまいました。

民間研究機関の存立も疑われようという悲境の時代でありましたが、豊田理研は文部省が指定する研究財団法人として国の助成を受け、更に豊田関係会社の継続的支援により、研究所の規模を大幅に縮小した上での事ながら、研究を続けて参りました。その間にあって、昭和３２年には、半導体歪計の実用化に成功しております。

その後、限られた財源を有効に活用しつつ学術及び産業の振興に寄与出来る道を模索した結果、昭和３８年に研究嘱託制度を新設し、続いて、奨励研究員制度を開始しました。これら事業は、豊田理研の主事業となり、今日まで多くの研究者、技術者の育成・支援に微力ながら貢献できているものと確信しております。

2000年代に入り、創業の基本精神を今一度噛み締め、それを一層強力に実現する方策を追求しました。その結果、大学等の研究機関で研鑽を積んだシニア研究員を「豊田理研フェロー」として採用し、自らが研究を推進する「フェロー制度」を新事業として平成16年に発足させました。今年で７年目となりますが、これまでのところ当初の狙い通りに推移しているものと思っております。現在は本制度を私ども財団の中心的事業と位置づけ、公益法人として科学技術の独自の発展に寄与して参りたいと願っています。

当財団は、皆様の御支援により本年創立70周年を迎えることになりました。今後とも設立の趣旨遂行に最善を尽くす所存でございますが、取り巻く社会も激しく変化しております。今後も当研究財団に対し適切なご示唆ご助言が頂ければ幸いに存じます。

財団法人豊田理化学研究所　理事長

豊 田 章 一 郎

創立70周年を迎えた
豊田理化学研究所

10年前の2000年、豊田理研が行っている物性談話会（名古屋大学工学部　応用物理教室）と分子科学フォーラム（分子科学研究所（岡崎市在））で60周年を記念して特別例会を開催した。その分子科学フォーラムで豊田章一郎理事長は、豊田理研創立の精神である「自らの手で創り出す」研究の真髄を、「匠の心」を主題とし「ものづくりの道」を副題として語られた。それは、9月20日であった。

それから10年、間もなく豊田理化学研究所は創立70周年を迎える。この70年は日本発展の歴史であると共に、戦乱による壊滅的打撃を受けた酷い体験をした時代でもあった。

そしていま、不死鳥の如く再起しつつある研究所の力の根幹には、二つの原因があると考えている。

その一つは、研究所創設までに蓄積した知的ポテンシャルを、財団法人の中で125しかない「研究を行う法人」と云う確固たる基盤を持った組織として発足されたことである。その二つ目は、全滅に近い迄破壊された研究環境の中で「研究者の自由な意志を尊重し、人物主意の研究をする」とした創立の理想を失うことなく、非常に困難だった基本財産の護られたことである。これによって「自らの研究」を継続しつつ、学術奨励事業を50年以上に亘って継続して来られた理事長を中心とした執行部の英断と努力に心からの敬意を抱いている。

豊田理化学研究所は、この英断と努力によって、1963年（昭和38年）研究嘱託制度を開始、更に1969年（昭和44年）奨励研究員制度を発足させた。そして2004年（平成16年）から「自らの手で研究を行う」新事業“豊田理研フェロー”を創設し、既に7人の修了者を送り出し、現在9人の理研フェローが活躍している。

科学・技術の進歩は、研究経費の巨大化に向けて動いている。その中にあって、理研創立の精神である「自らの手に汗して、ものを創 り出す」研究者・技術者を、一業成ったシニアの人材の中に求め、規模は小さくても、尊敬される研究所をめざすことは、今迄70年、財団維持発展に努力を重ねつづけて下さった財団関係者に報いる道と考えている。

尊敬される研究所になるには、まず愛される研究所から、信頼される研究所に、そして尊敬される研究所に到ると考えている。

その内容は、研究所の全ての構成員が、自他共に認める一業を持って構成することと思っている。それは決して研究だけではない。“技術”も“運営”も同様である。私はそれを三本足の器“鼎(かなえ)”にあてはめている。三本の足が正しく調和して初めて、研究所は独自の道をつくり、信頼を得つつ社会に尊敬の念をもって受入れられるのではあるまいか。

かくして次の10年を踏み出す日を迎えることとなった。

財団法人豊田理化学研究所　所長
井 口 洋 夫

「特別寄稿」

有機半導体の発見　― 60年の軌跡 ―

井　口　洋　夫（豊田理化学研究所 所長）

私は本土決戦が迫る昭和20年（1945年）4月大学に進学し，理学部化学科で学んだ。この年の8月すべてが壊滅的な状態で終戦を迎えた。

このすべてを失った状態の残酷な環境下で，何とかしてそれから抜け出さなくてはと云う，言葉では云いあらわせないような空気があったように思う。雰囲気は活気を通り越して，「何とかしなくては」と云う熱気だったかも知れない。その熱気を感じている人間集団が，食糧にも事欠く中で互いに切磋琢磨し，新しい概念を生み出す雰囲気をつくったように思う。それは，長い暗い悲惨な戦争と云う圧迫から開放されたエネルギーの仕業だったのであろうか。私のこの表現は，過去を美化しているかも知れないが，若しその当時の雰囲気の中で，豊かになった現在の研究環境に役立つ“何か”があれば幸いと思って，稿を起した。内容は，私達が，「本来電気絶縁体である有機化合物も，その化合物が持つπ電子に着目すれば電気が流れてもよい」とする考え方にたどりつく実験を中心とした軌跡である。

1.　研究は炭素粉末の電気抵抗測定から始まる

旧制大学では，三年生（後期学生と呼んでいた）になると，卒業研究を行うべく，各人が研究分野を選んだ。私の選んだ物理化学第一講座は自然現象を含めて，複雑な物質系を取扱い，考え方によっては「新分野のゆりかご」とも云うべき研究分野で，コロイド科学の研究室であった。

そのコロイド科学の研究室で行われていた課題には，①高分子科学，②ラングミアー膜に代表される界面化学，③物質の粘弾性を対象とするレオロジー，更に，炭素粉末などの特性を研究する④固体コロイド，等があり、多彩であった。

一方、当時の研究室の雰囲気には、戦争が終り、戦場や、軍の研究機関から上記の分野のリーダー格の方々が続々研究室に帰ってこられ、恩師や先輩達から、研究の勘所や“考え方”を日常的に教わるといったようなものがあった。研究の右も左もわからない学生であった自分にとっては，正に頭脳集団の中でのめぐまれた生活であった。　当時は，卒業実験テーマは講座担当の教授から「戴くもの」であった。私の課題は「炭素類の電気抵抗の測定」であった。

そして指導教官は鮫島実三郎先生。実は最近知ったが，1930～1940年の10年間，先生は東京の目黒の日本発明協会の中で協会とは独立した「豊田蓄電装置研究室」の技術顧問をして居られたことを知り，その流れをくむ豊田理研の報告に寄稿することに強い因縁を感じた。

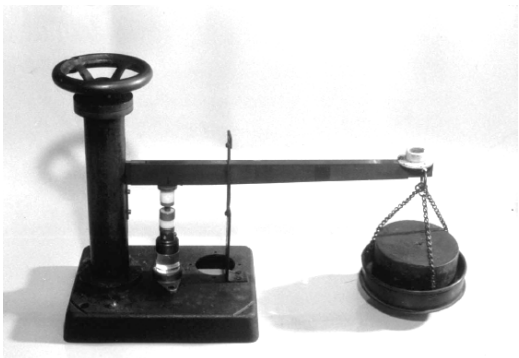
コロイド学風には「複雑な系は複雑な系としてまず捉え，その示す物性と自然体で向合って，実験を通して現象を見極める」と云う態度で研究対象を取扱うことがあった。

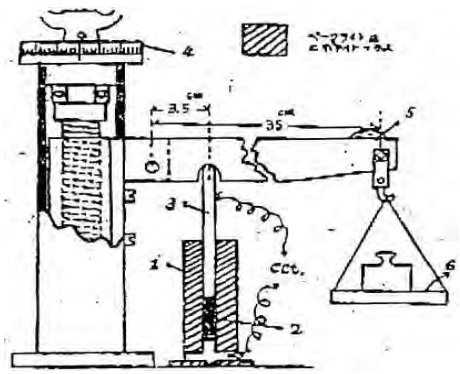
実験材料として，2ℓの広口瓶に入ったふわふわのカーボン・ブラック（その用途は，ゴムに混ぜてタイヤ等の補強材にするためのものである）を眺めて，さてこれをどうすべきか悩んだ。環境の悪い実験室では，一寸した隙間風で試料がとんで行く状況であった。

微粒子の表面がどうなっているか，粒子がつまって行くときどうなるか，等色々考えてみても，よい考えは浮かばなかった。とにかくこのままの状態で電気抵抗を測定してみようと考えて，近着の科学誌のある日比谷のアメリカ図書館に通い，そこで粉末の抵抗を測定するための概略を知り，手細工で簡単な装置をつくった。

それを用いて，ベークライトの筒に試料をつめて測定を始めてみた。そして，粉末の筒へのつめ方も色々経験をつんで圧縮して測定すると，不思議と再現性のよい電気抵抗値が得られるようになり，科学実験に乗せられると云う自信が出た。

ここで救世主の一人に出合った。理化学研究所の工作主任池田武夫さんである。象限電位計など高級機器を作成して居た池田さんに，若気の至りで，雑な粉末圧縮器の作成をお願いした。「やってあげましょう」と焼跡から様々な残骸を集めて作って下さった。この簡にして要を得た機器（図1）は，その作成（1947年9月）から62年を経て，未だ現役で学生実験に役立っている。





1. ベークライト製円筒状容器
2. 試料
3. ピストン（同時に電極）
4. 目盛板（1/25mm）
5. 水平器
6. 荷重皿

炭素類の電気抵抗特性に就いて
赤松秀雄、井口洋夫

日本化学雑誌, 70, 185 (昭和24年)
（昭和23年11月22日受理）

図1.　加圧状態での粉体電気抵抗測定装置

ベークライトの筒の中での粉末粒子の分布は予想以上に複雑であろうが，一定量を入れて，トントンと振動を与えて同じ方法でつめ，圧縮すると，カーボンの種類によって殆ど同一の抵抗を示し，再現性のある実験をすることが出来た。

研究室にある炭素類をこの方法で次々と測定した。測定中は夢中で「どうしてこんなに電気がよく流れるか」を思い返してみる余裕はなく，まとめて，日本化学会誌（和文）[1] に投稿した。これで卒業実験は何とかまとまりそうだとの思いが出て，ほっとして，この複雑系の電気の流れを考えてみる余裕ができた。カーボン・ブラックは1μ程度の粒子の集合体とすると，粒子間の接触点は数mmの厚さに 10^6 ～ 個あり，それを電子がどんどん飛び移って行くとすると，どんな電気伝導が起っているのであろうか？粒子の表面はどうなっているのか，等々，当時の固体論のレベルでは不思議なことが山積していた。

炭素粉末の表面構造は，殆ど知られておらず，粒子の構造は，赤松，永松によるカーボンブラックの構造モデル[2] として多環芳香族化合物が使われていた。これはきわめて先駆的な研究だった。

炭素微粉末がよく電気を流すのであれば，銅はもっとよく流すであろうといたずらのつもりで金属光沢を持つ銅粉を筒につめて炭素と同一方法で測ったが，メーターはビクともしなかった。知識の少ない私には「えっ！」と思ったが，無機半導体の本を読んでいたので，それが粒子表面の酸化膜にもとづくことはすぐ気付いた。銅粒子の表面を覆う酸化膜の累積と考えるのに時間はかからなかった。そこで炭素粉末の表面は金属の表面とは異なる異常な状態にあることに気づくこととなった。

炭素には，その酸化物のＣＯもＣO_2 も気体であると云う特徴がある。これにより炭素面の縁の置換基は厚くならないため，炭素粒子から粒子への電子の移動が容易に起るとの自分なりの 結論を出した。

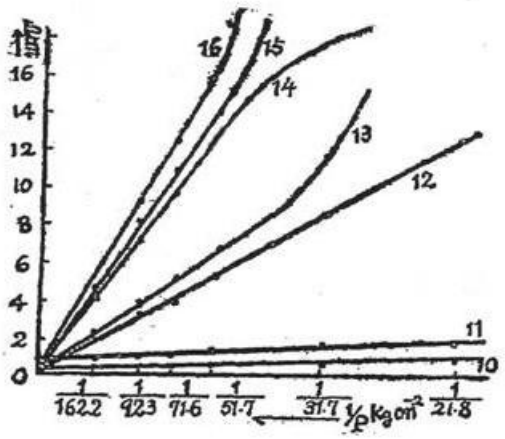
ここに至るには炭素自身の伝導度についての固体物理学の勉強から得られた知識が，精神的支えになった。

炭素は無機物質であるが，金属のカテゴリーには入っていない。しかし，π電子にもとづく，面内が10^{-5} Ωcm，面間がその1000倍と云う実測値があった。そのため，電極材料として多方面に利用されていた。これに対して，固体物理学の帯理論によって解明の糸口をつけたのは1947年の C. A. Coulson の論文[3] であり，更にそれを黒鉛の一枚の分子に適用したのは，1947年の P. R. Wallace [4]*の報告である。炭素粉末では，電子が粒子間の薄い（と想像される）酸化膜や類似の置換基を飛び越えて移動してもよいとの考え方となった。

ここで今一度数々の炭素類（カーボン・ブラック，アセチレン・ブラックなど）の電気抵抗を示した図２を眺めてみると各炭素類を形成する六員環網状平面の大きさの関数として伝導性が増加していると云う関係が見てとれた。それで，「多環芳香族化合物は黒鉛シートのきれ端である」との単純な発想で移っていった。

この分野では日本が，そして私達コロイド研究室がめぐまれていた。

その一つは芳香族化合物の合成研究では，日本に世界のリーダー格の研究者が居られた。東大工学部応用化学の牧鋭夫先生，永井芳男先生らで，目的は染料合成であり，建染染料（Vat dyestuff）として厖大な研究と試料があった。その中にビオラントロン，イソビオラントロンなど多数の多環芳香族化合物が含まれていた。



各種炭素の電気抵抗値b（Ωcm)

石墨類		カーボンブラック類	
人造石墨(京都)	0.0249	台湾天然ガスカーボン(10)	0.385
日本黒鉛 CB*2	0.0395	三井合成カーボン (11)	(0.80)
日本黒鉛 Cp	0.0327	日本石油カーボン (12)	0.28
アチソン No. 38	0.0176	東京瓦斯カーボン (13)	0.39
キングフレーキ	0.0290	日本化成カーボン (14)	0.28
平均	0.029	帝國石油カーボン (15)	0.39
アセチレン・ブラック類		マイクロネックス2 (16)	0.20
日窒アセチレンブラック(A)	0.089	平均	0.32
同 (B)	0.089	木炭類	
東海電極特別品	0.065	木炭(火薬用)	2.9×10^{3}
東海電極極光印	0.065	武田活性炭	1.2×10^{3}
平均	0.077	砂糖炭	4.7×10^{3}

図2.　炭素類の電気抵抗（ρ）—圧力（p）曲線（ $\rho=\frac{a}{p}+b$ ）

一方，鮫島研究室に於いては，赤松秀雄先生（当時助教授）を中心に無定形炭素のモデル構造物質として，これら有機化合物が利用されていた。

この段階で炭素類から多環芳香族化合物に研究対象を移し，有機化合物の電導性の研究に入った。時期は1947年8～9月だった。しかし，大海にボートで漕ぎ出す“無手勝流”の心境だった。物理化学の実験室に属していた私は，微小電流測定と云う物理実験と，不純物に最も鋭敏な電気伝導度測定用の試料精製の二つの問題に直面した。前者は，その当時の雰囲気で，物怖じすることなく、物理教室にとび込み，蒲生秀也助手に手解きを受けた。

多環芳香族化合物の精製には，分子性結晶の特徴が生かされた。市販のビオラントロン**をアルカリ水溶液で洗い，濃硫酸にとかして沈殿物と分離し，多量の水に投入して析出させ，それの真空昇華（幸い，戦前購入していた米国Cencoの真空ポンプと，化学教室のガラス細工の名人，大野貢氏の装置作成に助けられた）を繰返すと云う，体力との競争の実験に入った。微小電流測定は研究室にあった昭和初期の古い装置を総動員して測定を始めた。　一方，精製には限界がなく，精製と抵抗測定を繰返した。しかし昇華できることは分子性結晶である有機物の最大の利点で，これからも有機半導体の永遠の特徴になると思っている。1948年2月，ランプ＆スケールの方法で電流を測定していたが，明らかに試料中を電気が流れるサインを見出した。それが報文として受入れられたのは，J. Chem. Phys. ,**18**,810 (1950)の論文である。

勿論（現在も不可能であるが）大きい単結晶は得られて居らず粉末試料であり，親友からも筒の内面の伝導ではないか？との批判に答えることは出来なかった。無論対照実験との比較は充分行って居たが。

２．ビオラントロンに本当に伝導性があるのか？

今では，有機半導体と云う言葉を疑う人はいないが，当時は“その信頼を得る”ことが「有機半導体」と云う分野確立には不可欠であった。その正攻法は，徹底的に有機化合物を精製し，微小電流測定装置を組立てて測定することであろう。

しかし，時間的に制約のある研究推進の立場からは，本当にビオラントロンは半導体かを確立することが急務であった。幸い，当時無機半導体の研究が盛んで，それに関する出版物も多かった。ビオラントロンの伝導性は“悪い無機半導体”の範疇の値であり，まず有機半導体としての地歩を確立しようと考え，第一に着手したのが光によるπ電子の励起による伝導度の増加を確認することの研究であった。その場合，芳香族化合物は，耐熱性にすぐれ，昇華エネルギーが適当に高くて，極めて丈夫な薄膜に出来る特性があり“光電効果”の利用が最適の手段の一つであった。これは，現在でも有機半導体利用の特徴であり、大きな利点となっている。

３．　有機半導体の光電効果

3．1．　光　伝　導

光電効果には3つの現象がある。

①内部光電効果（光伝導）―photoconduction，②外部光電効果―photo-emission，

③光起電力効果―photovoltic effectである。

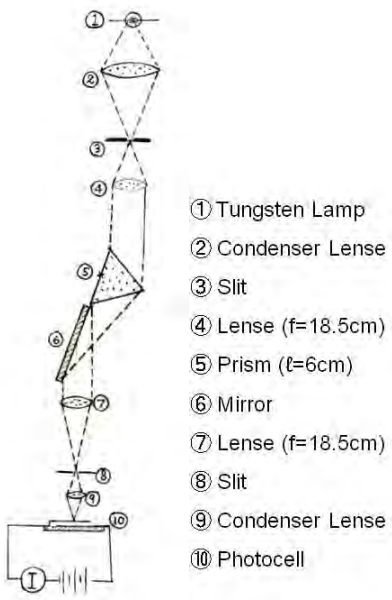
その内，光伝導から実験に着手した。

まず，東芝製500Wの映像用ランプを使って白熱光による定性実験を行い，著しい光伝導特性が出ることを確認，有機物の半導体性について強い自信を得た。

当時の研究経費の貧困は，逆に研究推進に大きな力を与えた。それは「試料がなければ合成すればよい」「装置がなければ手細工でつくればよい」と云う時代だったからである。その一つが，光伝導の実験である。今の時代に，こんな時代錯誤のスローガンを掲げることは非常識であろう。しかし，その中に実験科学の本質が潜んでいる場合も少なくないことを体験した。光伝導の分光実験には，当然分光器が必要であった。

物理，化学の垣根のない時代，物理光学の桑原五郎助教授（鮫島研で，私の最も尊敬していた先達の一人中川鶴太郎博士と高校同門のよしみで）に相談に行った。その時の答えは明瞭そのもの。「井口さんプリズムあげるからつくれよ。鏡は物理教室の神谷ガラス工がつくってくれるから」と日本光学製のプリズムを1個差し出され、私はそれを基に設計製作した。勿論，精度は論じられるものではなかったが，constant deviation-type分光器をつくり，光伝導実験に供した。光量の補正も教わって行った。正に物理の学生実験を地で行く日々であった。

その時の実験ノート（図３）が残っており，「やるべしと方針が決まったら，がむしゃらに実行する雰囲気」は，本稿の冒頭に述べたように，活気を超えて熱気の時代だった。この熱気は，今の時代にも形を変えて残したい。その裏付には時間が必要である。しかしこの忙しい時代だからこそ，研究者として育つには，装置づくりに熱中する時間を持つことを推めたい。



① Tungsten Lamp
② Condenser Lense
③ Slit
④ Lense (f=18.5cm)
⑤ Prism (ℓ=6cm)
⑥ Mirror
⑦ Lense (f=18.5cm)
⑧ Slit
⑨ Condenser Lense
⑩ Photocell

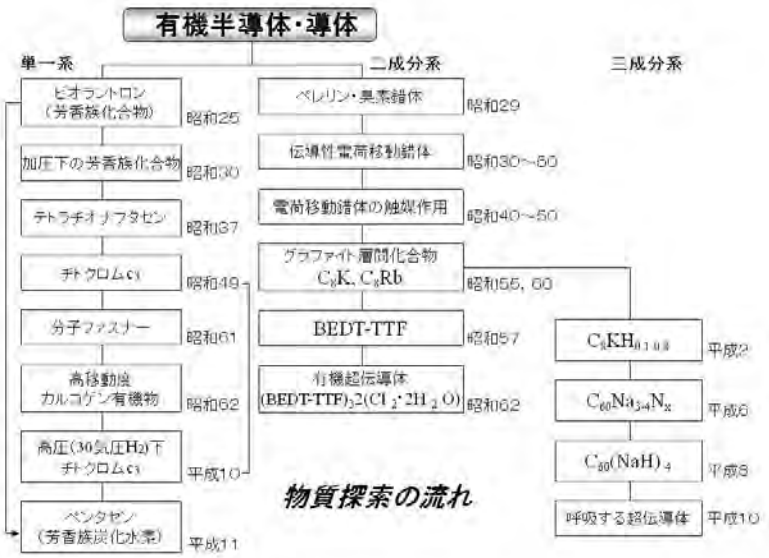
（付記）
③のスリットをどうするかは製作上の悩みであった。
化学教室の大先輩原井健三博士（日本光学）に尋ねた。
これもまた明解な返事。
「２枚の安全カミソリの刃を平行に固定すれば出来るよ」と。
スリットに光を集中するのですぐ変形したが、何度も取換えて目的を果した。
正に貧乏人の智慧の時代であった。

図3.　光伝導の波長特性測定装置

この実験によって，明白な光伝導特性を芳香族化合物が持つことを見出した。この段階で『有機物が半導体性を持つことに間違いない』として，これら一群の多環芳香族化合物を“有機半導体”と呼ぶとして初めて論文に有機半導体の名称を提案した。1954年のことであった[5]。

この1954年の時代，松永義夫博士との共同研究があり、それは「電荷移動錯体の伝導度」の研究である。第一報は1954年のNature[6] に報告したが，この延長上に有機超伝導体がある。しかし，本寄稿は有機半導体に焦点を合せることとして，これについての研究の軌跡は，表1に記すに止める。

表１．有機半導体・導体における物質探索の流れ



３．２． 外部光電効果

光と電子との相互作用として，記述したように外部光電効果がある。所謂光電子放射の現象である。実用的にも光電子放射セル（ Photocell ）として。多数利用されている。

私の場合，外部光電効果との出会いは異色であった。それはある日本語の論文集にドイツの Suhrmann の論文が引用してあり，その中にアントラセンとアルカリ金属（Cs）系の光電子放射の研究が報告されていた7)。これも，非常に先導的な研究であった。

物性研に移って（1965），有機半導体の電子物性を解くために原田義也博士が中心となって真空紫外光分野の研究を始めた。その中でビオランスレン-Cs系の光電子放射特性の研究を開始した。

そこにはSuhrmannの考え方と，松永義夫博士と行った電荷移動錯体系として多環芳香族化合物とアルカリ金属系との組合せがあった。その著しく高い光電子放射効率の研究は多環芳香族化合物が電子放出と云う面からも，半導体としての存在を一層強くし，有機半導体の概念定着に大きい自信となった。

なお，この光電子分光の研究は，有機化合物それ自体の電子構造，更に電子物性に本質的な情報を与えて呉れることを認識し，研究室をあげて，固体状態の有機薄膜の研究に進んだ。この成果は，現在最も重要と考えている有機物と金属等の接合面での電子の挙動を解く鍵を握っていると考えている。

例えば分子エレクトロニクスと云っても，それを有効利用するためには，有機固体からリード線をとり出すことが必要であり，そこには分子レベルでの有機物と金属との異種結合が起る。この解決はきわめてむつかしい問題であるが分子エレクトロニクスの本質の解明にはさけては通れない分野である。

これについては最近の報告がある。

山根宏行，上野信雄，関一彦

有機半導体における電子物性の解明と**制御**，放射光，**22**，（2009）192

これは，有機半導体と云う立場で有機物質を捉えての研究成果である。

この分野は，有機電気物性の本質を解く課題で，その中核を荷う一人だった関一彦名古屋大学教授を病で失ったことは（2008年6月30日）断腸の憶いである。

３．３．光起電力効果

有機物（縮合多環芳香族化合物）と金属とを積重ねたCellに光を照射すると，光起電力効果を示すことをみつけたのも1961年で，それから50年の年月を経た。

これも，芳香族化合物が有機半導体であるとの証としてまとめ[8]，1960年代には，有機半導体は存在することが誰からも認められる時代となった。

なお，“有機半導体”の構築は３つの分野で行われた。その一つは生体中の伝導，二番目はπ電子の伝導性，そしてその三が写真の増感の研究であったことも，今後の展開に於いて記憶しておいてほしい史実である。

本実験の最初の目的は，有機薄膜物性を測定するつもりであったが，実験系を組立てると，外部電場を加えないのに電流が発生した。系はビオラントレン―金属（Pt, Au, Ag, Sn, Pb）。最初は電池が出来たとして，興奮した。しかし，光かもしれないと思って室内の照明を切ったが，相変らず起電力があり，一層興奮した。しかし，今はもう見られない古い建物の中の実験室のため，室に回転窓があり，廊下の照明光がそこから入っていたのに気がついた。それを遮蔽すると電流は流れなくなった。やはり光起電力効果であった。

その系を表2に示した。

このように明確なphotovoltaic効果は見出したが，それらすべてを“有機半導体”の概念の確立に利用した。しかし，この光起電力効果は，新しい展開をめざす分子エレクトロニクスの研究対象として取上げ得る素地を多く残している。

表2.　有機物と金属系の光起電力効果[8)]

芳香族炭化水素	金属	光起電力	
		V(mV)	W
ビオランスレン（+）	Pt(−)	2〜 3	$\sim 10^{-17}$
ビオランスレン（+）	Sn(−)	2〜 8	$\sim 10^{-16}$
ビオランスレン（+）	Pb(−)	4〜14	$\sim 10^{-16}$
ペリレン（−）	Li(+)	0.3〜1.0	$\sim 10^{-10}$
ペリレン（−）	Na(+)	0.3〜1.0	$\sim 10^{-11}$
ビオランスレン(−)	K(+)	0.2〜0.5	$\sim 10^{-9}$

4．　有機半導体の圧力効果

有機半導体確立に大きく貢献したのは，有機分子間が分子間力による弱い結合で成立ち，そのため，強い圧力効果を受けることの実験結果であった。

私が今でも感謝していることに，コロイド研究室をあげて，固体物理学の輪講をしたことである。それは，有機半導体誕生に対する強力な支援となった以上に，高分子科学，界面化学，レオロジー等々，戦後誕生していった物理化学の分野の研究推進や，その裏付をも形成して呉れた。用いた本は，ザイツ（F．Seitz）著“The Modern Theory of Solids”であった。600 頁を越える本中で分子性結晶の記述が，僅か数ページで分子性結晶が未開の分野であることを知った。そして，弱い分子間力（Van der Waals 力）によって組立っている固体に圧力をかけたらどうなるかと云う思いつきも，この物理学の教科書から学んだ。

精製したビオランスロン，イソビオランスロンを，充分には重合していないエボナイトの筒につめて電極をつけ，圧力（4 t / cm ^{2} 程度）をかけて廻りのエボナイトを重合させて硬化させ試料づくりを行った。その状態で 90 ℃ に近い温度で電気抵抗が 106 Ω cmと云う，安心して測定できる高伝導性を示すことを知り，これが圧力に対して可逆性を示したことで，有機固体の伝導性に対するより強い自信を得た[9)]。

次いで何もない化学の実験室で，中古のハンドプレスを購入し，伝導度の圧力変化の実験を行った。資料の直径4mmの棒をシリコン油の中に浮かして電気抵抗を測定した（図4）。その結果も固定試料と同様で4000 kg / cm^2 の圧力下で 10 $^{6\sim7}$ Ωcmの電気抵抗値を示し，それが可逆性を持つことも確認できた。この実験に成功して後，私は物性研究所に移籍した。

物性研では秋本，箕村両氏によって，巨大な高圧実験装置による高圧物理学が展開していった。その中でいち早く有機固体の圧力効果の実験を，両氏の許で共同研究者城谷一民氏を中心に展開していくことが出来，超伝導現象に至る大きい発展分野となった。

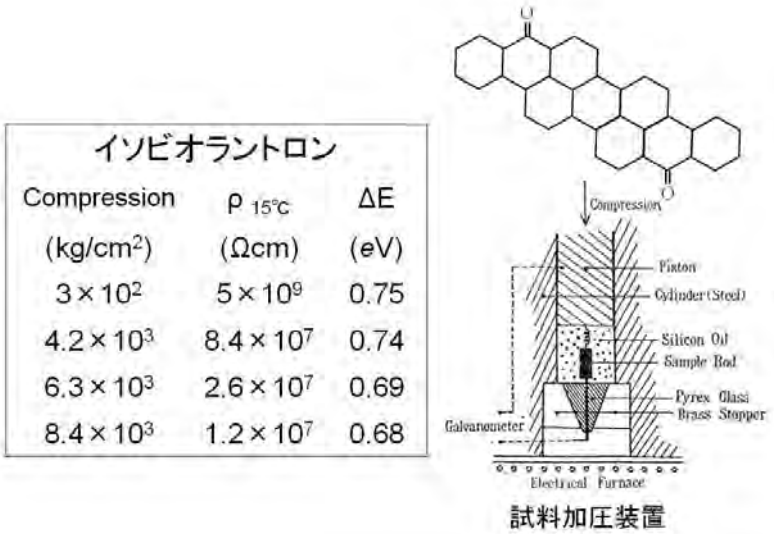


図4. イソビオラントロンの半導体性の圧力効果

おわりに

本稿では，カーボン・ブラックの電気抵抗測定に始まって，縮合多環芳香族化合物（Condensed Polynuclear Aromatic Compounds）に対象を移し，有機半導体に出会った実験研究の軌跡を“生の声”で記述した。とりわけ，“有機半導体の概念の確立”に集中した一文であり，有機伝導体全体についての研究の歴史は，その表題のみを表1にまとめた。その中で，多くのすぐれた共同研究者が成果をあげ，有機物は絶縁体であるとの既成概念を破って「有機固体は電気を流す」とする分野の確立に力を併せて努力を重ねた。この寄稿に当たって，共同研究者の功績に言葉では表せない感謝の気持ちを記したい。

私が幸運だったと思うことは，半導体特性にこだわってその絶対値（absolute value）を狙わず，“光との相互作用”或は“圧力による物性変化”と云った―「他の物性との組合せ」―を取り入れた点だったと思う。

事実，超高純度試料によって，精密な伝導度の測定を実行し結果を得るには，更に10年の歳月を要したからである。

「有機物も電気を流す」ことが当然のこととなって，4分の一世紀が経た。その間に，多くの基礎及び応用両面の研究者，そして技術者の知的好奇心を誘起し。固体物理学の新しい理論分野が拡がりをみせると共に，数え切れない応用例が取上げられ，事実，実用化が始まっている。例えば，有機ディスプレイ，有機EL照明，有機半導体レーザー，色素増感型太陽電池，電気二重層キャパンタ等々である[10)]。

その基本には，利用する有機物はわれわれ人間が考え，それを合成出来ると云う強味があるからであろう。そして，その終点には，われわれが求める機能・物性を持った物質を，設計して合成する“眞の分子設計”がある。

このように過去を振り返ってみると，私は、率直な言葉で“人間教育”をして下さった先輩と、“新概念確立とその発展”に没頭して来た同僚によって築きあげられた“有機半導体分野”の中で生抜いて来ることができた幸運を真底から感謝して、この稿を締めくくりたい。

脚注

* グラフェン（Graphene）の研究の始まりではなかろうか？

** ミケスレンダークブルーBOとして三井化学から市販されていた。
しかし、多量の異物質を混合し、その排除は困難を極めた。

引 用 文 献

１）赤松秀雄, 井口洋夫, 日本化学雑誌, **70**, 1949（昭和24年）, 185.

２）H. Akamatu and K. Nagamatsu, Colloid Sci . , **2**, 1947, 593.

３）C. A. Coulson, Nature, **159**, 1947, 265.

４）P. R. Wallace, Phys. Rev. , **71**, 1947, 622.

５）H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. , **27**, 1954, 22.

６）H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, Nature, **173**, 1954, 168.

７）R. Suhrmann, Z. Phys. , **94**, 1935, 742.

８）H. Inokuchi, Y. Maruyama and H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Jpn. , **34**, 1961, 1093.

９）H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. , **28**, 1955, 570.

10) 堀 靖郎、博士論文「高真空下の有機結晶の電気的性質」
(1972; 東京大学理学系研究科、化学専攻）

11) Y. Hori, S. Iwashima and H. Inokuchi, Bull. Chem, Soc , Jpn. 43,(1970)3294

12) H. Inokuchi, Y. Hiro and Y. Maruyama, Conduction in Low-mobility Materials, (第２回国際会議）1971 ,375 Taylor and Francis Ltd.

13）齋藤軍司, 分子エレクトロニクスの話, (株)化学同人, 2008.

最近 10 年のあゆみ

１．フェロー制度の発足と展開

１． フェロー制度発足と現状

豊田理化学研究所（理研）では研究所として独自の研究を充実・発展させたいという年来の希望を持っていたところ、井口洋夫理事の発案で平成１５年の早い時期から「フェロー制度」創設の検討を開始した。井口先生の呼びかけに応じて、生嶋明理事、石橋善弘理事、高橋理一元理研常務理事が集まり、数回の会合の後、フェロー制度について、以下の点で大凡の合意を得た。

１）目的と名称：研究実績があり、研究意欲のあるシニア研究者（主として大学を定年退職した研究者）に研究活動を継続できる場を提供し、深く真理を探求するための研究基盤の強化と充実をはかるため、「フェロー制度」を発足させること。
２）フェローの専門分野：フェローは基礎科学（物性物理学・物性化学の基礎）を専門とすること。
３）フェローの種類：理研において研究に従事する常勤フェロー（フェローA）とそれぞれの居住地において研究･著作に従事する非常勤フェロー(フェローB)を設けること。
４）フェローの定員および任期：フェローAは毎年３名、フェローBは毎年１−２名採用し、いずれも任期は３年とすること。(従って、フェローAに関しては常時９名在職という状態になる)
５）科学研究費の申請：フェローはできるだけ科学研究費を申請し、研究費の確保に努力すること。
６）フェローの選考および採用：当分の間、フェロー選考委員会は井口（委員長)・生嶋・石橋・高橋で構成し、ただちにフェローの選考にあたること。また、フェロー選考の結果は、豊田章一郎理事長に答申し、最終的な承認をうること。
７）フェロー候補者：フェロー候補者は豊田理研理事の推薦によること。
８）試行錯誤：「フェロー制度」は出来るだけ早期に発足させ、不都合な点が明らかになった場合は、それぞれの時点で改善の努力をすること。
９）事務的諸問題の処理：フェロー制度発足に伴う法律的諸問題は理研事務局で対処すること。

この新事業「豊田理研フェロー制度」は平成１５年６月３０日理事会・評議員会に提案され、承認された。

理事会・評議員会の承認後、フェロー選考委員会は早速フェローの選考を開始し、平成１５年７月２５日、８月２２日、９月８日、１０月３日の委員会を経て、多数の候補者の中から、フェローAとして大東弘二（元山形大教授)、岡田正（阪大名誉教授）の２氏、フェローBとして井上久遠氏（北大名誉教授）を最終候補者として選出した。

その後、１１月６日の理事長懇談会を経て、３氏の採用が決定し、平成１５年度内に「フェロー制度」を発足させることとなった。なお、このフェロー選考及び採用プロセスは、その後も踏襲され、現在では完全に定着している。

このようにして発足したフェロー制度であるが、時を経ずして手直しすべき点がいくつか明らかになった。その第１は、実験系フェローの研究は単独で実施するのが困難な場合もあるということである。この点に関して、平成１７年９月以降実験系フェローの研究活動を補助すべく技術補助員（４名）が採用され、研究の効率が飛躍的に上昇した。第２は、フェローＡの任期３年は短すぎることである。これについては、任期３年のフェローＡ全員に１年間の任期延長をもって対処した。また、平成２０年度からはフェローＡの任期４年（５年までの任期延長あり）に改めた。ただし、フェローＢについては、任期３年（延長なし）で、フェロー制度発足時と変更はない。

その間、フェロー選考委員会では、委員長が井口理事から石橋理事に代わり（平成１９年４月)、井上博允理事が委員として加わった。

さらに、平成１９年１１月頃から、研究所としての理念を明確にして、尚一層の独自色を出すべく検討を重ね、「２１世紀の情報社会を維持・発展させるには、光科学の成果の応用および光を利用した情報通信網･情報処理技術を支えるための機能性材料の発展が必要不可欠である」との認識にたち、主要テーマとして、
（１）「光と物質の相互作用」
（２）「機能性材料の探索」
を決定した（平成２０年１月２１日フェロー選考委員会)。現在、フェローの選考にあたっては、この方針が尊重されている。

２．フェローの研究活動

現在在任中もふくめてこれまで在籍し研究活動に従事したフェローと主たる研究テーマを第１，２表に示す。

フェローＡ の研究成果はフェロー発表会（毎年１回)、フェローＢ の研究成果はフェロー講演会（毎年１回）で報告されている。また、フェローの内部研修的な意味合いを持つフェロー・セミナーも随時の開催されている。このような会合は豊田理研外の研究者にも開かれており、発表会・講演会には５０ー１００名程度、セミナーには１５名程度の参加者がある。　また、フェローＡ、フェローＢの研究成果は、毎年刊行されている豊田理研報告にも掲載されている。

第１表　フェローＡの主たる研究テーマ

氏　名	任　期	専門分野	研　究　テ　ー　マ
大東弘二 （元山形大教授）	2004.1.1 ～ 2007.12.31	高分子物性	強誘電性高分子単結晶の製法、構造および物性の研究
岡田　正 （阪大名誉教授）	2004.1.1 ～ 2008.3.31	液体構造	液体・溶液の分子間相互作用に関する基礎研究
吉原經太郎 （分子研名誉教授）	2004.10.1 ～2009.3.31	光化学	紫外光照射による湿潤空気からの水滴生成
田中一英 （名工大名誉教授）	2004.10.1 ～ 2008.3.31	金属物性	ナノ構造合金における水素吸蔵放出機構の研究
若林　肇 （元山村硝子 研究所所長）	2004.10.1 ～2008.9.30	ガラス工学	任意の屈折率分布を持つガラス材料の実現に向けて －多成分系拡散理論を用いたガラス中のイオン交換過程の予測－
水谷宇一郎 （名大名誉教授）	2005.4.1 ～2009.3.31	固体物理	複雑構造を持つ Hume-Rothery 合金の相安定化機構に関する研究
正畠宏祐 （名大名誉教授）	2005.4.1 ～2009.9.30	反応速度論	分子-固体表面間相互作用が顕在化する表面反応素過程の解明
張紀久夫 （阪大名誉教授）	非常勤フェロー 2004.4.1 ～2006.3.31 2006.4.1 ～2010.3.31	量子光学	微視的非局所応答理論の新展開
北川禎三 （分子研名誉教授）	2006.4.1 ～2010.3.31	酵素化学	ヘム蛋白質におけるアロステリック効果の構造化学
松井正顯 （名大名誉教授）	2007.4.1～	磁気物性 材料物性	超磁歪現象の発現機構とモルフォトロピック相境界に関する研究
岩田末廣 （分子研名誉教授） （総合研究大学院大名誉教授）	2008.4.1～	理論化学 量子化学 計算化学	分子間相互作用理論とその分子クラスターへの応用

樋渡保秋 （金沢大名誉教授）	2008.4.1～	物性理論 計算科学	分子シミュレーション法によるナノスケール現象の研究
中山恒義 （北大名誉教授）	2008.10.1～	物性理論	複雑不規則系の物理に関する理論研究
山口　兆 （阪大名誉教授）	非常勤ﾌｪﾛｰ 2008.4.1 ～2009.3.31 2009.4.1～	量子化学	化学反応における対称性の破れの理論
大野公一 （東北大名誉教授）	2009.4.1～	物理化学	ポテンシャル表面解析法の開発と応用
元島栖二 （岐阜大名誉教授）	2009.4.1～	無機合成化学	カーボンマイクロコイル（CMC）の成長メカニズムの解明
佐藤正俊 （現名大教授）	2010.4.1～	固体物性	物質開発の科学
中島信昭 （現阪市大教授）	2010.4.1～	レーザー化学 光化学	高強度レーザーによる希土類イオンの価数変化

第２表　フェローＢの主たる研究テーマ

氏　名	任　期	専門分野	研 究 テ ー マ
井上久遠 （北大名誉教授）	2004.1.1 ～2006.12.31	光物性	フォトニック結晶導波路の光学応答 ―非線形相互作用―　の研究
天谷喜一 （阪大名誉教授）	2004.12.1 ～2005.11.30	低温磁性 高圧物性	圧力誘起超伝導の探索
水崎隆雄 （京大名誉教授）	2006.4.1 ～2010.3.31	低温物理	超低温物理学の基礎研究と応用的研究
本並正直 （前ﾄﾖﾀ紡織㈱社長）	2006.6.23 ～2009.6.30	―――	自動車将来技術調査研究

入江正浩 （九大名誉教授）	2007.4.1 ～2010.3.31	光化学	ジアリールエテン単結晶のフォトメカニカル機能
梅澤喜夫 （東大名誉教授）	2008.6.1～	分析化学	見えないものを見えるようにし、測れないものを測れるようにする
加藤康司 （東北大名誉教授）	2008.6.1～	トライボロジ	トライボケミストリーの基礎研究

第３表　フェローＡの専門分野および研究成果

年度	在籍者数	専門分野		研究手法		発表論文	科学研究費		
		物理系	化学系	理論	実験		申請数	採択数	採択率(%)
16	5	1	4	0	5	28	3	0	0
17	7	2	5	0	7	22	8	4	50
18	9	3	6	1	8	61	3	1	33
19	10	4	6	1	9	51	3	1	33
20	10	5	5	4	6	80	6	3	50
21	10	4	6	6	4	———	7	5	71
22	9	4	5	5	4	———	———	———	———
						計	30	14	47

第３表からもわかるように、フェローは活発な研究活動を続けており、成果も着々とあがっている。発表論文も、１フェロー当たり年平均で５ー８編のレベルで非常に高い。さらに、この表で特に注目すべき点は、科学研究費の採択率が全国平均の２０ー２５％と比較しても、極めて高い事であり、フェローの研究活動が高い評価をうけていることが伺える。

３． フェロー制度の発展に向けて-------結語にかえて------

以上のように、豊田理研の「フェロー制度」は発足以来約６年が経過した。フェローAの先生方が、理研に居を構え、自由な雰囲気のなかでそれぞれの研究課題をもって研究生活を楽しんでおられるのは、フェロー制度が成功している何よりの証拠である。「フェロー制度」そのものも、フェローＡ、フェローＢの先生方の活躍により全国的に知られるようになり、あわせて豊田理研の知名度も明らかに上ってきている。総じて、フェロー制度の当初の目標は徐々に達成されつつあるといえる。従って、現在のフェロー制度運営の基本方針を堅持していって良いであろう。

しかし、フェロー制度を豊田理研の基幹事業のひとつに位置づけ、さらに充実・発展させ、研究所としての研究活動の幅をひろげる為には、若干の規模拡大が望まれる。フェローの定員数として常時フェローＡ１５名、フェローＢ５名を保持したい。フェローの数が増えることにより、物理系・化学系、理論系・実験系の間のバランスがとりやすくなる（現在は時間経過の中で平均化されるようにつとめている）という利点のほかに、フェローの間の協力関係の可能性が増し、より質の高い研究成果が出てくる事が期待される。

勿論、このように若干の規模拡大をはかったとしても、規模の点では他の巨大研究所と太刀打ち出来ないだろう。したがって、豊田理研としては、国際的にも高い評価が得られるような、特徴のある研究所（「小粒でも山椒のようにピリリと辛い」研究所）の実現を念頭において、フェロー制度を運営していくことが肝要であろう。

石 橋 善 弘（豊田理化学研究所理事、フェロー選考委員会委員長）

２．特定課題研究

平成１６年度（実質は平成１５年末）のフェロー制度発足と同時に、それまで存続していた「特別研究」制度の見直しが行われ、「特別研究」の不十分な点を改善した新しい制度として、平成１８年度はじめに「特定課題研究」が発足した。

「特定課題研究」は、（１）中長期的に見て重要と考えられる研究課題でありながら、場合によっては十分な支援が得られていない分野を支援すること、（２）そのような分野で頑張っている若手研究者を育て、５ー１０年先に指導者になれる様支援すること、（３）豊田理研の研究が外部から見えるようにすること等を目的にしている。

そのために、本「特定課題研究」の研究テーマの選定、研究実施の中核をなすコア・メンバーの選出にあたっては上記の制度の目的（１）、（２）を勘案している。さらに、研究会はできるだけコア・メンバーの所属研究機関で開催することなどの工夫をして、広域性が保たれる様に留意している。ただし、研究遂行上の具体的な手法については、研究推進責任者（理研理事）に一任されている。

１テーマは２年間継続を原則とし、テーマごとに年２００万円の予算を計上している。

平成２２年１月現在で２件の「特定課題研究」が終了し、２件継続中である。

石橋善弘（豊田理研理事）

（1）特定課題研究「ナノトライボロジー」（平成１８，１９年度）

研究推進責任者：石橋善弘理事

コア・メンバー：三浦浩治（研究代表者、愛知教育大学教授)、
栗原和枝（東北大教授)、松川宏（青山学院大教授)、
川勝英樹（東大教授)、鈴木勝（電通大教授）

摩擦は古くから工学的･応用技術的にも重要問題であるにも拘らず、マクロあるいはミクロレベルの基礎に立つ研究活動が行われるようになったのは､摩擦研究の長い歴史の中ではそれほど古い事ではない。特に、ナノレベルの摩擦機構の問題に立ち入れるようになったのは、各種の顕微技術が進歩してきたごく最近であり、「ナノトライボロジー」としての研究分野が認知されるようになってまだ日も浅い。このような背景のもと、最初の特定課題研究として、「ナノトライボロジー」が設定された。

本研究期間中、青山学院大、東北大、東大生産研、電通大、豊田理研などで６回の研究会を開催し、各地の専門家を招待して活発な研究討議を行った。通常の研究活動のほか、本研究グループの発議をもとづき、若手夏の学校（平成１８年９月)、物理学会シンポジウム「ナノスコピック系の摩擦の物理：摩擦の素過程と制御」（平成１９年３月鹿児島大)、「ナノトライボロジー」国際会議（平成１９年９月伊良湖）などが開催された。物理学会シンポジウムでは、約１００名の参加者があったが、その中には物理学会初参加という化学系研究者の顔も見られ、化学系研究者と物理系研究者の交流の場を提供したかたちとなった。愛知教育大学「摩擦の科学」研究推進事業の一環でもあった「ナノトライボロジー」国際会議（豊田理研協賛）には、日本を含め１１ケ国から約１００名の参加者があった｡応用よりも基礎科学に重点をおく摩擦関係の国際会議としてはおそらく世界初の試みであり、海外からの参加者に与えたインパクトも大きい。

研究成果は、豊田理化学研究所平成１８、１９年特定課題研究「ナノトライボロジー」研究成果報告書（平成２０年３月）に収録されている。

石橋善弘（豊田理研理事）

（2）特定課題研究「細胞の力学応答機構」（平成１９、２０年度）

1. 研究目的と研究体制

1.1 研究目的

生体の基本的構成要素である細胞のうち，多くの細胞はそれぞれの部位において外部からの力学的刺激を感知するセンサー

「メカノセンサー（力覚）」を有して機能を発揮しているが，細胞の感知機構と応答する機能については解明されていない未知の部分が多く，最近新分野の研究課題として研究者の注目を集めてきている．

かかる状況を踏まえ本特定課題研究では，外力としてせん弾力，張力，静水圧を想定し，これらの力学条件下で機能する血管内皮細胞，骨細胞，軟骨細胞を主たる対象として，これら細胞の力学部位とその機構を解明することを目的とする．

このため，力覚細胞の機構解明に関わる研究を進めている複数の大学研究者を委員として，研究課題を「細胞の力学応答機構」と設定し，平成 19，20 年度にわたり医工連携のセミナーを開催して，報告された研究について集中的に徹底討論を行い，また情報交換の時間を多く設けて研究者間の交流と将来展望の把握に役立つことを目指した．

1.2 研究体制・研究方法

1.2.1　研究委員（6 名）

・永井伸樹（財団法人豊田理化学研究所　理事）
　本特定課題研究の企画・推進，セミナーの開催，研究のまとめ

・佐藤正明（大学研究者代表　東北大学医工学研究科医工学専攻　バイオメカニクス　教授）
　分担テーマ：細胞の力学応答に対する細胞接着部位の果たす意義

・曽我部正博（名古屋大学医学系研究科医科学専攻　生物物理学　教授）
　分担テーマ：細胞張力センサーの多様性と役割の解明

・安藤譲二（東京大学医学系研究科生体物理医学専攻　バイオメカニクス　教授）
　分担テーマ：内皮細胞の流れせん断応力感知・応答機構

・谷下一夫（慶應大学理工学部　バイオメカニクス　教授）
　分担テーマ：管腔ネットワーク形成におけるマイクロナノバイオメカニクス

・安達泰治（京都大学工学研究科機械理工学専攻　バイオメカニクス　准教授）
　分担テーマ：骨細胞の力学応答における細胞骨格アクチン構造の役割

1.2.2　セミナー参加者と研究発表

各セミナーとも研究者委員の研究室に所属する教授，准教授，講師，助教，大学院生，学部学生，研究生および任意参加者が集合して 2 日間にわたって開催し，毎回各研究室からそれぞれ複数の報告者を指名して研究成果について討論する．1 人の持ち時間は 40 分，発表時間は 15 分とする．1 日目の夕食後は交流の場を設けて自由討論を継続する．

2．研究活動

2.1　研究打ち合わせ

月日：平成19年4月27日（金）；　場所：仙台国際センター；　出席者：研究委員6名

議題：特定課題研究の内容と活動方針

特定課題研究の趣旨説明と採用の経過説明，各委員の研究内容紹介，セミナーの開催方法，経費等の説明ほか

2.2　第1回セミナー

月日：平成19年10月12日（金）13日（土）；　場所：名古屋グリーホテル　参加者：33名

基調講演：「細胞力覚の諸問題」　曽我部正博（名大）

研究発表：

(1)「骨細胞の力学刺激応答；細胞突起・細胞間ネットワークの意義」　青沼有紀（京大）

(2)「接着班におけるメカノトランスダクション；力学刺激によるアクチン重合の制御」　平田宏総（名大）

(3)「力学的刺激による胚性幹細胞の血管細胞への分化誘導」　清水信隆（東大）

(4)「アクチンフィラメントの構造変化に対するFRET解析」　伊藤一志（東北大）

(5)「毛細管様ネットワーク形成のせん断依存性」　谷下一夫，安陪順紀（慶應大）

(6)「磁気ピンセットによる細胞内操作と局所力学刺激」　植木洋輔（東北大）

(7)「膜張力で誘起される大腸菌機械受容チャンネルMscLのゲーティングに関する分子動力学シミュレーション」　澤田康之（名大）

(8)「移動性細胞の運動メカニクス；力学的因子・生化学因子の相互作用とその役割」　O. k. オモンディ（京大）

(9)「血管内皮のATPレセプターを介したメカノトランスダクション」　山本希美子（東大）

(10)「胆管上皮細胞による管腔形成」　深澤一知（慶應大）

2.3　第2回セミナー

月日：平成20年6月20日（金），21日（土）；　場所：仙台秋保グランドホテル；　参加者：29名

研究発表：

(1)「アクチンフィラメントのねじりによるコフィリン - アクチン結合阻害作用の熱力学的考察」　井上康博（京大）

(2)「単離アクチン束の張力伝達能力の計測」　松井 翼（東北大）

(3)「機械受容チャンネルの開口時に起きる構造変化を FRET 法を用いて観察する」　町山裕亮（名大）

(4)「細胞内の分子群は力学的刺激を受容し集合するか？」　辰巳仁史（名大）

(5)「アクチンフィラメントの分子構造・機能ダイナミクス解析」　松下慎二（京大）

(6)「3次元毛細管様ネットワーク形成のせん断応力依存性」　阿部順紀（慶應大）

(7)「高せん断応力環境対する血管内皮細胞の機能応答」　坂元尚哉（東北大）

(8)「流れずり応力によるマウスES細胞の動脈内皮細胞への分化」　桝村智美（東大）

(9)「管腔構造形成に伴う胆管上皮細胞の機能発見」　小松那也（慶應大）

2.4　第3回セミナー

月日：平成20年11月21日（金），22日（土）；　場所：京都関西セミナーハウス；　参加者：35名

研究発表：

(1)「血管内皮細胞における局所力学刺激依存リモデリングの解析」　植木洋輔（東北大）

(2)「Shear stressとcyclic strainに対する細胞応答の比較」　清水信隆（東大）

(3)「小型肝細胞，肝星細胞および血管内皮細胞による３次元積層共培養モデル」
粕谷淳一（慶應大）

(4)「焦点接着班分布の制御と細胞外基質の変形に伴う移動性細胞ケラトサイトの移動方向変化」田原大輔（京大）

(5)「乳酸 - グリコール酸共重合体薄膜の分解・吸収に応じた小型肝細胞の積層化」
田母神 龍（慶應大）

(6)「繰り返し伸展刺激を負荷したマクロファージのMMPs産生」　大矢光輝（東北大）

(7)「アクチンフィラメント長さとタンパク質結合部位の関係；ブラウン動力学解析」
島田義孝（京大）

(8)「コフィリン結合によるアクチンフィラメントの構造と物性の変化」早川公英（名大）(9) 機械受容チャネルMscSの細胞質ドメインの構造変化とゲーティング」町山裕亮（名大）

３．研究報告書の作成

平成21年度に入り報告書の作成に着手した．今回のような企画は過去に例がなく，セミナーでの討論を主要目的としたため，
その膨大な内容を盛り込むことを避け，各大学の研究アクティビティをできるだけ明確に示すことや，後進に対して研究上の指針を与え得る構成となることにも留意して編集を行い，225頁の報告書をまとめて12月に豊田理化学研究所に提出した．

４．研究所感

本特定課題研究では，細胞生物物理学，細胞情報医学，循環生理学，生体医工学などを専門とする医学系研究者と，バイオメカニクスを専門とする工学系研究者が連携し、生体の基礎構成要素であるミクロの細胞を中心に据えて，力覚細胞の挙動と機能について多方面から論じものである．2年間の研究では力覚細胞に関する研究が飛躍的に進展したとは言えず，未知の部分も多く残されているため，基礎研究がさらに精力的に進められることを期待したい．また皮膚細胞，骨格筋細胞，聴覚系細胞などの力覚細胞にも研究対象が広げられることが望まれる．さらに，細胞の力学応答機構の解明が単に基礎研究にとどまらず，動脈硬化，メタボリックシンドローム，骨粗鬆症などの病態解明や予防方法の開発等に具体的に応用されることを願ってやまない．

このような新規の研究分野は最近世界的にも注目されて，国際会議などでの研究発表が盛んに行われるようになり，国内でも，本特定課題研究を契機として研究委員グループの共同研究が始まり，文部科学省の高額科研費を取得するところまで来ている．

最後に，豊田理化学研究所が設定した方式に沿って行われた今回の特別課題研究は参加者から絶大な好評を博し、積極的な協力を得て成功裡に終了できたことを記して，活動状況の報告を結びます.

謝辞

特定課題研究の実行に際し適切なご指導と経費等を含めて多大なご支援を賜った財団法人豊田理化学研究所に対し，深甚の謝意を表します.

セミナー開催にあたっては，名古屋大学，東北大学および京都大学の委員の研究室諸兄に準備・会議進行等でご協力を賜り，また研究報告書は京都大学の方々の半年にわたる精力的なご活躍によって作成されましたことに対し，深く感謝いたします

永井伸樹（豊田理研理事）

（３）特定課題研究「ぬれ・接着・破壊の物理」（平成２０、２１年度）

研究推進責任者：石橋善弘理事
コア・メンバー：奥村剛（研究代表者、お茶の水女子大教授）、
土井正男（東大教授）、山崎義弘（早大准教授）、
戸田昭彦（広島大教授）、佐藤勝彦（東北大 PD）、
山口哲生（東大助教）、田中良巳（北大 PD）、
萩田克美（防衛大講師）、奥薗透（東大講師）

1991 年にノーベル物理学賞を受賞した故 de Gennes 教授は、高分子、液晶、コロイドなど古くから物理学以外の分野で研究されてきた固体と液体の中間に位置するソフトな物質群（ソフトマター）が示す諸現象にも、シンプルで普遍的な物理学的原理が潜んでいることを明らかにした。そのような視点に立って、物質としてのソフトマターのみならず、ソフトマターが示す複雑な現象を対象とする研究分野が発展してきている。特に我が国では若手研究者により「ぬれ・接着・破壊」をキーワードとする研究軸が開拓されてきており、例えば、液滴やバブルの動力学、高分子ゲルの破壊、粘着テープの接着等について、新しい物理的理解がもたらされている。

本特定課題研究では、ぬれ・接着・破壊現象を物理学的手法で考察してきた若手研究者が中心になって、この分野をさらに発展させ周知していくことをめざしている。そのためには、いくつかの独立した、しかし密接に関連を持った研究が平行して進むことが望ましいが、すでに本特定課題研究の活動を通じて、各メンバーは、他のメンバーの研究から刺激を受け、自身の研究を深化させたり、新しい研究課題の着想を得たりして、それぞれに成果をあげてきている。

また、毎回持ち回りで研究会を組織することにより、若手メンバーは研究グループ運営面での経験も積んできた。

平成２２年１月までに、お茶の水大、東北大、広島大、防衛大、東大、北大、早大の順で７回の研究会を開催した（平成２２年３月に最終回研究会を豊田理研で開催予定）。毎回、コア・メンバー以外の参加者も多く、時間を大幅に超過して有意義な議論がなされ、狙い通りの成果があがっている。

以下に、各研究会の講演者および講演題目を示す。

第１回　平成２０年５月 24 日（土）　お茶の水女子大学
１．土井正男（東大）「はじめに」
２．奥村剛（お茶大）「研究紹介」
３．研究メンバー（＊）研究紹介ダイジェスト版

第２回　平成２０年 10 月 11 日(土)　東北大学
1.　山崎義弘(早大)「研究紹介」
２．田中良巳(北大)「研究紹介」
３．佐藤勝彦(東北大)「研究紹介」

第３回　平成２０年 12 月 20 日(土)　広島大学
1.　山口哲生(東大)「粘着性ゲルのすべり摩擦におけるカオス転移とグーテンベルグ－ リヒター則」
２．松原弘樹(九大)「界面活性剤水溶液表面でのアルカンレンズの薄膜形成と表面凝固」
３．萩田克美（防衛大)「タイヤ・ゴム材料の次世代デジタルエンジニアリングに向けてー破壊・接着がもたらす役割とモデルの思考(仮)ー」

第４回　平成２１年３月 13 日(金)　防衛大学校
1.　奥薗　透(東大)「乾燥現象のモデル化と解析」
２．蕪木 英雄（原研）「原子スケールの破壊シミュレーション」
３．戸田 昭彦（広島大）「高分子の変形・流動・剥離」

第５回　平成２１年５月 23 日(土)　東京大学
1. 清水　順一郎（JAXA）「微小重力環境と表面張力」
2. 山崎　義弘(早大理工)「粘着テープ剥離で観られる時空パターン形成のモデリング」
3. 田中　良巳（北大電子研）「降伏・再硬化・ヒステリシスが破壊強度に及ぼす 影響」

第６回　平成２１年８月 29 日(土)　北海道大学
1. 中垣俊之（北海道大）「粘菌行動の情報処理とダイナミクス」
2. 佐藤勝彦（東北大）「筋肉の自励振動」
3.　萩田克美（防衛大）「フィラー充填高分子系のフィラー界面での接着の効果のシミュレーション研究 ～タイヤ・ゴム材料の次世代デジタルエンジニアリングに向けて～ 」

第7回　平成２１年12月12日（土）　早稲田大学西早稲田キャンパス

１．前田真吾（早稲田大学）「ケミカルロボットの設計」

２．山口哲生　（東京大学）「高分子ゲルを用いたゆっくり地震のモデル験」

３．奥薗　透（東京大学）「乾燥の物理」

４．戸田昭彦（広島大学）「ホットメルト型粘着剤と耐熱性」

奥 村　剛（お茶の水女子大学教授）

石 橋 善 弘（豊田理化学研究所理事）

（４）特定課題研究「核形成の学理と応用」（平成２１、２２年度）

研究推進責任者：石橋善弘理事

コア・メンバー：橋本健朗（研究代表者、首都大准教授)、
吉原經太郎（理研元フェロー、分子研名誉教授)、
村上正隆（気象研研究室長)、石坂昌司（北大准教授)、
川崎昌博（京大教授)、高鳥芳樹（豊田中研研究員)、
梶井克純（首都大教授）

気相または液相から原子・分子が凝集して、液体や固体（結晶）が出来る現象は世の中にあまねく見られる相転移現象であり、また実用的にも重要な過程である。核発生後の成長過程は熱力学的な観点から十分な議論が行われている。また、その初期過程である核形成過程そのものの議論は近年クラスター科学やナノサイエンスの観点から理解が進みつつある。このような観点に立って雲（霞）、雨・雪の生成について考えると、粒子の成長過程に関しては、これまでエアロゾルを基点にした雲物理学が果たしてきた役割は大きい。しかし、その基礎となる核形成過程については、更なる分子論的解明が十分に行われる必要がある。この分野は水の供給や気象の問題として極めて重要であり、分子論的解明が地球温暖化や人工降雨などと関連付けられれば意義深い。このような趣旨のもと、特定課題研究「核形成の学理と応用」が設定された。

グループの研究活動として、これまで首都大学、豊田理研、京大、北大で研究会を開催し、研鑽につとめた。各回の講演題目と講演者は、下記の通りである。

第１回　平成 21 年５月１６日　首都大

１．川崎昌博（京大）「大気ハロゲンエアロゾルとその分析法」

２．橋本健朗（首都大）「水クラスター・水和クラスター」

３．吉原経太郎（元理研フェロー）「光誘起による空気からの水エアロゾル・水滴生成」

第２回　平成 21 年８月１日　豊田理研

１．石坂昌司（北大）　「気相中における単一微小水滴のレーザー捕捉・顕微分光：光誘起水滴発生機構と過冷却水滴の相転移に関する研究」

２．梶井克純（首都大）　「夜間の都市大気の窒素酸化物除去過程とエアロゾル」

３．松見豊（名大）　「名大太陽研におけるエアロゾル計測装置の開発応用と粒子生成メカニズム解明の実験に関して」

第３回　平成 21 年１１月７日　京大

１．高鳥芳樹（豊田理研）「気相反応・粒子生成シミュレーションとその応用」

２．村上正隆（気象研）「気象改変－科学的基礎と人工降雨技術の現状-」

３．（東北大・森田明弘）「電解質水溶液の界面構造と不均質大気化学での役割」

第４回　平成 22 年１月２３日　北大

１．古川義純（北大）　「氷結晶成長を支配するタンパク質－氷点下に生きる生物はいかにして凍結を回避するかー」

２．河村公隆（北大）　「大気環境中の有機エアロゾルの組成、起源、変質と吸湿特性」

３．大峯巌（京大）　「水のミクロレベルのダイナミックスと相転移、反応」

上記からもわかるように、研究会では、コア・メンバーの研究報告のほか、名大、東北大、北大、京大から専門家を招き講演をお願いし、中味の濃い討論を行って来た。

メンバーの専門分野、研究対象とも非常に幅広いのがこのグループの特徴だが、交流を通じで参加者それぞれの研究を普段と異なる視点で見つめなおす機会となっており、また外部からも極めて重要かつ興味深い研究課題を取り上げているとの評価を頂いている。外国で活躍する研究者を招くなど国際性も高め、将来世界的広がりを持つ新しい学問の潮流を生み出し、この研究会がその種であったといわれるような活動をしていきたい。

橋 本 健 朗（首都大学東京准教授）
石 橋 善 弘（豊田理化学研究所理事）

３．学術談話会の活動

（１）物性談話会

東海地区における物性物理学研究者の定期的な討論の場として、昭和３８年６月にスタートした。現在約７０名の会員を擁し、事務連絡費として年１０００円程度の会費を徴収している。事務局は名古屋大学工学研究科応用物理学専攻事務室におかれ、平成１０年以降は折原宏（現北大教授)、守友浩（現筑波大教授)、田仲由喜夫（名大准教授）の諸氏が世話人として豊田理研との連絡を担当してきた。

豊田理研は共催の立場で、講師旅費・講演謝礼をあわせて年８件、４０万円（１件５万円）の補助を行っている。なお、各年度の講師は名大側が候補者を推薦し、豊田理研理事会で承認されてはじめて講師招聘の手続きができることになっている。

平成１２年１０月には２５０回を記念して特別講演会を挙行した。また最近では平成２１年１２月には第３２４回物性談話会を行った。この間、秋光純教授（青山学院大、専門：超伝導)、安藤恒也教授（東京工大理工学研究科、専門：半導体理論)、永長直人教授（東大工学系研究科、専門：物性理論）等著名な研究者を招聘した。また、名大キャンパスの外に出て、広く聴衆を集める努力もなされており、平成２０年度、２１年度各１回名古屋工大で物性談話会を開催した。いずれの談話会においても、参加者の多寡によらず、極めて専門性の高い講演・討論が行われている。

国立大学の法人化にともない予算方式がかわり、各大学で非常勤講師招聘の資金の確保が困難になっているようであるが、物性談話会講師の招聘は研究機関間の交流、大学院生の教育に役立っている面もあり、極めて大きな成果が得られている。

田 仲 由 喜 夫（名古屋大学准教授）
石 橋　善 弘 （豊田理化学研究所理事）

［表］ 最近10年の物性談話会の講演題目リスト

回	開催日	題　目	講演者	講演者所属（当時）
255	H13. 3. 9	PSEUDO-GAP IN QUASICRYSTALS: A KEY TO UNDERSTAND THEIR STABILITY AND PROPERTIES	Jean-Marie DUBOIS	フランス国立(NANCY)
256	H13. 5.28	メソスケールでの物質系のモデル化 －ポリペプティドなどを例として－	大野　克嗣	イリノイ大学(UIUC)、慶應義塾大学
257	H13. 6. 1	ポリマーゲルと界面活性剤 －その相互差長とハイブリッド材料－	辻井　薫	海洋科学技術センター
258	H13. 6. 7	Edge Radiation : main features, experimental data and possible applications	N. V. Smolyakov	広島大学放射光科学研究センター
259	H13. 7.27	The lipid organization in the skin barrier	Joke A. Bouwstra	Leiden University, Gorlaeus Laboratory
260	H13. 7.18	遷移金属化合物における電荷と磁性 －バンド計算からのアプローチ－	浜田　典昭	東京理科大学
261	H13.12. 5	高温超伝導接合技術と超伝導物理研究への応用	井口　家成	東京工業大学
262	H14. 1.17	Ferroelectric Momories	J. F. Scott	Cambridge University
263	H14. 3.22	YBCO/LSMO接合における異常	柏谷　聡	産総研エレクトロニクス領域低温物理グループ
264	H14. 6. 7	放射光蛍光X線分析法を用いた魚類硬組織中の微量元素分析	吉富　友恭	自然共生研究センター
265	H14. 6.26	遷移金属酸化物における電荷整列と物性	勝藤　拓郎	早稲田大学
266	H14. 7.29	複雑流体の粘弾性相分離現象	田中　肇	東京大学生産技術研究所
267		中止		
268	H14. 9.24	ルテニウム酸化物のスピン三重項超伝導	前野　悦輝	京都大学国際融合創造センター
269	H14.11.25	お金の流れの物理法則 －非線形性と相転移の視点から経済を見る－	高安　秀樹	ソニーコンピューターサイエンス研究所
270	H14.12. 9	THz時間領域分光法による物性研究 －フォトニック結晶とフォノン・ポラリトン－	武田　三男	信州大学
271	H15. 1.16	遷移金属酸化物における相分離状態と強磁性マイクロ分域	森　茂夫	大阪府立大学
272	H15. 1.28	材料開発から電子デバイスの新展開に向けて	鳥海　明	東京大学
273	H15. 5. 9	インクジェット印刷法によるポリマーTFTの作製	川瀬　健夫	セイコーエプソン㈱テクノロジープラットフォーム研究所
274	H15. 6. 5	SPring-8における理研の構造生物学研究	城　宣嗣	理化学研究所
275	H15. 6.16	高分子メゾフェイズの構造形成	太田　隆夫	広島大学
276	H15. 7.22	相関の強い電子系の超伝導	山田　耕作	京都大学
277	H15.10.22	金属錯体における光誘起相転移のダイナミクス －計算機シミュレーションによるアプローチ－	川本　徹	産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門
278	H15.12.16	超伝導のフロンティアースピン三重項超伝導－	北岡　良雄	大阪大学
279	H16. 1.19	微細Siトランジスタ高速化のためのチャネルエンジニアリングと素子物理	高木　信一	東京大学
280	H16. 2.13	微小球によるメゾスコピック光学	五神　真	東京大学大学院量子相エレクトロニクス研究センター
281	H16. 5.25	Polarization Phenomena in Ferroelectrics at theNanoscale	A. Gruverman	ノースカロライナ大学
282	H16. 7. 7	Dynamics of Magnetic Nanostructures	G. E. W. Bauer	デルフト工科大学
283	H16. 8. 3	新しい物理教育実験	富永　昭	筑波大学
284	H16.10.19	量子ドットの帯電効果－もうひとつの近藤効果－	古崎　昭	理化学研究所
285	H16.11.19	立ち上がる回転ゆで卵の力学	下村　裕	慶応義塾大学
286	H16.11.10	強相関電子系酸化物ヘテロ構造による室温動作スピントロニクスデバイスの創成	田中　秀和	大阪大学産業科学研究所
287	H16.12. 7	金属絶縁体転移研究の進展と超伝導	今田　正俊	東京大学物性研究所
288	H17. 1.11	カーボンナノチューブデバイス研究の現状と将来展望	松本　和彦	大阪大学産業科学研究所
289	H17. 6. 9	カーボンナノチューブデバイスの基礎と応用	齊藤　理一郎	東北大学
290	H17. 6. 2	九州シンクロトン光研究センターにおける放射光発生までの推移	富増　多喜夫	九州シンクロトン光研究センター
291	H17. 7.20	シリコン系量子ドットの電子状態制御と機能デバイス応用	宮崎　誠一	広島大学大学院先端物質科学研究科

回	開催日	題　目	講演者	講演者所属（当時）
292	H17. 7.22	Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles	L. M. Liz-Marzan	University of Vigo
293	H17.10.11	空間に保持した単層カーボンナノチューブ ―生成機構とその光物性―	本間　芳和	東京理科大学
294	H17.10.20	Quantum Geometry in Condensed Matter Physics	永長　直人	東京大学
295	H17.12. 1	多軌道を持つ強相関電子系のモット転移	川上　則雄	大阪大学
296	H18. 1.16	フォトニック・フラクタルによる電磁波の局在	本田　勝也	信州大学
297	H18. 7. 5	量子細線の接合と量子統計	押川　正毅	東京大学物性研究所
298	H18. 7.19	準結晶の金属学	蔡　安邦	東北大学多元物質科学研究所
299	H18.11. 6	多重接合型シリコン単電子デバイス －フォトン検出と単電子規則転送への展開－	田部　道晴	静岡大学
300	H18.11.29	ボース・アインシュタイン凝縮 －極微の世界から量子コンピューターまで－	上田　正仁	東京工業大学
301	H18.12.20	ダイアモンド気相合成プロセスの技術革新へのチャレンジ －ダイアモンド薄膜の気相合成プロセスの現状と課題、 そして量産化へ向けて－	高桑　雄二	東北大学多元物質科学研究所
302	H18.12.21	「タンパク3000」とその後	横山　茂之	理化学研究所ゲノム科学総合研究センター、東京大学
303	H19. 1.19	ナノサイエンスとスピンエレクトロニクス	前川　禎道	東北大学金属材料研究所
304	H19. 2. 2	放射線と生命－放射光を用いた生物影響研究－	宇佐美　徳子	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
305	H19. 7. 7	SHG干渉顕微鏡を用いた強誘電体分域、特に反転分域構造の非破壊観察	上江洲　由晃	早稲田大学
306	H19.10.23	データ同化：シミュレーション科学とデータ科学の交差点	樋口　知之	大学共同利用機関法人　情報・システム研究機構統計数理研究所
307	H19.12.12	生体高分子の進化能	伏見　譲	埼玉大学
308	H19.12.14	SiLSI極微細トランジスタにおける信頼性物理の深耕と展望	佐竹　秀喜	株式会社　東芝　研究開発センター
309	H19.12.19	ナノカーボン物質における非平衡現象、熱輸送、電界応答、光吸収	渡辺　一之	東京理科大学
310	H20. 2.20	フェムト秒レーザー分光で観た原子波束ダイナミクス	末元　徹	東京大学物性研究所
311	H20. 3. 3	コバルト酸化物とロジウム酸化物における大きな熱起電力の起源：プリン型バンドによる解釈	黒木　和彦	電気通信大学
312	H20. 3.19	回折格子分光の初歩と放射光ビームライン	斎藤　祐児	独立行政法人　日本電子力研究開発機構
313	H20. 6. 4	ナノスケールの界面で何がおこるのか？ － 従来の界面概念の破綻と新しい界面物理概念の必要性 －	白石　賢二	筑波大学
314	H20.11.17	走査トンネル分光法で見る渦糸物質	西田　信彦	東京工業大学
315	H20.11.19	ソフトマターの界面ダイナミクス	土井　正男	東京大学
316	H20.12.16	電子状態イメージングSTMの開発と高温超伝導体への応用	花栗　哲郎	理化学研究所
317	H21. 1.13	超伝導センサを用いたバイオセンシング	円福　敬二	九州大学
318	H21. 1.14	グラフェンの物理	安藤　恒也	東京工業大学
319	H21. 1.27	ゲノム・合成経路・天然物・医薬品	金久　實	京都大学化学研究所
320	H21. 3. 6	超伝導エレクトロニクス技術を用いた超高感度SQUID磁気センサの応用－ 数十ミクロンの金属異物を見つける新技術開発－	田中　三郎	豊橋技術科学大学
321	H21. 6.29	超伝導の夢を追って	秋光　純	青山学院大学
322	H21. 7. 3	確率過程における物性理論的手法のいくつかの応用例について	大久保　潤	東京大学物性研究所
323	H21. 7. 4	テラヘルツ領域におけるプラズモニック結晶とメタマテリアルの光学特性	宮丸　文章	信州大学
324	H21.12.15	磁化ダイナミクスによる起電力の発生：理論と実験	河野　浩	大阪大学
325	H21.12.22	ラットリングと超電導	廣井　善二	東京大学物性研究所
326	H22. 1.13	高温プラズマの乱流輸送シミュレーション	渡邉　智彦	核融合科学研究所
327	H22. 1.25	単層カーボンナノチューブのCVD合成と光学評価	丸山　茂夫	東京大学
328	H22. 1.26	いくつになっても脳細胞は作られる！	大隅　典子	東北大学

（２）分子科学フォーラム

分子科学フォーラムは，分子科学の内容を他の分野の方々や一般市民に紹介し，また，分子科学の研究者がより広範な科学の内容に触れて自身の研究展開に資することを目的として，1996 年より実施されている講演会である．岡崎市にある分子科学研究所（分子研）との共催事業として実施しており，企画運営は分子研が担当し，豊田理研より賛助を行っている．会場として分子研に隣接する岡崎コンファレンスセンターを利用し，毎年ほぼ 6 回（2009 年度より 4 回）のペースで開催されており，2009 年末までに 82 回を数えている．2001 年度以降の講演題目は下記表の通りである．分子科学は勿論，物理・天文からライフサイエンスまで幅広い分野から著名な研究者の方々を講師としてお迎えして，ご講演を頂いている．その中には，2008 年ノーベル物理学賞を受賞された益川敏英先生（当時京都大学基礎物理学研究所所長）の講演（第 21 回），ならびに 2000 年ノーベル化学賞受賞の白川英樹先生の講演（第 32 回）も含まれる．また，著名なジャーナリストである立花隆氏には第 43 回にご講演頂いている．

当フォーラム設立の趣旨は前記の通りであるが，2008 年度からは一般市民の方々に科学の面白さ・楽しさを広く知っていただく「市民一般公開講座」という位置づけで実施することとなった．これは，昨今の社会情勢の変化，特に，「アカウンタビリティ」という言葉が喧伝され，研究者コミュニティばかりでなく老若男女を問わず広く一般の方々に研究機関の活動や役割を分かり易く伝えることの重要性が益々増加している現状を鑑みた上での対応である．実際の企画運営は，分子研の広報室を中心とした広報委員会が行なうように体制が整備された．「市民一般公開講座」としての第一弾（通算 75 回）は，特別企画としてサントリー水科学研究所の樋口直樹所長およびチーフブレンダーの輿水精一氏をお迎えし，「水とアルコールと人生と」という総合タイトルのもとに，それぞれ 50 分程度の講演を頂いた．講演前のコーヒータイムでは，所内の有志によるジャズ演奏をBGMに，サントリーからご提供頂いたウイスキーの試飲会も開催された．試飲会場は多数の参加者で埋め尽くされ，グラスを片手にアルコールと人生について賑やかな歓談が行なわれた．講演自体は 20 時過ぎまで続いたにも関わらず退席者が殆どなく皆が熱心に聞き入り，講演後には活発な質疑・応答が繰り広げられ，最後には質問を打ち切らざるを得ないほどであった．全体として 200 名を超える参加者があり，今までのフォーラムでは殆どお見掛けしなかった中高年の女性の方々が多数参加されていたことは特筆される．引き続いて第二弾として，「カーボンナノチューブの世界にようこそ」という題目で，東北大学大学院理学研究科の齋藤理一郎教授にご講演頂いた（通算 76 回）．こちらの方も 200 名近い参加者があり，特に，高校生の皆さんが多数出席されていた．

一方，このような新しいフォーラムへの取り組みを進めて行く上で，以下のような問題点が明らかになった．まず，是非足を運んで頂きたい市民の方々，特に，中学高校の学生さんや社会人の方々は，日程的・時間的余裕が余りなく，開催の時期に関して十分な検討が必要である．年 6 回開催では全ての回で条件を満たすのは困難で，１回あたりの参加者が少ないケースがどうしても発生する．また，講演者の選考の面でも，多くの市民の方々を引き付ける講演を行って頂ける候補者は限りがあり，年間 6 回をベストのメンバーで行なえるとは限らない状況となりつつあった．そこで，2009 年度よりは講演回数を年 4 回に変更し，かつ，対象者層を明確に設定した上でバラエティにとんだ講演を提供することとした．第 81 回には，自然と人との関わりについて活発な評論活動をされている富山和子氏を御招きし，自然環境における農業や林業の重要性についてご講演頂いた．わざわざ関西から来られた方もおられるほど，多くの熱心な参加者が集まって真剣に聴講されているのが印象的であった．また，第 82 回には，資生堂リサーチセンターの東久保和雄氏に，その歴史から開発の裏話まで，化粧品に関する様々なトピックスを分かり易くお話頂いた．当然ながら，女性の方の割合が極めて高い講演会となった．

2009 年度内の残りの２回は, 分子研の研究者が最先端のナノ素材に関する成果についてお話し，また，分子研と同様に自然科学研究機構に所属する核融合科学研究所（岐阜県土岐市）の研究者が，自然界における様々なプラズマと核融合エネルギー利用との関わりについてご紹介する予定である．

以上，分子科学フォーラムのこの 10 年の歩みを概説した．今後も設立の趣旨を尊重しつつ時代の要請に答え，岡崎ならびに周辺市民の方々に今まで以上に愛されるフォーラムとなるよう努めていきたい．

大　島　康　裕　（分子科学研究所教授）

［表］ 最近 10 年の分子科学フォーラムの講演題目リスト

回	開催日	講演題目	講演者	所属（当時）
32	2001･3･14	私の研究と物質科学	白川　英樹	筑波大学名誉教授
33	2001･5･9	ゲノムとは何か？―自然が出した分子科学の知恵と予想される技術発展について―	和田　昭允	理化学研究所
34	2001･6･13	新しい超伝導体MgB_2の発見物語	秋光　　純	青山学院大学教授
35	2001. 7. 4	強相関電子の科学と技術	十倉　好紀	東京大学教授
36	2001.10.24	SPring-8 の拓く新しい科学技術の世界	上坪　宏道	高輝度光科学研究センター
37	2001.12.19	なぜ鏡の中では左右が反対に見えるのか？	高野陽太郎	東京大学助教授
38	2002. 2.13	顕微鏡の感性―ミクロ宇宙とナノ宇宙の美学―	永山　國昭	岡崎国立共同研究機構統合バイオサイエンスセンター教授
39	2002. 6.26	蛋白質が働くメカニズムをレーザー光で解明する	北川　禎三	岡崎国立共同研究機構統合バイオサイエンスセンター教授
40	2002. 7.10	分子で磁石を作る	木下　　實	東京大学名誉教授
41	2003. 1.15	相転移とその周辺―臨界現象からガラス転移まで―	川崎　恭治	九州大学名誉教授、中部大学名誉教授
42	2003. 1.29	一技術者として 20 世紀の反省と 21 世紀への課題	石丸　典生	（株）デンソー相談役
43	2003. 2.12	発見の方法論―アブダクションとセレンディピティ	立花　　隆	ジャーナリスト
44	2003. 3.26	分子と超伝導体	小林　速男	分子科学研究所教授
45	2003. 5.28	極微の魔法、ナノテクノロジー	Heinrich Rohrer	元 IBM フェロー
46	2003. 7.16	ナノテクノロジーの魅力：ヒューマンボディビルディングにむけて	川合　知二	大阪大学教授
47	2003.11.12	エントロピーは環境問題に役立つか？	坂東　昌子	愛知大学教授
48	2003.12.10	物質科学への招待	福山　秀敏	東北大学教授
49	2004. 1.21	元素科学：新機能発現を目指した有機典型元素化学	玉尾　皓平	京都大学教授
50	2004. 3. 3	電子・イオンビームで作るナノテクノロジーの世界	松井　真二	姫路工業大学教授
51	2004. 7. 7	大気環境化学の最近の話題と研究	鷲田　伸明	豊橋技術科学大学教授
52	2004.12.22	地球に優しいナノテクでつくるフィルム型カラフル太陽電池	箕浦　秀樹	岐阜大学教授
53	2004.12.15	レーザーマイクロ・ナノ化学 ―光の圧力を使って分子系を動かし並べる	増原　　宏	大阪大学教授
54	2005. 1.25	量子コンピューティングと物性科学	井元　信之	大阪大学教授
55	2005. 2. 2	科学と社会	平田　光司	総合研究大学院大学教授
56	2005. 3. 2	循環型エネルギー資源の創生を目指した二酸化炭素の還元反応と有機物の酸化反応の開発	田中　晃二	分子科学研究所教授
57	2005. 7.20	ヒトゲノムを極める	清水　信義	慶應義塾大学教授
58	2005. 9. 7	微量元素と生活習慣病	桜井　　弘	京都薬科大学教授
59	2005.11. 9	強光子場科学の最前線―光をまとった分子の世界	山内　　薫	東京大学教授
60	2005.12.14	フォトニック結晶の現状と将来展望	野田　　進	京都大学教授
61	2006.1.11	新発見の 113 番元素	森田　浩介	理化学研究所先任研究員
62	2006.2.15	グリーンケミストリーの課題	御園生　誠	東京大学名誉教授・前日本化学会会長

63	2006.5.17	X 線自由電子レーザー計画	石川　哲也	理化学研究所播磨研究所　放射光科学総合研究センター　副センター長
64	2006.6.14	青いバラの物語	田中　良和	サントリー先進技術応用研究所シニアスペシャリスト
65	2006.9.27	光量子科学の黎明期	霜田　光一	東京大学名誉教授・日本物理教育学会会長
66	2007.1.10	夢を現実にする空間の化学	北川　　進	京都大学大学院工学研究科教授
67	2007.2.28	宇宙史の暗黒時代に迫る ―最遠銀河の発見、補償光学、次世代望遠鏡―	家　　正則	自然科学研究機構　国立天文台教授
68	2007.3. 7	ナノフォトニクス―光技術の質的変革―	大津　元一	東京大学大学院工学系研究科教授
69	2007.6.13	ニセ科学を考える	菊池　　誠	大阪大学サイバーメディアセンター教授
70	2007.6.27	量子乱流―もうひとつのダ・ヴィンチ・コード―	坪田　　誠	大阪市立大学大学院理学研究科教授
71	2007.11.14	ナノテクノロジーで生命を測る	馬場　嘉信	名古屋大学大学院工学研究科教授
72	2008. 2.13	星空に巡らす化学の夢	山本　　智	東京大学大学院理学系研究科教授
73	2008. 2.20	分子が拓く物性革命	高橋　利宏	学習院大学理学部教授
74	2008. 3.12	冷却原子で観る量子論の不思議	久我　隆弘	東京大学大学院総合文化研究科教授
75	2008. 5.21	特別企画「水とアルコールと人生と」	樋口　直樹 奥水　精一	サントリー水科学研究所所長 サントリーチーフブレンダー
76	2008. 6.11	カーボンナノチューブの世界にようこそ	齋藤理一郎	東北大学大学院理学研究科教授
77	2008.10.29	暮らしを変えた化合物たち	佐藤健太郎	サイエンスライター
78	2008.12.17	見るって何だろう ―光は眺めるだけなのか―	腰原　伸也	東京工業大学フロンティア研究センター教授
79	2009. 1.21	たんぱく質のかたちができる仕組みを探る	桑島　邦博	岡崎統合バイオサイエンスセンター教授
80	2009. 3.11	星はすばる、銀河も統（すば）る	児玉　忠恭	国立天文台光赤外研究部・准教授
81	2009. 5.13	水と緑の国，日本～地球環境と日本の農・林・漁業～	富山　和子	日本福祉大学教授
82	2009. 7. 8	女性の美を極める：分子からデザインする化粧品	東久保和雄	資生堂リサーチセンター
83	2010. 2.17	低炭素社会に機能性炭素が役に立つ：次世代電池開発とナノサイエンス	西　　信之	分子科学研究所教授
84	2010. 3.16	プラズマと核融合	伊藤　公孝	核融合科学研究所教授

目　　次

<フェロー>

頁

超熱 CO 分子と Pt(111) 面上に吸着したO 原子との Eley-Rideal 反応の探索 ……正 畠 宏 祐… 1

単一感受率による巨視的 Maxwell 方程式: 総まとめ ……張　紀久夫… 9

NO センサー蛋白質, 可溶性グアニレートシクラーゼ (sGC) の共鳴ラマン
分光による構造化学的研究 ……北 川 禎 三… 17

Ni_2MnGa の中間相変態に伴う超磁歪
……松 井 正 顯・中 倉 俊 典・村 上 大 地・浅 野 秀 文… 27

Absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the
third order single excitation perturbation theory for molecular
interaction ……Suehiro Iwata… 37

非平衡過程のコンピュータシミュレーションに関する諸問題と実証研究 ……樋 渡 保 秋… 51

熱電変換物質クラスレートのガラス的性質とその物理的起源 ……中 山 恒 義・兼 下 英 司… 63

化学反応における対称性の破れの理論 (2)
—化学発光における電子移動機構の理論的解明—
……山 口　兆・鷹 野　優・磯 部　寛・山 中 秀 介… 71

化学構造および反応経路の自動探索 ……大 野 公 一・前 田　理… 79

カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズムの解明……元 島 栖 二… 89

回転する超流動 ^{3}He-A 相の Texture と固有角運動量の検出
……水 崎 隆 雄・高 木 丈 夫… 95

ジアリールエテン単結晶のフォトメカニカル機能—2……入 江 正 浩…105

生細胞におけるセカンドメッセンジャー ……梅 澤 喜 夫…109

水中におけるセラミックスの摩擦と摩耗及び潤滑 ……加 藤 康 司…121

<研究嘱託>

太陽光励起ファイバレーザ用新奇ガラス媒質の創製 ……鈴 木 健 伸…129

強誘電体ナノワイヤ及びナノアイランドの自発分極に関する研究
……藤 沢 浩 訓・中 嶋 誠 二・清 水　勝…135

新生ラット摘出脳幹-脊髄標本における呼吸性ニューロンネットワークに
対する橋結合腕傍核の役割 ……荒 田 晶 子…141

MR 撮像時の高周波電磁波エネルギー吸収量の低減に関する研究 ……齊 藤 一 幸…145

縦型飛行船の飛行実験
……上野和之・内山順史・林　大輔・天工紀彦・平良朝己…151

外力振動による音波エンジンの性能予測 ……琵琶哲志…157

水晶微細加工技術による水晶センサの極限性能実現への挑戦
……安部　隆・板坂洋佑…163

外場に応答する異方性複合粒子の合成とその集積化による高次構造制御
……長尾大輔・早坂健太郎・杉本真貴・今野幹男…167

出会い頭事故低減化を目指したドライバの知覚行動と操作行動の分析 ……小竹元基…171

エバネッセント・マルチフォトンプローブの生成および解像力解析 ……高橋　哲…177

歩容特徴と局所的な見えを用いた特徴点軌跡クラスタリングによる混雑環境下人物追跡
……佐藤洋一・杉村大輔・木谷クリス真実・岡部孝弘・杉本晃宏…181

MRI 環境下における拡張現実感ディスプレイに関する研究
……正宗　賢・白井　悠・佐藤生馬・山下紘正・土肥健純…185

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…191

窒化物磁性体の機能開拓とその応用: 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の
窒素欠損効果 ……竹中康司…195

複数ロボットによる非定常対象のリスクマネジメントシステムと特性評価
……関山浩介・加藤大智・福田敏男…201

Ge/$Si_{1-x}Ge_x$/Si 微細加工構造における異方性局所歪の評価と制御
……中塚　理・水谷卓也・望月健太・酒井　朗・近藤博基・財満鎭明…209

新規 M_XO_Y-Tl_2O-TeO_2 系テルライトガラスの非線形屈折率特性および
非線形発光特性 ……早川知克…213

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…219

低温下での光重合を用いた有機モノリスカラムの開発 ……北川慎也…221

ステンレス鋼の抗菌性に及ぼす結晶構造の影響
……渡辺義見・三浦永理・佐藤　尚…227

＜奨励研究員＞

重度肢体不自由者における眼電位を用いた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…231

医学利用を目的としたメタゲノム解析 ……澤田隆介…235

論文リスト …… 243

講演リスト …… 256

CONTENTS

<Fellow>

Seeking for the products formed from the Eley-Rideal reaction between hyperthermal CO and O adsorbed on Pt(111) ·····Kosuke Shobatake··· 1

Single susceptibility scheme of macroscopic Maxwell equations·····Kikuo Cho··· 9

Resonance Raman investigation on structural chemistry of an NO sensor protein, soluble guanylate cyclase ·····Teizo Kitagawa··· 17

Super magnetostriction with the mesophase transition of Ni_2MnGa ·····Masaaki Matsui, Toshinori Nakakura, Daichi Murakami, Hidefumi Asano··· 27

Absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the third order single excitation perturbation theory for molecular interaction ·····Suehiro Iwata··· 37

The study of molecular simulation for the systems far from equilibrium states and some examples ·····Yasuaki Hiwatari··· 51

Glass-Like behaviors of clathrate compounds as thermoelectric materials and their physical origin ·····Tsuneyoshi Nakayama, Eiji Kaneshita··· 63

Breaking of orbital, spin and charge symmetries in chemical reactions (2) —Theoretical illumination of charge-transfer induced chemi-luminescence reactions— ·····Kizashi Yamaguchi, Yu Takano, Hiroshi Isobe, Syusuke Yamanaka··· 71

Automated exploration of chemical structures and reaction routes ·····Koichi Ohno, Satoshi Maeda··· 79

Resolution of growth mechanism of carbon microcoils (CMC) ·····Seiji Motojima··· 89

Texture of rotating superfluid ^{3}He-A phase and detection of intrinsic angular momentum ·····Takao Mizusaki, Takeo Takagi··· 95

Photomechanical effect of diarylethene single crystals—2 ·····Masahiro Irie···105

Second messengers in living cells ·····Yoshio Umezawa·····109

Friction, wear and lubrication of ceramics in water ·····Koji Kato·····121

<Research Commission>

Novel glass media for solar pumped fiber lasers ·····Takenobu Suzuki···129

A study on the spontaneous polarization in ferroelectric nanowires and nanoislands ·····Hironori Fujisawa, Seiji Nakashima, Masaru Shimizu···135

Role of nucleus parabrachialis complex in respiratory circuit in brainstem-spinal cord preparation isolated from neonatal rat ····· Akiko Arata···141

Study on reduction of high frequency electromagnetic energy absorption during MR imaging ····· Kazuyuki Saito···145

Flight experiments of vertical airship
Kazuyuki Ueno, Kazuhito Uchiyama, Daisuke Hayashi,
····· Norihiko Tenku, Tomoki Taira···151

Prediction of thermoacoustic engine performance by using external force ····· Tetsushi Biwa···157

Challenge to realize ultimate resonant performance of microfabricated quartz sensor ····· Takashi Abe, Yousuke Itasaka···163

Synthesis of anisotropic composite particles responsive to external fields and structure control of colloidal crystals
····· Daisuke Nagao, Kentaro Hayasaka, Maki Sugimoto, Mikio Konno···167

Analysis of driving behavior for decreasing the number of the traffic accidents while crossing non-signalized intersection ····· Motoki Shino···171

Experimental verification of evanescent multi-photon probe and resolution improvement characteristics ····· Satoru Takahashi···177

Tracking people in crowds based on clustering feature trajectories using gait features and local appearances
Yoichi Sato, Daisuke Sugimura, Kris M. Kitani, Takahiro Okabe, Akihiro Sugimoto···181

Augmented reality display system for MRI environment
····· Ken Masamune, Haruka Shirai, Ikuma Sato,
Hiromasa Yamashita, Takeyoshi Dohi···185

Proposal of methods to control Work-in-Process inventory for high manufacturing productivity and agility ····· Rei Hino···191

Novel physical properties of transitional metal nitride magnets and their applications: Effects of nitrogen deficiency on physical properties of antiperovskite manganese nitrides ····· Koshi Takenaka···195

Risk management system based on uncertainty estimation by Multi-Robot and evaluation method of characteristics
····· Kousuke Sekiyama, Daichi Kato, Toshio Fukuda···201

Characterization and control of asymmetric local strain of $Ge/Si_{1-x}Ge_x/Si$ microfabricated structures ····· Osamu Nakatsuka, Takuya Mizutani,
Kenta Mochizuki, Akira Sakai, Hiroki Kondo, Shigeaki Zaima···209

Nonlinear refractive index and nonlinear luminescence properties of novel M_XO_Y-Tl_2O-TeO_2 tellurite-based glasses ····· Tomokatsu Hayakawa···213

Automated negotiation mechanisms in multi-agent systems and their applications to online auctions ····· Takayuki Ito···219

Preparation of organic polymer based monolithic columns using low temperature photo-polymerization……Shinya Kitagawa…221

Effect of crystal structures on antibacterial properties of stainless steels ……Yoshimi Watanabe, Eri Miura-Fujiwara, Hisashi Sato…227

<Promoted Researchers>

Study of communication tool for the severely handicapped based on corneoretinal potential ……Tetsuya Ohya, Hironori Koyama, Masashi Kawasumi, Masao Saito…231

Basic study of metagenomic analysis for medical application …… Ryusuke Sawada…235

List of Papers……243

List of Presentations …… 256

超熱 CO 分子と Pt(111) 面上に吸着した O 原子との Eley-Rideal 反応の探索

正　畠　宏　祐*

Seeking for the Products Formed from the Eley-Rideal Reaction between Hyperthermal CO and O Adsorbed on Pt(111)

Kosuke SHOBATAKE

We seek for Eley-Rideal reaction products formed from hyperthermal CO molecules collided on adsorbed O atoms at Pt(111) surface kept at 94 K on a molecular beam-surface reactive scattering apparatus. The preliminary results are presented for CO translational energies up to 1.23 eV. So far products have not been detected, although the potential barrier determined using DFT by Eichler and Hafner [Phys. Rev. B59 (1999) 5960] is 0.75 eV. Possible reasons are discussed. Modifications done for improving experimental conditions are presented.

1. は　じ　め　に

気相で進む反応においては,「状態から状態への化学」の研究によって反応系のポテンシャルエネルギー面 (PES) と反応性の関係が論議されている.「状態から状態への化学」とは, 反応物の並進エネルギーや原子・分子の回転振動状態等の初期状態を指定して衝突させ, その結果得られる生成物の並進ベクトルや生成物の電子, 振動回転状態を精密に測定するものである[1]. ほぼ完全に反応物と生成物の状態を規定できた研究例は少ないが, 初期条件を広い範囲で変化させて得られた実験結果を再現するように PES を得ることが, 技術的には可能となりつつある. それに対して, 気相反応における「状態から状態への化学」のように表面反応, 特に触媒反応において行うことができるかというのが本研究の主題である.

ところが, Langmuir-Hinshelwood 反応機構で進む表面反応は, 気相反応における「状態から状態への化学」のような意味では, 反応物の初期条件を完全に決めることができない. 両方の反応物が表面温度 T_s というバルクの物理条件で決まる固体の表面上に吸着しているからである. したがって, 表面温度, 反応物の濃度, および吸着物の配向などは, 観測者が指定できる限り最大の実験条件である. したがって, 活性化エネルギー E_a と前指数因子 ν が, 表面温度 T_s の関数として反応速度 $k(T_s)$ を求め, 反応速度定数がアーレニウスの反応式に従う $k(T_s)=\nu\exp(-E_a/RT_s)$ として決定されている[2]. これらに関して得られた物理量のアーレニウスプロットによって, 反応の PES に関する 1 つのパラメターである活性化エネルギー E_a が実験的に得られる. また, 表面から脱離する生成物の速度ベクトル分布を測定から求めると, 吸着種の遷移状態における配置を決定することができる[3].

それに対して, Eley-Rideal (ER) 反応機構で進む反応では, 反応物の少なくとも一方の初期条件は規定できるので, もし反応生成物が検出できれば, 反応のポテンシャルエネルギー表面を決定する可能性が出てくると予想される. Rettner と Auerbach は, 気相の水素原子 H や酸素原子 O が関与する ER 反応を研究した. すなわち, H＋D/Cu(111)→HD(g)[4], H＋Cl/Au(111)→HCl(g)[5] や CO 分子の酸化反応 O(g)＋CO/Pt(111)→CO_2(g)[6] である. これらの原子と金属表面上に吸着した原子 (H または Cl) や分子との ER 反応は, 最初に研究されたものであり, その反応動力学も詳しく研究されている. H や O 原子はそれ自体で反応性が高いし, 反応熱は大きいので, これらの反応自体は比較的に容易に進んでよい反応である. 星間空間では水素原子の関与する反応は注目されておりよく研究されている.

しかしながら, 気相 CO と金属表面上に吸着した酸素原子 O(a) との ER 機構によって進む生成物は検出されたことはない. Hall らは, Pt(111) 表面上に吸着した O_2, CO, NO と超熱 CO 分子との衝突を, 衝突エネルギーを 2.3 eV まで上昇しても生成物は観測されなかったと報告している[7]. Pt(111) 表面では, O_2 分子は O—O 結合軸

2010 年 3 月 8 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

が Pt(111) 表面とほぼ平行となって吸着している[8]. また, 反応が起こるためには, O—O 結合が切れなければならない. いわゆる触媒反応例ではないが, 超熱気相分子 DABCO[N(C_2H_4)$_3$N) (1,4 ジアザビシクロ-222-オクタン)] と Pt(111)金属表面に吸着した H 原子との ER 反応が研究された[9]. この場合には, DABCO が Pt(111) 表面上に吸着している H(a) に衝突して, 陽子を引き抜いて生成したイオン DABCO-H^+の検出例があり, これがむしろ確実に分子と表面吸着種との ER 反応機構で進む反応が観測された最初の例である.

Eichler と Hafner は, 密度凡関数法 (Density Functional Theory, DFT) を用いて, 気相 CO 分子と O/Pt(111) との ER 反応によって CO_2 を生成する反応の活性化エネルギーを 0.75 eV と求めた[10]. また, 遷移状態の配置を図 1 のように求めた. この配置の特徴は, 酸

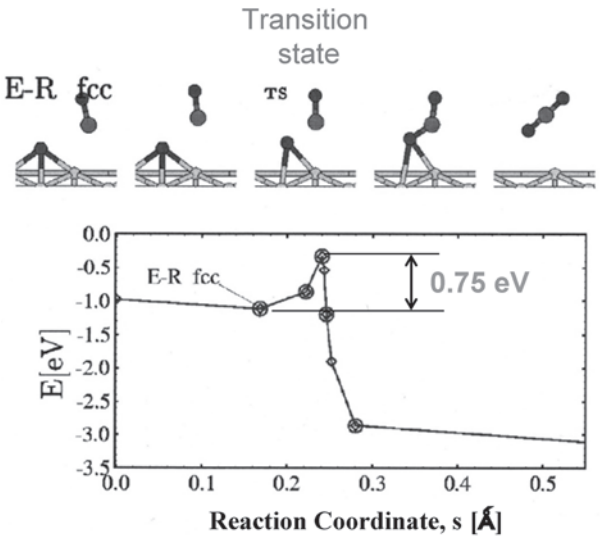


Fig. 1. Potential energy surface obtained by DFT calculations for ER oxidation reaction O(g)+CO/Pt(111)→CO_2(g) by Eichler and Hafner [Ref. 10].

素原子は, fcc の hollow site から幾分上に移動しており, C—O 結合間距離は, 気相 CO 分子の 1.13 Åから 1.16 Å に伸びている. 問題なのは, (a) この ER 反応に対して得られた PES に関する知見は正しいのか, また, (b) CO の衝突エネルギーを十分に上昇させた際に ER 反応は進み得るのかである. また, Pt(111) 表面上に吸着した CO(a) と O(a) との反応による LH 反応の生成物生成チャネルの活性化エネルギーも 0.74 eV と, ER 反応のそれと同様に非常に近い反応障壁を与えている.

本研究の目的は, ^{18}O/Pt(111) と超熱気相 CO 分子との ER 反応によって生成した $^{18}O^{12}C^{16}O$ 分子を検出し, その PES に関する知見を得ようとするものである. まずは, ステンレス鋼製の超音速分子線源を用い, さらにシード分子線法を用いて, 並進エネルギーが 1.23 eV にまで上昇した CO 分子線を生成した. これを用いて衝突実験を行い生成物の検出を質量分析器を用いて試みたが, 検出には成功していない. 今回は, 連続する分子線を変調するための分子線チョッパーを, いわゆるシングルチョッパーではなくて, 擬ランダム相関チョッパーに代え, 表面に衝突する分子線の強度を 64 倍にも上げた実験も行ったが, 生成物 $^{18}O^{12}C^{16}O$ を質量分析器で検出したときに現れる質量 m/e=46 におけるイオン強度は, 分子線を衝突させないときのバックグランドの値と比較して高くはならなかった. すなわち, 反応生成物は観測されなかった.

Eichler と Hafner が理論的に得た反応障壁 0.75 eV よりも高い並進エネルギー 1.23 eV を用いても反応が進まなかった理由について考察する. その結果, 反応を進行させるための条件としては, CO の並進エネルギーや振動エネルギーを上昇することが必要であると考えられる. したがって, より高い並進エネルギーを得るための分子線源として炭素分子線源を開発することにした. また, Pt(111) 試料の存在する試料室の質量分析器の質量 m/e=46 におけるバックグランド値を下げるために, 表面にドーズする $^{18}O_2$ の量は同じに保って, しかも, 反応室に導入する $^{18}O_2$ ガス量を下げるためにガスドーザーを作成した. その進捗状況について報告する.

2. 実　　験

本研究実験のために分子線—表面衝突反応解析装置 (図 2) を用いた[11)~13)].

2.1. Pt(111) 試料

本試料は, 直径 10 mm, 厚さ 1.0 mm の円盤で, Surface Preparation Laboratory 社に研磨を依頼した. 面方位が Pt(111) と 0.2° 以内で合致している. Pt(111) 表面の清浄化のために, 1.3 keV の Ar^+イオンを, 表面温度 T_s =900 K において 30 min, イオン電流 0.67 μA で衝撃した. その後に O_2 ガスを圧力 P_s =3×10^{-8} Torr, 表面 T_s =900 K で 5 h ドーズし, 表面に析出する炭素フィルムを除去した. その後 3 min だけ 1075 K でフラッシュ加熱し, アニールして, 表面 Pt 原子配列を整える操作を行った. また, このために用いた Ar および O_2 ガスは, それぞれ CO 分や水分が不純物として存在することが予想された. 250℃で乾燥した Cu-ZSM-5 カラム (外径 6.35 mm, 肉厚 1.0 mm, 長さ 2.0 m のステンレス管を外径約 6 cm の螺旋状に巻いたものに充填) を 0℃に冷却した後に, これらのカラムを通した後に Ar ガスはイオンガンさらに試料室に導入し, また O_2 ガスは試料室に導入して, CO や H_2O 等の不純物を最小限に抑えた. この清浄化操作は, T_s =100 K 以下の温度で吸着した O_2 /Pt(111) の昇温脱離法 (TPD) を用いて, O(a) 700 K 付近に強い O_2 ピークが得られるまでを繰り返した.

Pt(111) 上に吸着した ^{18}O は, Yoshinobu と Kawai[14] の方法を用いた.

まず, 3.6 L の $^{18}O_2$ を表面温度 T_s =100 K でドーズし, 昇温速度 2 K/s で 350 K まで加熱した. 再度 T_s =100 K まで冷却した後に 2.4 L の $^{18}O_2$ をドーズし, 表面温度 T_s =100 K でドーズし, 昇温速度 2 K/s で 350 K まで加熱した. その後, T_s =350 K に保ったままで, $^{18}O_2$ ガスを P_s =2.0×10^{-8} Torr で 4 分間ドーズした. これは, fcc の hollow site に安定化された ^{18}O(a) 吸着層を造るためである. $^{18}O_2$ をドーズして得られる ^{18}O(a)/Pt(111) 吸着層の飽和吸着率は 0.25 と報告されている.

2.2. 超熱 CO 分子線

ステンレス鋼製ノズル　超熱 CO 分子線の生成には, 直径 60 μm のノズル孔を有するステンレス鋼製の超音速分子線源を作成した. ステンレス鋼に, 4 本の穴の空いた長さ 25 mm のセラミック管 6 本 (直径 3.0 mmϕ) を埋め込み, これに通した直径 0.4 mm の Ta 線の抵抗加熱法によりノズルの温度を T_N =760℃まで加熱することができた. CO 加速用に用いた混合気体は, 1%CO in He である. この混合気体をノズル温度 T_N =760℃のノズルから自由噴流させた際に得られる CO 分子の並進エネルギーの理論値は, 1.48 eV であるが, 飛行時間 (TOF) 法によって測定した平均値は=1.23 eV であった.

ちなみに, 1 % CO in He 中の混合ガスは, 鉄製のガスボンベに充填され供給されている. CO 分子が鉄と反応して鉄カルボニルが生成し, これが不純物となり分子線として試料表面に衝突すると, 不純物である Fe が吸着し問題となり得る. また加熱したノズルに内で, 分解し鉄を内面に析出させると, 60 μm のノズルが詰まるという問題が生じた. 鉄カルボニルは, 150℃に加熱した Cu-ZSM-5 カラムを通すと分解し, 金属鉄はカラム内に析出する. 鉄カルボニルを含まない CO 混合ガスを, 分子線源に供給した.

黒鉛製ノズル　ステンレス鋼製のノズルで加速できる CO 分子線のエネルギーには限りがあるので, 黒鉛製のノズルを作成することにした. 分子線源のノズル温度が 2300 K に加熱できると, 並進エネルギーは, 約 2.8 eV になると予想される. また, この温度では, 約 19%の CO 分子が ν=1 の振動励起状態にあり, 約 5%が ν=2 の状態にあると計算される. 振動状態 ν=1, 2 にある CO 分子の振動エネルギーは, 基底状態に比較して 0.266 および 0.528 eV だけ高い. したがって, CO の並進エネルギーだけではなくて, 振動エネルギーも反応促進に寄与する可能性がある.

Rettner と Auerbach は, 水素分子線の生成に用いた W 分子線源を作成した[15]. 本実験のために黒鉛材料を用いて超音速分子線源を作成することにした. 黒鉛分子線源の概略は, 図 3 に示したようである. 長さ 150 mm, 外径 6.30 mmϕ 管の下側は閉じており, 管上から内径 3.3 mmϕ の穴を下から 14 mm の位置までくり抜いている. 下から 65 mm の位置に, この管の横側から管の軸に垂直に 90 μm の穴を機械加工によってあけた.

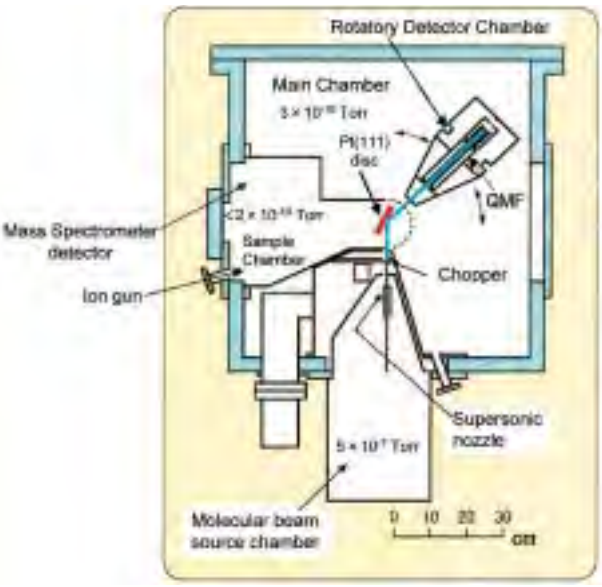


Fig. 2. Schematic top view of the molecular beam-surface scattering apparatus used.

黒鉛材料は, 単結晶材料ではない. 最初に製作した黒鉛分子線源の材質が十分に緻密ではなかった. その結果, ノズル孔以外から流出するガス量が, ノズル孔と押し圧から予想されるガスの流量の約 2.5 倍近くもあった. この黒鉛材料の空隙中起で炭化水素の熱分解を起こし, 炭素を析出させて材料中の空隙を埋める試験的な実験を行った. この黒鉛分子線源管にプロパンガスを流通しながら, 850℃の加熱温度下で 2 時間半, さらに 910℃で 30 分保った. この分子線源管の外部にも, また加熱炉の材料である石英管の内壁にも炭素が析出していたが, 材料の空隙を埋めるには至らなかった. 加熱条件温度が低過ぎた可能性があるので, この方法によるガス透過度の低い, 稠密度の高い黒鉛材料の生成には更に実験が必要である.

その密度と稠密度のより高い黒鉛材料が必要であると判断して, SEC カーボン社の黒鉛材料 (材料番号 MF-307, 平均密度 1.97 g/cm^3) を用いて新たに黒鉛分子線源を作成した. この材料の稠密度は高いので, アルコール中で加圧しても He のガス漏れは起こらなかった. しかし, この黒鉛材料は, 脆く, 堅いので機械加工が困難であるとのことであった. まずは, 最も工作が困難と考えられるノズル (直径 90 μm) の加工は, 慎重に行う必要があったので, これは, 自然科学研究機構分子科学研究所装置開発室の青山技術職員に依頼したところ比較的容易に孔空けができた.

この分子線源を作動させるためには, 分子線源管から放出される輻射線の量を最小限に保つことが重要である.

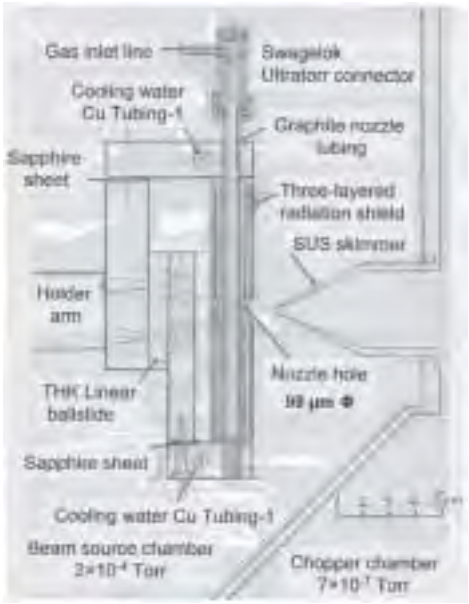


Fig. 3. Schematic drawing the new graphite nozzle beam source assembly under construction.

そのために, 図 3 に示したように 3 重の Ta フォイルで囲んだ放射シールドを作成した.

2.3. 質量分析器

試料室質量分析器　試料室における化学種の検出, および昇温脱離法によって表面脱離種の強度の温度依存性を測定するために ULVAC MSQ-150 A を用いた.イオン化領域におけるエミッション電流値は, 通常 0.5 μA であり, イオン強度はイオン計測法を用いて測定した.

試料室の体積 V_s は V_s = 45 dm^3 と見積もられる. 試料室を 2 台のターボ分子ポンプ (排気速度 420 L/s, 340 L/s) で排気した際の排気速度は CO について F = 400 dm^3/s と見積もられる. Pt(111) 円板のある試料室の排気定数は V_s/F = 0.11 s と見積もられる. Pt(111) 面状に飽和吸着した O_2 の TPD によって測定された O_2^+ イオン計測総数と, 10 mmϕ の面状に吸着された O_2 の総数から予想されるその理論的な計測数と比較して, 検出効率は 1.4%であると計算した. このように低い観測確率の大きな理由は, イオン計測に用いられる電子増倍管の増幅率が低いためであると考えている. 確かに, この質量分析器の仕様書によると, 新品の電子増倍管の増幅率は, 初期には 100 万倍を超えるが, 使用時間とともに約 10 分の 1 以下に低下する.

回転検出器　回転検出器は, 検出器の回転軸上に試料表面の回転軸が一致しているとき, 試料表面から脱離する分子を質量分析法を用いて検出するために設置されている. この検出器は, 電子衝撃イオン化型の四重極質量分析器で, (1) 加速された分子線分子の飛行時間 (TOF) 法による速度分布測定および表面から脱離した分子の検出に用いるものである. 図 2 に示したように, 分子線チョッパーから回転検出器のイオン化器までの距離が 0.475 m と見積もられている[16].

分子線分子が回転チョッパーのスリットを通り過ぎた瞬間からイオン化までの飛行時間を測定することによって, 分子の飛行時間分布が測定された. このときに用いたシグナルアベレッジャーは, 現静岡理工科大学の早川一志氏によって作成されたものである. この場合の, 飛行時間 t=0 は, 分子に比較すると速度=∞, すなわち飛行時間 t=0 と見なされる光を用いた. ただし, この場合には, 光の検出器には光電子増倍管を用いた.

2.4. 回転チョッパー

シングルチョッパー　最初の実験には, いわゆるシングルチョッパーを用いた. これはモーターの軸に固定された厚さ 0.1 mm の円板の半径 81.17 mm の円周 (510 mm) 上の点を中心に, 巾 1.00 mm 長さ 10 mm のスリットを対称的に, 放射状に 4 つ切っている. このチョッパーは回転速度 100〜180 回転/s (rotation/s; rpm) で回転することができる. 100 rpm で回転しているとき, 分子線が通り抜けることができる時間は, 1.00 mm/(510 mm×100 s)=19.6 μs となる.

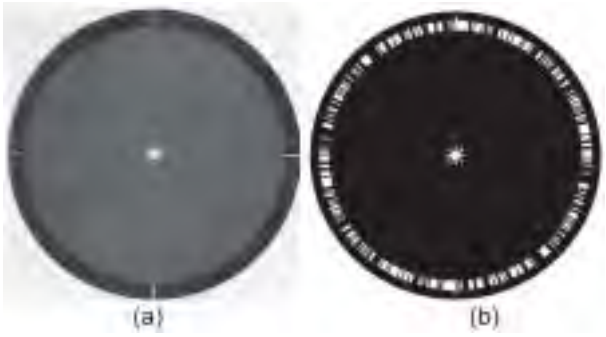


Fig. 4. (a) single chopper with four slits and (b) pseudorandom correlation chopper; 2×128 units open and 2×128 units closed. Unit slit width=1.00 mm

このチョッパーの周囲は 510 mm であるが, 分子線が通過できるのは, その円周長 (510 mm) のうち, 4.00 mm だけである. したがって, 連続的に出てくる分子線のうち 4/510=0.784%だけである (図 4(a) 参照).

擬ランダム相関チョッパー　これは数学者アダマールが考案した配列に従って, スリットを円周上に切ったものである[17] (図 4(b) 参照). このチョッパーの特徴は, スリットの配列がある数学的な関係を満足するように並んでおり, スリットが空いている部分が 256 単位分だけあり, 閉じている部分が 254 単位分だけある. したがって, このチョッパーを用いると分子線が通る割合が, 上記のシングルチョッパーの場合の 64 倍となるので, 同じ時間分子線を通すとチョッパーを通る分子線強度が 64 倍となる.

3. 結果と考察

3.1. TPD 実験

表面温度 T_s =94 K で Pt(111) 面上に分子吸着させた $^{18}O_2$ と 1%CO in He を見かけ上の圧力 2×10^{-7} で 3.0 min 吸着させた表面の質量 m/e=46 で TPD スペクトルをとってみると, T_s =145 K に α ピークが現れ, 335 K に β_1 ピークが現れ, これらはよく知られている[18)19)]. α ピークはこの温度で起きる $^{18}O_2$ の脱離と同時に一部が解離吸着し, その際に表面に完全に吸着していない活性な ^{18}O(a) が吸着した CO(a) と反応して, 生成した $^{18}O^{12}C^{16}O$ に帰属されている. β_1 ピークは, 吸着して安定化した ^{18}O が熱反応によって $^{18}O^{12}C^{16}O$ を生成したものである. これらのピークの間に CO(a) と $^{18}O_2$ (a) の被覆率によって強度が異なるが, 2 つのピークが現れる. 3 回対称な hollow site よりも不安定な Pt(111) 表面位置に吸着した ^{18}O(a) によると帰属されている. これらの結果は, 前報告書に示したので載せない[13)].

3.2. 超熱 CO による衝突反応探索実験

3.2.1. シングルチョッパー実験

ステンレスノズルを用いて, 1.23 eV まで加速した CO ビームを, ^{18}O/Pt(111) に衝突させる実験を行った. まず, 試料室の質量分析器を用いて質量 m/e=46 で検出したイオン強度をカウント/秒 (cps) で測定しながら, シングルチョッパーを通したビームを衝突させて前後におけるイオン強度を測定した. 図 5 にその結果をプロットした. チョッパー室にはビームフラッグを設置し, それがスキマーを通ったビームを遮っているときをビーム OFF とし, 遮っていないときをビーム ON とした. その結果, 反応生成物 $^{18}O^{12}C^{16}O$ が生成した証拠は見いだせなかった. この結果は, ノズルビームの温度が室温 25℃ (衝突エネルギー=0.40 eV) のときも同様であった. なお, ビームを ON にした後の強度が少し上昇したようにも見えるが, これは誤差範囲であると結論した. また, イオン強度が時間とともに減少しているが, これは, 試料室表面に吸着した ^{18}O (a) と CO(a) とが反応したバックグランドによると考えている. これらの結果から, 衝突エネルギーが低いとき 0.40 eV のときも 1.23 eV のときも同様に生成物を見いだせなかったと結論する. 検出されなかった一つの理由は, 低い CO(g) ビームの強度と判定されるので, 試料表面に衝突する CO 強度がもっと高い擬ランダムチョッパーを使うことにした.

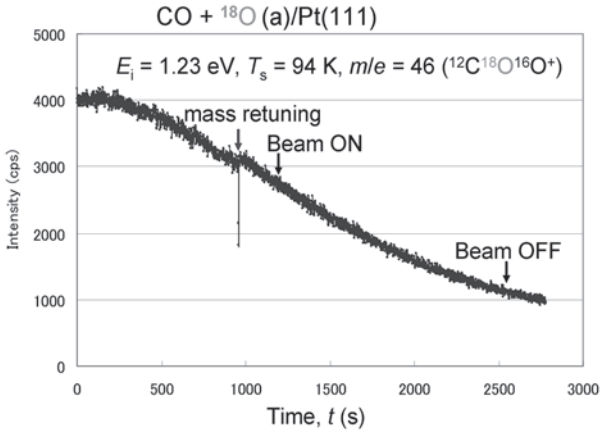


Fig. 5. Time variation of m/e=46 intensity when hyperthermal CO is collided upon ^{18}O/Pt(111) at T_s =94 K. The incidence energy was E_i =1.23 eV and incidence angle was 0°. The time when the beam flag open and off are indicated with arrows.

3.2.2. 擬ランダムチョッパー実験

そこで, 擬ランダムチョッパーを通して, シングルチョッパーを通したビーム (衝突エネルギー< E_i >=0.40 eV および 1.20 eV) を衝突させたときの質量 m/e=46 におけるイオン強度を図 6, 図 7 に示す. この場合にでも, 時

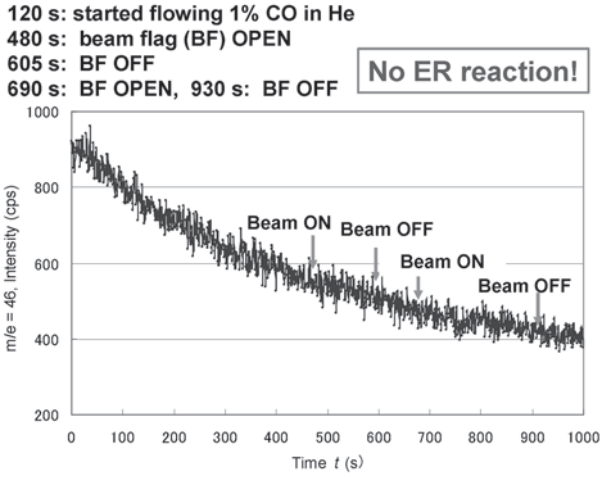


Fig. 6. Time variation of m/e=46 intensity using the correlation chopper at < E_i >=0.40 eV and T_s =95 K. Note the durations of beam flag open were only 125 s and 240 s.

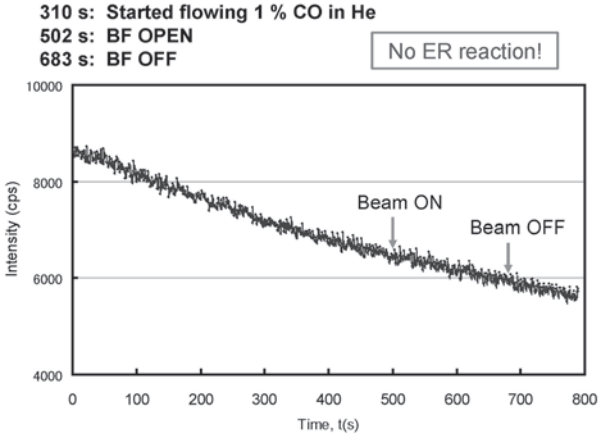


Fig. 7. Time variation of m/e=46 intensity using the correlation chopper at < E_i >=1.20 eV and T_s =95 K. Note the duration of beam flag open was only 181 s.

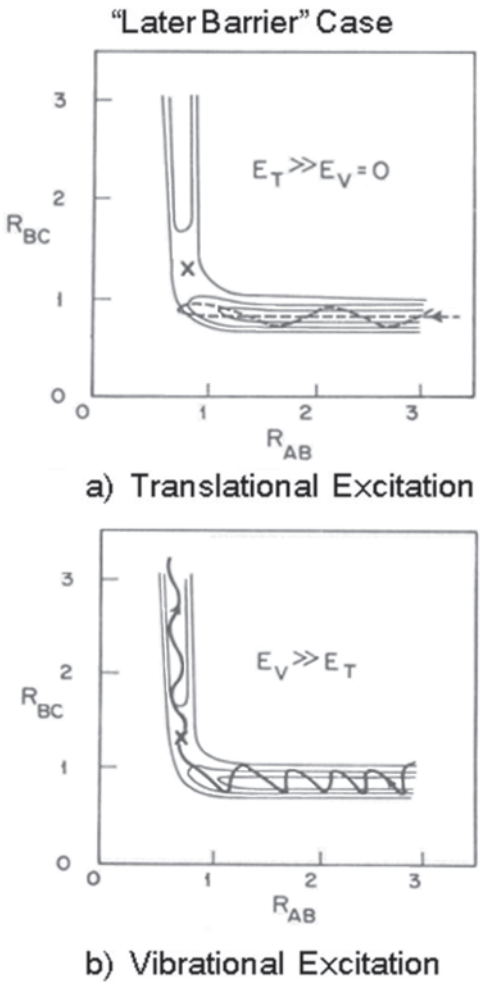


Fig. 8. "Late Barrier" case of reaction A+B−C→A−B+C. a) The reaction does not proceed even if the translational energy is increased. b) The reaction proceeds when BC is vibrationally excited.

間とともに質量 m/e=46 におけるイオン強度は, 下降している. これは, 表面上に吸着した ^{18}O (a) と CO(a) が反応して生成した $^{18}O^{12}C^{16}O$(g) によると考えている. ビーム OFF の状態からビーム ON に変わった際に質量 m/e=46 の強度は, 変化がないと判定した. 上記のように, シングルチョッパーの場合と比較して, ビーム強度は 64 倍であるにもかかわらず反応は進まない.

3.3. 考　　察

図 1 に示したように, 理論的に計算された ER 反応の反応障壁の高さは 0.75 eV と計算されている. CO の衝突エネルギーをそれ以上に上げて衝突させたにもかかわらず, 反応生成物は得られなかった.

原子と分子が関与する A+B−C→A−B+C のタイプの気相反応において, Polanyi が "Early Barrier" と名付けたポテンシャルエネルギー面の場合には, 並進エネルギーを与えた際に反応障壁を越え反応が進む[20]. ところが, 同じ A+B−C→A−B+C 反応系において, 反応系の PES が分子 B—C の振動エネルギーを上げて B—C 結合距離を伸ばしたとき反応障壁を越える, すなわち遷移状態が B—C 結合距離を伸ばしたところにあるような場合には, 並進エネルギーを与えても反応は進まない. 図 8 の例にあるように, 反応系のポテンシャルエネルギー面がいわゆる "Late Barrier" の場合には, 反応系の並進エネルギーではなくて振動エネルギーを上昇させると反応は進むと J. C. Polanyi は提案した.

Pt 上に吸着した O 原子と CO 分子の反応の例は, この "Late Barrier" の例に似ていると考えられる. ER 反応による CO 酸化反応: Pt−O+C≡O→Pt+O=C=O は, 3 原子の反応系ではなくて, 少なくとも 4 原子が関与する反応系である. 図 1 に示した計算による遷移状態は, CO 原子間距離が, 気相分子のそれよりも少し伸びている. Pt(111) 結晶表面上で最も安定な O 原子の位置は三回対称軸の hollow サイトであることが知られているが, 遷移状態では, O 原子は三回対称軸の hollow 位置よりも上にある. また, 遷移状態における CO 結合軸が O—C≡O の直線方向から曲がっている必要があるという. 振動励起した CO 分子を, 適当な方向から高い並進エネルギーをもって衝突させると反応が進む可能性がある. CO 分子が, 炭素原子側を吸着 O 原子に向かって衝突する際に, その後ろ側に Pt 原子が存在するような配向も必要であると思われる.

3.4. 今後の反応実験

上記のような特性をもった反応であるので, 反応を進めるために次のような対策をしている.

高温黒鉛分子線源　第 1 は, 振動励起し, 高い並進エネルギーを有する超熱 CO 分子を生成するための黒鉛分子線源を作動させることである. まだ, 検討を必要としている点は, 6.30 mmϕ の黒鉛分子線源管が, 上限の水冷の銅ブロックで十分に冷却されているかどうかである. これまでの実験では, 黒鉛管に 107 A の電流を流した際 (電圧: 4.5 V, 482 W) に, 管を挟んでいる銅ブロック部分が 100℃ まで上昇した. そのとき, 接点が黒鉛管に接しない状態で, 管中心部分の近くに設置した Pt/Re 熱電対によると温度表示は 1290℃ に達した. 黒鉛分子線源のノズル孔の温度を正確に測定するには, 例えば生成する Ar 原子ビームの速度を測定する必要がある, 飛行時間スペクトルを測定することによって測定するつもりである.

ガスドーザーの改良　図 6〜7 に示したように質量 m/e=46 の強度が減少しているのは, $^{18}O_2$ ガスを試料室内全体に供給しているからである. もし, このガスの供給口を Pt 試料のすぐ前に置き, ドーザーから放出したガスの相当な部分が表面に当たるようにできると, 質量 m/e=46 におけるバックグランドレベルが低くできる筈である. そこで, ガラス容器の $^{18}O_2$ ガスをリークバル

ブを通した後に SUS 304 製の 1/8 インチ管で供給するようにした. ところが, ガスドーズをしないときは, ドーザーの口が, 試料をから十分 (〜40 mm) に離れているようにした. そのフレキシビリティのために, 1/8 インチ管の長さを 2.5 m とした. ところが, 管が長すぎたために, 1/e となる時間が約 2.5 min にもなり, そのために質量 m/e=46 におけるバックグランドレベルが十分速くは下がらなかった. 現在は, 供給管の長さを短くしてこの問題を解決するつもりである.

以上のようないくつかの問題を解決した後に, 高い並進エネルギーを有し, 振動励起した分子を含む超熱 CO 分子による反応実験を行う予定である. 現在, 装置は名古屋大学工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻マイクロ熱流体工学研究グループ (新美智秀教授, 山口浩樹講師) の研究室に設置されており, 回転検出器内の真空度は 9×10^{-11} Torr, 試料室の真空度は 6×10^{-10} Torr に達している.

謝辞　この研究を推進するに当たり多くの方々の支援を戴いた. 豊田理化学研究所テクニカルスタッフ全員の方々, とりわけ石黒陸雄氏による装置の組み上げ及び改良や, 鈴木泰彦氏による種々回路の作成やデータ取り込みシステムの構築等様々な支援がなければ進めることができなかった. 豊田中央研究所の松島課長, 触媒研の岩崎氏, その他多くの方々の支援を戴いた. 北海道大学触媒研究所松島龍夫名誉教授には, Pt(111) 試料の清浄方法や取り扱い方法, CO 混合ガスの清浄方法等をご教示いただき, また試料加熱電源の供与して戴いた. 分子科学研究所装置開発室技術職員の堀米, 鈴井, 青山氏には, 装置製作から各種部品の工作等の技術的な支援無くしては, 本研究は進めることができなかった. 株式会社郡山技研の郡山氏には, 困難な工作部品の工作や銀ロウ付けでご支援を戴いた. また, 名古屋大学工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻マイクロ熱流体工学研究グループの山口浩樹講師には, 多くの支援を頂いた.

引 用 文 献

1) K. Liu, Ann. Rev. Phys. Chem. **52** (2001) 139.
2) G. Ertl, Adv. Catal. **45** (2000) 1-69.
3) T. Matsushima, K. Shobatake, J. Mol. Catal. Chem. **315** (2010) 131.
4) C. T. Rettner, D. J. Auerbach, Science **263** (1994) 365.
5) C. T. Rettner, J. Chem. Phys. **101** (1994) 1529.
6) C. B. Mullins, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **95** (1991) 8649.
7) J. Hall, I. Zoric, B. Kasemo, Surf. Sci. **269/270** (1992) 460.
8) X. G. Wang, G. B. Fisher, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 066101.
9) E. W. Kuipers, A. Vardi, A. Danon, A. Amirav, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 116.
10) A. Eichler, J. Hafner, Phys. Rev. **B59** (1999) 5960.
11) H. Yoshikawa, H. Ohashi, K. Tabayashi, M. Suzui, T. Horigome, K. Hayakawa, S. Kato, K. Shobatake, K. Ito, and T. Fujimoto, Rev. Sci. Instrum. **70** (1999) 1806.
12) 正畠宏祐, 豊田研究報告, **61** (2008) 57.
13) 正畠宏祐, 豊田研究報告, **62** (2008) 27.
14) J. Yoshinobu, M. Kawai, J. Chem. Phys. **103** (1995) 3220.
15) C. Rettner, D. J. Auerbach, Rev. Sci. Instrum **63** (1992) 3939.
16) Y. Watanabe, H. Yamaguchi, M Hashinokuchi, K. Sawabe, S. Maruyama, Y. Matsumoto, K. Shobatake, Eur. Phys. J. D **38** (2006) 103-111
17) G. Comsa, R. David, B. J. Schumacher, Rev. Sci. Instrum. **52** (1981) 789.
18) T. Matsushima, Surf. Sci. **127** (1983) 403.
19) K. H. Allers, H. Pfnür, P. Feulner, D. Menzel, J. Che, Phys. **100** (1994) 3985.
20) J. C. Polanyi, Wong, J. Chem. Phys. **51** (1969) 1439.

単一感受率による巨視的 Maxwell 方程式 ： 総まとめ

張　紀久夫

Single susceptibility scheme of macroscopic Maxwell equations

Kikuo CHO

A grand summary of my research is given on the challenging subject, ”Reconstruction of macroscopic Maxwell equations from the microscopic nonlocal response theory”. The microscopic susceptibility $\chi_{\rm cd}$ for a transverse vector potential $\boldsymbol{A}$ in the previous report has been extended to the excitation by an external longitudinal field $\boldsymbol{E}_{\rm extL}$ (with a factor $c/i\omega$). By the long wavelength average of $\chi_{\rm cd}$ we obtain $\chi_{\rm em}(\boldsymbol{k},\omega)$, which describes all the macroscopic linear response of matter. Furthermore, the quantum mechanical expression of $\chi_{\rm em}(\boldsymbol{k},\omega)$ can be split into (a) electric susceptibilities due to electric and magnetic fields, $\chi_{\rm eE}$ and $\chi_{\rm eB}$, respectively, and (b) magnetic susceptibilities due to electric and magnetic fields, $\chi_{\rm mE}$ and $\chi_{\rm mB}$, respectively. In terms of this new definition of electric and magnetic polarizations $\boldsymbol{P}$ and $\boldsymbol{M}$, one could define $\boldsymbol{D}$ and $\boldsymbol{H}$ in a usual way. This means that the EM boundary conditions are given in the same way as usual. Though this rewriting seems to give ”two” constitutive equations, it is a single one between current density and $\boldsymbol{A}+(c/i\omega)\boldsymbol{E}_{\rm extL}$. For chiral symmetry too, this thery works as a first-principles scheme, and the phenomenological Drude-Born-Fedorov equations cannot be justified. Also, the correct definition of magnetic susceptibility (due to magnetic field) is, not the conventnal $\chi_{\rm m}$, but $\chi_{\rm mB}$, the poles of which are the magnetic excitation energies of the matter Hamiltonian used to calculate $\chi_{\rm cd}$.

1　序言

2006 年 4 月に着任して以来中心的な研究課題であった「巨視的マクスウェル方程式の再構築」の問題については毎年報告し [1, 2, 3]，学術雑誌にも発表してきたが [4]，2009 年度にも重要な展開があったので，それを含めた総まとめを在任中最後の研究報告書とする．現在問題の全容が相当はっきりしてきたという認識をもとにこの問題を主題とする書物を執筆中で，2010 年 1 月中に脱稿して年度の前半には Springer Verlag 社からの出版を予定している．初期の考察を除いて研究成果のほぼ全てが豊田理研在任中のものであるから，このような形で区切りを迎えることは私にとって，おそらく研究所にとっても，望ましいものである．

電磁気学の基本法則がマクスウェル方程式としてまとめられて以来 100 年以上の間に，さまざまな問題で大きな成功を収め 20 世紀における物理学の大発展の礎石の一つになってきたマクスウェルの方程式を，今改めて「ちゃんとできていないのではないか？」と俎板の上に置くのはなかなか勇気の要ることである．実際友人・知人の中には忠告や警告の言葉を発した人が何人もいた．それでも敢えてこの問題を取り上げたのは自分なりの理由や背景があってのことであり，失敗すれば研究者としてこれまで築いてきた評価を失うかもしれないという覚悟はしている．研究者の本質は，芸術家や物づくりの人々と同じで，新しいものを作り出すことに最大の喜びを感じるところにあるので，（人々が長い間真剣な考察をせずに放置してきた）この問題にめぐり合った幸運と，基礎研究の極みのようなこの問題に４年間自由に没頭できたフェローという環境を有難く思っている．

この問題を考察する理由や背景の第一は，学生時代から大学教員の時代を通して，自分だけでなく多くの友人や同僚研究者が感じてきた「巨視的マクスウェル方程式の講義をするのはイヤだ，楽しくない」という気持ちである．その理由は，自分でもよく納得できないことを

わかったような顔で教えなければならないからである．物理屋は（特に理論家は）理屈が大好きな人種であるから，少々ややこしい話でも理屈の筋道が通っていればそれを毛嫌いすることは少ない．そういう人種の大勢が上記のような感情を持つのは巨視的マクスウェル方程式の方にそれなりの欠陥ないしは不完全さがあるのではないかと思われた．そのような不完全さとしては，昔から議論されてきた「全電荷密度を分極電荷密度と真電化密度に一意的に分けることはできないのではないか？ [5]」のほかにも「微視的理論では１つで済む感受率テンソルが巨視的理論ではなぜ２つ（電気・磁気感受率）になるのか」,「スピン共鳴と軌道磁気双極子瀬にでは透磁率の波数依存性が違うように見えるのは何故か」,「分散方程式に現れる誘電率と透磁率の積はキラル対称の場合に２位の極を与え得ることになるがそれは線形応答と相容れないのではないか」等々がある．批判派の中には「巨視的な電磁応答理論はパッチワークの塊」という人もいる [6]．これら多くの問題があるにもかかわらず，それに答える教科書がないばかりか，多くの場合言及すらもされていない．

第二の理由・背景は，大阪大学での後半期に没頭し独自に開発した「微視的非局所応答理論」[7] の経験から，百年におよぶ歴史があるとは言っても（電磁気学の及ぶ範囲は広大で）まだいくらでも問題は出てくるし，それを扱う理論も過去には考えもされなかったものが実行可能な方法論として現れることがあるのを実感していたので，長く大きな歴史と言えども不十分な理屈にひれ伏す必要はないだろうと考えたからである．実際，「微視的非局所応答理論」は 1950 年代に提出された「励起子ポラリトンの付加的境界条件」という問題 [8] を解決するための第一原理的な理論をミクロな物質にまで拡張することにより 1980 年代になって作られた電磁応答の一般論であり，量子電磁気学の近似形であると共に，長短の全波長成分を正しく記述すると言う意味で巨視的マクスウェル方程式より上位にある理論形式である．従って「微視的非局所応答理論」を近似して巨視的マクスウェル方程式を導くとことは論理的に申し分のない物理的手法であることが初めから明らかであった．しかもこれはまだ誰も試みたことのない方法であったから，試してみる価値は十分にあった．さらに「微視的非局所応答理論」は自ら開発した枠組みであるから，他の誰よりもその詳細を知っているという安心感もあった．

2　微視的非局所応答理論とその長波長近似

定式化の基本的な部分は既に過去３回の豊田理研報告書 [1, 2, 3] に詳細にわたって書いたので，重なる部分は簡単に書いて，新しい展開を詳しく論じる．物理学における近似理論は，確立された一般的論理に従って上位理論に一定の近似を加えて導出される．今の問題では，巨視的マクスウェル方程式の上位理論は微視的非局所応答理論である．この理論は電磁場を古典場で，物質を量子力学で扱う半古典論であるが，モデルに依らない議論ができる一般的な枠組みである．通常多くの場合，縦電場を物質系に対する外場として扱うが，ここでは「縦電場は物質内の荷電粒子のクーロンポテンシャルから生じていて，それを含んで決まる物質の固有励起に対して長波長近似ができるかできないか」を問題にするので，物質内の荷電粒子から生じる縦電場は，クーロンポテンシャルの形で物質ハミルトニアンに含めて議論する．さらにクーロンゲージをとれば，物質を励起する電磁場は横波のベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ と外部電荷による縦電場 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{extL}}$ である．それぞれの場と物質の相互作用ハミルトニアンは $(\boldsymbol{A}, \boldsymbol{E}_{\mathrm{extL}})$ に対する物質側の共役な変数（それぞれ電流密度 $\boldsymbol{I}$，電気分極 $\boldsymbol{P}$）との組み合わせで以下に示すように書かれている．それぞれの外場と誘起電流密度との関係を表す感受率は相互作用の形の違いのため（一方は $\boldsymbol{I}$，他方は $\boldsymbol{P}$ の行列要素で書かれていて）同じにはならない．しかし後で論じるように，これらの行列要素は簡単な関係で結ばれているので，実はこれら二つの感受率は定数倍 $(c/i\omega)$ を除いて一致することがわかる [9].

物質のハミルトニアンは非相対論的な「荷電粒子の運動エネルギー」および「粒子間のクーロンポテンシャル」の総和であるが，スピン軌道相互作用やスピンゼーマン相互作用などの相対論的な補正を含めて議論することも容易である．特に磁気的な感受率を問題にする場合にはスピンの寄与を無視するわけには行かない．このようにして，物質ハミルトニアンは運動エネルギーとクーロンポテンシャルのほかに相対論的補正項（スピン軌道相互作用など）H_{rel} を含む形にとる．

$$H_{\mathrm{M}} = \sum_{\ell} \frac{\boldsymbol{p}_\ell^2}{2m_\ell} + \frac{1}{2}\sum \sum_{\ell \neq \ell'} \frac{e_\ell e_{\ell'}}{|\boldsymbol{r}_\ell - \boldsymbol{r}_{\ell'}|} + H_{\mathrm{rel}}\,. \quad (1)$$

電磁場と物質の（線形）相互作用は

$$H_{\rm int} = -\frac{1}{c}\int {\rm d}\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{I}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \tag{2}$$

であるが，電流密度

$$\boldsymbol{I} = \boldsymbol{J} + \boldsymbol{J}_{\rm spin} \tag{3}$$

は軌道運動による成分

$$\boldsymbol{J} = \sum_\ell \frac{e_\ell}{2m_\ell}\left[\boldsymbol{p}_\ell\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_\ell) + \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_\ell)\ \boldsymbol{p}_\ell\right] \tag{4}$$

だけでなくスピン磁化

$$\boldsymbol{M}^{(\rm s)}(\boldsymbol{r}) = \sum_\ell (e_\ell\hbar/m_\ell c)\boldsymbol{\sigma}_\ell\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_\ell) \tag{5}$$

による成分

$$\boldsymbol{J}_{\rm spin} = c\nabla\times\boldsymbol{M}^{(\rm s)} \tag{6}$$

も含んで定義されている．物性の問題で用いられるさまざまな有効ハミルトニアンは上記のハミルトニアンに（特定の狭いエネルギー範囲に限るなどの）制約をつけて導かれる近似形である．

上記の $H_{\rm M}$ に対する摂動 $H_{\rm int}$ の最低次の寄与として，横電磁場 $\boldsymbol{A}$ による微視的な誘起電流密度は

$$\begin{aligned}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r},\omega) &= -\frac{1}{c} < 0|\hat{N}(\boldsymbol{r})|0 > \ \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega)\\ &+ \frac{1}{c}\sum_\nu \left[g_\nu(\omega)\hat{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(\boldsymbol{r})F_{\nu0}(\omega) + h_\nu(\omega)\hat{\boldsymbol{I}}_{\nu0}(\boldsymbol{r})F_{0\nu}(\omega)\right]\end{aligned} \tag{7}$$

で与えられる．因子 $\hat{N}(\boldsymbol{r})$ と $F_{\mu\nu}$ の定義は

$$\hat{N}(\boldsymbol{r}) = \sum_\ell \frac{e_\ell^2}{m_\ell}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_\ell)\,, \tag{8}$$

$$F_{\mu\nu}(\omega) = \int {\rm d}\boldsymbol{r}\ \hat{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega) \tag{9}$$

である ($\mu = 0$ または $\nu = 0$)．電流密度の行列要素 $\hat{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{r}) = <\mu|\hat{\boldsymbol{I}}(\boldsymbol{r})|\nu>$ は H_0 の固有状態 ($H_0|\mu>= E_\mu|\mu>$) を基底としており，また因子 $g_\nu(\omega)$, $h_\nu(\omega)$ は励起エネルギー $E_{\nu0} = E_\nu - E_0$ を用いて

$$g_\nu(\omega) = \frac{1}{E_{\nu0}-\hbar\omega-i0^+}\,,\ \ h_\nu(\omega) = \frac{1}{E_{\nu0}+\hbar\omega+i0^+} \tag{10}$$

と定義される．長波長近似が成り立つときは (7) の右辺第 1 項を共鳴項の中に繰り込むことができて

$$\begin{aligned}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{1}{c}\sum_\nu \big[&\{g_\nu(\omega) - \frac{1}{E_{\nu0}}\}\hat{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(\boldsymbol{r})F_{\nu0}(\omega)\\ &+ \{h_\nu(\omega) - \frac{1}{E_{\nu0}}\}\hat{\boldsymbol{I}}_{\nu0}(\boldsymbol{r})F_{0\nu}(\omega)\big]\end{aligned} \tag{11}$$

という形になる [7].

物質に作用する電磁場が外部縦電場 $\boldsymbol{E}_{\rm extL}$ であるとき [9]，両者の相互作用は

$$H_{\rm intL} = -\int {\rm d}\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E} \tag{12}$$

だから，これを摂動として誘起電流密度を計算すると

$$\begin{aligned}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r},\omega) = \sum_\nu \int {\rm d}\boldsymbol{r}'\big[&g_\nu(\omega)\boldsymbol{I}_{0\nu}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{P}_{\nu0}(\boldsymbol{r}')\\ &+ h_\nu(\omega)\boldsymbol{I}_{\nu0}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{P}_{0\nu}(\boldsymbol{r}')\big]\cdot\boldsymbol{E}_{\rm extL}(\boldsymbol{r}',\omega)\end{aligned} \tag{13}$$

となる．ここで分極 $\boldsymbol{P}$ としては縦成分だけが寄与するが，その縦成分に関して $\boldsymbol{J}^{(\rm L)} = \partial\boldsymbol{P}^{(\rm L)}/\partial t$ が成り立つ．これをハイゼンベルグ方程式 $\partial\boldsymbol{P}^{(\rm L)}/\partial t = (i/\hbar)[H_0, \boldsymbol{P}^{(\rm L)}]$ に書き換えて両辺の行列要素をとると

$$\langle\mu|\boldsymbol{J}^{(\rm L)}(\boldsymbol{r})|\nu\rangle = \frac{i}{\hbar}(E_\mu - E_\nu)\langle\mu|\boldsymbol{P}^{(\rm L)}(\boldsymbol{r})|\nu\rangle\,, \tag{14}$$

という関係が導かれる．上記の誘起電流密度の表式を

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r},\omega) = \int {\rm d}\boldsymbol{r}'\chi_{\rm JEL}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\cdot\boldsymbol{E}_{\rm extL}(\boldsymbol{r}',\omega) \tag{15}$$

と書けば，この感受率は次のように電流密度の行列要素だけで書かれている．

$$\begin{aligned}\chi_{\rm JEL}^{(\tau,\zeta)} = -i\hbar\sum_\nu \big[&g_\nu(\omega)\boldsymbol{I}_{0\nu}^{(\tau)}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}_{\nu0}^{(\zeta)}(\boldsymbol{r}')\frac{1}{E_{\nu0}}\\ &+ h_\nu(\omega)\boldsymbol{I}_{\nu0}^{(\tau)}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}_{0\nu}^{(\zeta)}(\boldsymbol{r}')\frac{(-1)}{E_{\nu0}}\big]\,,\end{aligned} \tag{16}$$

ここで ξ,η,ζ は ζ 軸を波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ の方向にとった直交座標軸である ($\tau = \xi,\eta,\zeta$)．更に恒等式

$$\big[\frac{1}{E_{\nu0}\mp z}\big]\ \frac{1}{E_{\nu0}} = \frac{\pm1}{z}\big\{\frac{1}{E_{\nu0}\mp z} - \frac{1}{E_{\nu0}}\big\} \tag{17}$$

($z = \hbar\omega + i0^+$) を用いると $\chi_{\rm JEL}$ は

$$\begin{aligned}\chi_{\rm JEL}^{(\tau,\zeta)} = -\frac{i}{\omega}\sum_\nu \big[&\{g_\nu(\omega) - \frac{1}{E_{\nu0}}\}\boldsymbol{I}_{0\nu}^{(\tau)}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}_{\nu0}^{(\zeta)}(\boldsymbol{r}')\\ &+\{h_\nu(\omega) - \frac{1}{E_{\nu0}}\}\boldsymbol{I}_{\nu0}^{(\tau)}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}_{0\nu}^{(\zeta)}(\boldsymbol{r}')\big]\end{aligned} \tag{18}$$

のように書き換えられる．この結果と $\boldsymbol{A}$ による誘起電流密度の表式を比べると，両者は同じ微視的感受率テンソル

$$\begin{aligned}\chi_{\rm cd}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{1}{c}\sum_\nu \big[&\bar{g}_\nu(\omega)\boldsymbol{I}_{0\nu}^{(\tau)}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}_{\nu0}^{(\zeta)}(\boldsymbol{r}')\\ &+\bar{h}_\nu(\omega)\boldsymbol{I}_{\nu0}^{(\tau)}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{I}_{0\nu}^{(\zeta)}(\boldsymbol{r}')\big]\end{aligned} \tag{19}$$

$$\bar{g}_\nu(\omega) = g_\nu(\omega) - \frac{1}{E_{\nu0}}\,, \tag{20}$$

$$\bar{h}_\nu(\omega) = h_\nu(\omega) - \frac{1}{E_{\nu0}} \tag{21}$$

で書かれていることが判る．両者をまとめて表すと

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{r},\omega) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\chi_{\mathrm{cd}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\cdot [\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}',\omega) + \frac{c}{i\omega}\boldsymbol{E}_{\mathrm{extL}}(\boldsymbol{r}',\omega)] \quad (22)$$

という形で，任意の縦および横電磁場に対して１つの感受率テンソル χ_{cd} が全ての線形応答を（縦横どちらの電磁場に対しても，電場・磁場のどちらの分極についても）表している．

この微視的構成方程式を長波長近似したものも同様に

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k},\omega) = \chi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{k},\omega)\cdot[\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k},\omega) + \frac{c}{i\omega}\boldsymbol{E}_{\mathrm{extL}}(\boldsymbol{k},\omega)] \quad (23)$$

という形で書かれており，巨視的感受率は微視的感受率 $\chi_{\mathrm{cd}}(\boldsymbol{k},\omega)$ の中の電流密度行列要素を

$$\tilde{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{k}) = \frac{\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\boldsymbol{r}})}{V}[\bar{\boldsymbol{J}}_{\mu\nu} + i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{\mu\nu} - ic\boldsymbol{k}\times\bar{\boldsymbol{M}}_{\mu\nu}] \quad (24)$$

で置き換えたものである（V は波数 $\boldsymbol{k}$ を周期的境界条件で決めるための体積, $\bar{\boldsymbol{r}}$ は $\mu \leftrightarrow \nu$ 遷移の Taylor 展開のための中心座標）．ここで，

$$\bar{\boldsymbol{M}}_{\mu\nu} = \bar{\boldsymbol{M}}^{(\mathrm{s})}_{\mu\nu} + \bar{\boldsymbol{M}}^{(\mathrm{orb})}_{\mu\nu}\ . \quad (25)$$

はスピンおよび軌道磁化行列要素の和である．各成分の量子力学的表式は（一般の多粒子系に対して)

$$\boldsymbol{J}_{\mu\nu} = \sum_{\ell}\frac{e_\ell}{2m_\ell}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} < \mu|\boldsymbol{p}_\ell\,\delta(\boldsymbol{r}_\ell-\boldsymbol{r}) + \delta(\boldsymbol{r}_\ell-\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{p}_\ell|\nu > \quad (26)$$

$$\bar{\boldsymbol{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{\mu\nu} = \sum_{\ell}\frac{e_\ell}{2m_\ell}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ < \mu|(\boldsymbol{r}_\ell-\bar{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{p}_\ell\,\delta(\boldsymbol{r}_\ell-\boldsymbol{r}) + \delta(\boldsymbol{r}_\ell-\boldsymbol{r})\,(\boldsymbol{r}_\ell-\bar{\boldsymbol{r}})\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{p}_\ell|\nu > \quad (27)$$

$$\bar{\boldsymbol{M}}^{(\mathrm{orb})}_{\mu\nu} = \sum_{\ell}\frac{e_\ell}{2m_\ell}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ < \mu|\boldsymbol{L}_\ell(\bar{\boldsymbol{r}})\,\delta(\boldsymbol{r}_\ell-\boldsymbol{r}) + \delta(\boldsymbol{r}_\ell-\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{L}_\ell(\bar{\boldsymbol{r}})|\nu > \quad (28)$$

のように与えられる．$\boldsymbol{L}_\ell(\bar{\boldsymbol{r}}) = (\boldsymbol{r}_\ell-\bar{\boldsymbol{r}})\times\boldsymbol{p}_\ell$ は ℓ 番目の粒子の（$\bar{\boldsymbol{r}}$ の回りに定義した）軌道角運動量を表す．$\bar{\boldsymbol{M}}^{(\mathrm{s})}_{\mu\nu}$ は (5) の (μ,ν) 行列要素を空間積分したもの（0 次能率）である．

任意の縦および横電磁場に対して１つの巨視的感受率テンソル χ_{em} が（縦横どちらの電磁場に対しても，電場・磁場のどちらの分極についても）全ての線形応答を表している．この一般化した構成方程式とフーリエ表示のマクスウェル方程式を連立して，$\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{I}$ の横成分をセルフコンシステントに決める．その際用いる分散方程式は（テンソルの横成分だけを含む）2×2 の行列方程式

$$\det|(ck/\omega)^2\mathbf{1} - \mathbf{1} - (4\pi c/\omega^2)\chi^{(\mathrm{T})}_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{k},\omega)| = 0 \quad (29)$$

である．横成分の解が求められると，誘起電流密度と誘起電場の縦成分は $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{I}$ の横成分に感受率テンソルを乗じて決められる．$\boldsymbol{E}_{\mathrm{extL}}$ は外場だから与えられた量であって未知数ではない．

3　感受率の諸成分

この新理論は $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{I}$ で書くというのが最小必要限度の本来の形であるが，従来系との比較という観点から $\boldsymbol{E},\boldsymbol{D},\boldsymbol{B},\boldsymbol{H},\boldsymbol{P},\boldsymbol{M}$ などの変数で書き直すことも興味がある．物質系としてはごく一般のものを考えるとすると，単純に電場は電気分極を，磁場は磁気分極を誘起するとは限らず，電場が誘起する磁気分極，磁場が誘起する電気分極といったものも考える必要がある．特に最近流行のメタマテリアル，左手系物質，マルチフェロイック系などでは，物質のもつ対称性が低いため上記の成分が主要な役割を担う新しい物理が興味を惹いている．以下の議論では，これらの新しい要素を改めて付加的に考慮するのではなく，前節で導いた感受率の中にこれらの要素が既に含まれていることを示す [9].

微視的感受率を長波長近似して得られる巨視的感受率は，２つの電流密度行列要素の積を含むが，各行列要素は（Taylor 展開の初めの数項として）その 0 次，1 次等の能率で書かれている．それらの能率の表式は前節の (26), (27), (28) で、それぞれが含む演算子の形から電気双極子 (E1), 電気４重極子 (E2)，磁気双極子 (M1) 遷移に対してゼロでない寄与を持つことがわかる．スピン磁化の寄与も磁気双極子遷移に対して有限値となる．E2 と M1（の軌道部分）は軌道電流密度の１次能率を分けて得られるが，E2 は座標と運動量の対称な積，M1 の軌道部分に含まれる角運動量は座標と運動量の反対称な積，の行列要素からなる．

感受率中の２つの電流密度行列要素の積のうち右側のものはベクトルポテンシャルとの内積をとるので電磁場との相互作用に使われる遷移の型を表し，左側のものは生成された電流密度の型（E1, E2, M1 のどの型か）を表す．即ち，右側のものが $ic\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{M}$ の形ならば

$$(i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{M})\cdot\boldsymbol{A} = -(i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{A})\cdot\boldsymbol{M} = -\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{M} \quad (30)$$

であるから，磁場と磁化の相互作用が誘起電流密度の原因になっていることを示している。同様に右側の電流密度行列要素が $-i\omega\boldsymbol{P}$ ならば,

$$-i\omega\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A} = -c\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}^{(\mathrm{T})} \tag{31}$$

と書き直すことにより横電場と電気分極の相互作用が誘起電流密度を作っていることを示している．同様な議論を左側の電流密度行列要素に当てはめれば，誘起された電流密度が電気分極型か磁化型かに分類することができる．そのような右側と左側の分類を組み合わせると誘起電流密度は

$$\boldsymbol{I} = -i\omega(\boldsymbol{P}_E + \boldsymbol{P}_B) + ic\boldsymbol{k}\times(\boldsymbol{M}_E + \boldsymbol{M}_B) \tag{32}$$

のように電場, 磁場で誘起された電気分極, および電場, 磁場で誘起された磁化の寄与に分割される．それぞれの電気・磁気分極について感受率を

$$\boldsymbol{P}_E = \chi_{\mathrm{eE}}\boldsymbol{E},\quad \boldsymbol{P}_B = \chi_{\mathrm{eB}}\boldsymbol{B}\,, \tag{33}$$
$$\boldsymbol{M}_E = \chi_{\mathrm{mE}}\boldsymbol{E},\ \boldsymbol{M}_B = \chi_{\mathrm{mB}}\boldsymbol{B} \tag{34}$$

のように定義すると，それぞれの量子力学的表式は以下のように与えられる．

$$\chi_{\mathrm{eE}} = \frac{1}{\omega^2 V}\sum_{\nu} \Big[\ \bar{g}_\nu(\bar{\boldsymbol{J}}_{0\nu} + i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{0\nu})(\bar{\boldsymbol{J}}_{\nu 0} - i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{\nu 0}) + \bar{h}_\nu(\bar{\boldsymbol{J}}_{\nu 0} + i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{\nu 0})(\bar{\boldsymbol{J}}_{0\nu} - i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{0\nu})\Big] \tag{35}$$

$$\chi_{\mathrm{eB}} = \frac{-i}{\omega V}\sum_{\nu}\big[\bar{g}_\nu(\bar{\boldsymbol{J}}_{0\nu} + i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{0\nu})\bar{\boldsymbol{M}}_{\nu 0} + \bar{h}_\nu(\bar{\boldsymbol{J}}_{\nu 0} + i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{\nu 0})\bar{\boldsymbol{M}}_{0\nu}\big] \tag{36}$$

$$\chi_{\mathrm{mB}} = \frac{1}{V}\sum_{\nu}\big[\bar{g}_\nu\bar{\boldsymbol{M}}_{0\nu}\bar{\boldsymbol{M}}_{\nu 0} + \bar{h}_\nu\bar{\boldsymbol{M}}_{\nu 0}\bar{\boldsymbol{M}}_{0\nu}\big] \tag{37}$$

$$\chi_{\mathrm{mE}} = \frac{i}{\omega V}\sum_{\nu}\big[\bar{g}_\nu\bar{\boldsymbol{M}}_{0\nu}(\bar{\boldsymbol{J}}_{\nu 0} - i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{\nu 0}) + \bar{h}_\nu\bar{\boldsymbol{M}}_{\nu 0}(\bar{\boldsymbol{J}}_{0\nu} - i\boldsymbol{k}\cdot\bar{\mathbf{Q}}^{(\mathrm{e2})}_{0\nu})\big] \tag{38}$$

これらの感受率によって定義される $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_{\mathrm{E}} + \boldsymbol{P}_{\mathrm{B}}$ と $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_{\mathrm{E}} + \boldsymbol{M}_{\mathrm{B}}$ を用いれば，アンペールの法則と電荷に対するガウスの法則は従来と同じ形になるので全体として巨視的マクスウェル方程式は見たところ従来と同じ形になる．しかし，これは従来の形を容認する話では全くない．むしろ，１つの構成方程式を書き換えて見かけ上２つの構成方程式になっているが，それぞれの方程式に現れる４つの感受率は一定の関係があって，１つの構成方程式に戻せる形をしている，という点が従来形と異なる点である．従って，分散方程式に２つの感受率の積 $\epsilon\mu$ が現れることはなく，それに相当する項は (29) に示したように厳密に１位の極の重ね合わせである．より詳細な議論としては「磁化には電場誘起成分もある」,「電気分極には磁場誘起成分もある」とか,「磁場誘起の磁化は $\boldsymbol{H}$ ではなく $\boldsymbol{B}$ に対して定義される（この節の最終段落参照)」などの点が従来形と違う．

キラル対称の場合，従来形を拡張して使われてきた Drude-Born-Fedorov 構成方程式 [10, 11] も上に得た結果とは異なる．上に定義した４つの感受率で $\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P}(=\epsilon\boldsymbol{E}), \boldsymbol{H} = \boldsymbol{B} - 4\pi\boldsymbol{M}(=\boldsymbol{B}/\mu)$ を書き換えれば,

$$\boldsymbol{D} = (1 + 4\pi\chi_{\mathrm{eE}})\boldsymbol{E} + 4\pi\chi_{\mathrm{eB}}\boldsymbol{B}\,, \tag{39}$$
$$(1 - 4\pi\chi_{\mathrm{mB}})\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\chi_{\mathrm{mE}}\boldsymbol{E} \tag{40}$$

となって，DBF 方程式 [11]

$$\boldsymbol{D} = \epsilon(\boldsymbol{E} + \beta\nabla\times\boldsymbol{E})\,, \tag{41}$$
$$\boldsymbol{B} = \mu(\boldsymbol{H} + \beta\nabla\times\boldsymbol{H}) \tag{42}$$

とは（特に第２式が）一致しない．本質的な相違点は、DBF 方程式が二つの独立な方程式として提案されているのに対して，新しく得た二つの式は１つの構成方程式から分けて作った（従って元に戻せる）という点である．

非キラル対称の場合 ($\chi_{\mathrm{eB}} = \chi_{\mathrm{mE}} = 0$), (39), (40) は

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi_{\mathrm{eE}}\,,\quad \mu = 1/(1 - 4\pi\chi_{\mathrm{mB}}) \tag{43}$$

を与える．物質ハミルトニアンの磁気励起エネルギーは χ_{mB} の極だから透磁率 μ のゼロ点を与える．

4　電磁場の境界条件

$(\boldsymbol{k},\omega)$ のフーリエ表示を用いて，微視的なマクスウェル方程式と構成方程式を長波長近似したものは，形式的には従来と同じ形の巨視的マクスウェル方程式に書き換え得ることがわかった．即ち，長波長近似で一様な媒質になるとみなせる物質系はこの形式で記述できることが示された．これは形式的にバルクで通常の微分形のマクスウェル方程式が成り立つことを意味するから，表面や界面のある問題でも通常の扱いと同じように表面電荷・電流密度を導入すれば，通常の境界条件

$$\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{B}^{(1)} - \boldsymbol{B}^{(2)}) = 0\,, \tag{44}$$
$$\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{D}^{(1)} - \boldsymbol{D}^{(2)}) = 4\pi\rho_{\mathrm{s}}\,, \tag{45}$$

$$\boldsymbol{n}\times(\boldsymbol{H}^{(1)}-\boldsymbol{H}^{(2)})=\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}_{\rm s}\,, \tag{46}$$

$$\boldsymbol{n}\times(\boldsymbol{E}^{(1)}-\boldsymbol{E}^{(2)})=0 \tag{47}$$

を得る．ここで $\boldsymbol{n}$ は媒質 (1), (2) を隔てる界面法線単位ベクトル, $\rho_{\rm s}$ は表面電荷密度, $\boldsymbol{j}_{\rm s}$ は表面電流密度である．$\boldsymbol{H}$ と $\boldsymbol{D}$ は $\boldsymbol{E},\boldsymbol{B}$ を使えば通常の関係式 $\boldsymbol{D}=\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{B}-4\pi\boldsymbol{M}$ で表されるが，この理論の基本的な電磁場変数 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{E}_{\rm extL}$ と感受率 $\chi_{\rm eE},\chi_{\rm eB},\chi_{\rm mE},\chi_{\rm mB}$ を用いれば，$\tilde{\boldsymbol{E}}=(i\omega/c)\boldsymbol{A}+\boldsymbol{E}_{\rm extL}$, $\boldsymbol{B}=i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{A}$ として

$$\boldsymbol{D}=(1+4\pi\chi_{\rm eE})\tilde{\boldsymbol{E}}+4\pi\chi_{\rm eB}\boldsymbol{B}\,, \tag{48}$$

$$\boldsymbol{H}=(1-4\pi\chi_{\rm mB})\boldsymbol{B}-4\pi\chi_{\rm mE}\tilde{\boldsymbol{E}} \tag{49}$$

という形になる．

従来形と同じになるという議論はそれでいいのだが，巨視化の新しい方法論の一環としては改めて $\rho_{\rm s},\boldsymbol{j}_{\rm s}$ の起源にまでさかのぼって，長波長近似との関係を考えてみるのも意味があるだろう．

境界条件に影響する表面電荷・電流密度は巨視的に無限小の厚さの極限で有限値として表面・界面領域にだけ残るものである．長波長近似という観点からは厚さの方向には十分な成立条件を満たしているが，表面・界面という特殊な空間領域にだけ存在するものであるから，平均化して場所を特定できなくするような扱いは意味がない．従って面内方向にだけ巨視的な一様化を加えて，厚さの方向にはミクロなものを残すという考え方になっている．このような電荷・電流密度の元になっているミクロな状態や遷移は，表面という特別な空間領域では「表面ポテンシャルに束縛された電子の寄与」として考えることができる．一般に媒質の内部にも局在不純物や欠陥の回りに局所的な電荷・電流密度が存在することも十分に考えられるが，それは取り合えず無視して，バルク部分の全ての量子状態を巨視的に平均化して一様な媒質とみなすのが巨視化のメリットを引き出す方法論だとも言える．表面以外でそのような局所的な電荷・電流密度を問題にしたいときはその都度追加的に考えればいいが，表面だけは後回しにできないというのが一般論を作るための言い訳であろう．

5　左手系薄膜における全反射域内の透過窓の計算

新しい巨視的マクスウェル方程式の使用例として，前回の報告にも含めた「左手系薄膜における全反射域内の透過窓」の計算の詳細を示そう．これには分散方程式だけでなく，境界条件の設定も重要な意味を持つことがわかる．

モデルとして非キラル物質でできた左手系物質の薄膜を考え，入射横波電磁場が垂直入射するときの反射スペクトルを計算する．（従って $\boldsymbol{E}_{\rm extL}=0$.）この場合感受率は

$$\chi_{\rm em}(\boldsymbol{k},\omega)=\chi_{\rm em0}(\omega)+k^2\chi_{\rm em2}(\hat{\boldsymbol{k}},\omega) \tag{50}$$

($\hat{\boldsymbol{k}}=\boldsymbol{k}/k$) で，$\boldsymbol{k}$ に線形な項は存在しない．直交座標軸 (x,y,z) を考え，入射光は x 偏光で z 軸の正の向きに進むとする．さらに感受率テンソル $\chi_{\rm em}$ は (x,y) 成分について対角的になっているしよう．すると分散方程式を与える 2 行 2 列の行列方程式は 2 つ偏光方向について独立な方程式

$$(ck/\omega)^2=1+(4\pi c/\omega^2)[\chi_{\rm em0}(\omega)+k^2\chi_{\rm em2}(\hat{\boldsymbol{k}},\omega)] \tag{51}$$

に分かれる．（右辺の感受率は偏光方向に依存した ω 依存性を持つ．）ここでは左手系を問題にするので，$\chi_{\rm em2}(\hat{\boldsymbol{k}},\omega)$ のうち E2 遷移による部分は無視して M1 遷移によるものだけを考えることにする．上記の分散方程式は容易に

$$(\frac{ck}{\omega})^2=\frac{1+(4\pi c/\omega^2)\chi_{\rm em0}}{1-(4\pi/c)\chi_{\rm em2}} \tag{52}$$

という形に書き換えられる．右辺は ω だけの関数で k を含まないことを注意する．右辺の分子は ϵ $(=\epsilon_{\rm b})$，分母は $1/\mu$ に相当する．この分散方程式が k の実根を持つ条件は右辺が全体として正値をもつことであるが，左手系の場合，分母も分子も負になる条件に対応する．分子が負になる $(1+(4\pi c/\omega^2)\chi_{\rm em0}<0)$ ω の領域に分母が

$$\chi_{\rm em2}(\omega)=\frac{c\beta}{\omega_0-\omega-i0^+},\ (\beta>0) \tag{53}$$

という共鳴準位をもつ状況を考える．k の実根が得られる振動数域は $\omega_0-4\pi\beta<\omega<\omega_0$ になるが，これは通常の μ の定義 $\mu=1+4\pi\chi_{\rm m}$ と分散方程式 $(ck/\omega)^2=\epsilon\mu$ において

$$\chi_{\rm m}(\omega)=\frac{\beta'}{\omega_0-\omega-i0^+},\ (\beta'>0) \tag{54}$$

という形の共鳴を仮定したときの実根条件とは対照的な結果 $\omega_0<\omega<\omega_0+4\pi\beta'$ になる．つまり，μ と磁気感受率の異なる関係により，伝播モードの現れる振動数域

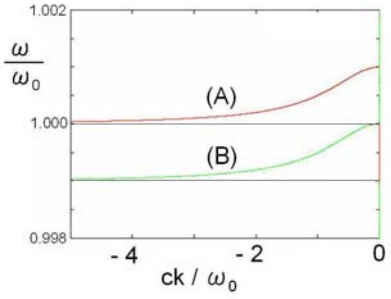


図 1　分散曲線：(A) 従来形による計算, (b) 新しい感受率による計算．振動数は ω_0 で，波数は ω_0/c で規格化．グラフは鏡映対称なので負の波数域のみ示す．パラメタ値：$\epsilon_{\rm b}=-1, 4\pi\beta=4\pi\beta'=0.001\omega_0$

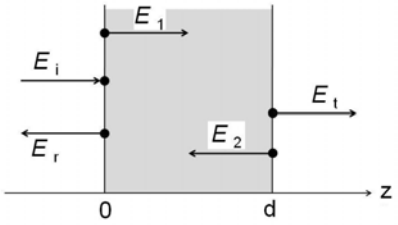


図 2　媒質内外の波の成分: 入射光 E_i, 反射光 E_r, 透過光 E_t, 媒質内の 2 つの波 E_1, E_2．E_1, E_2 の矢印は（波数の符号ではなく）波が減衰する方向を表す．

が共鳴振動数 ω_0 の高振動数側か低振動数側かという定性的に正反対の結果を与える．図 1 にこれら 2 つの場合の分散曲線を示した．

2 つの曲線の形はよく似ているが ω_0 に関して曲線の現れる領域が反対であることに注意したい．これに対応して，薄膜の反射・透過を測れば全反射域に透過窓が観測されるはずで，それを（独立に測った磁気共鳴の共鳴振動数を）比較すれば，正しい磁気感受率の定義を実験的にチェックすることになる．以下にこの透過窓のスペクトル形を計算する手続きを示す．

分散方程式の解は

$$k_\ell = \pm\frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{1+(4\pi c/\omega^2)\chi_{\rm em0}}{1-(4\pi/c)\chi_{\rm em2}}} \qquad (55)$$

($\ell=1, \ell=2$ は根の虚数部分が正, 負に対応）と書ける．図 1 の分散曲線からわかるように，k の実部が正の分枝は負の群速度（および負の虚部）を持ち，k の実部が負の分枝は正の群速度（および正の虚部）を持つ．膜に垂直入射する入射光によって誘起される膜内外の波（図 2 参照）に対して $z=0$ と $z=d$ における電磁場の境界条件を以下のように設定する．

$\boldsymbol{H}$ の接線成分が界面で連続という条件は「$\{1-(4\pi/c)\chi_{\rm em2}\}B_y$ が界面で連続」と表現できるが，ファラデーの法則 $\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}=(\omega/c)\boldsymbol{B}$ を用いると 更に「$(ck/\omega)\{1-(4\pi/c)\chi_{\rm em2}\}E_x$ が界面で連続」と表現される．図 2 におけるそれぞれの波の E_x 成分に対する境界条件は $z=0$ で

$$E_{\rm i}+E_{\rm r}=E_1+f_2E_2\,, \qquad (56)$$

$$E_{\rm i}-E_{\rm r}=n_1E_1+n_2f_2E_2 \qquad (57)$$

ただし

$$f_2=\exp(-ik_2d),\ \ n_\ell=\frac{ck_\ell}{\omega}(1-\frac{4\pi}{c}\chi_{\rm em2}), \qquad (58)$$

と書かれ ($\ell=1,2$)，$z=d$ で

$$E_{\rm t}=f_1E_1+E_2\,, \qquad (59)$$
$$E_{\rm t}=n_1f_1E_1+n_2E_2 \qquad (60)$$

と与えられる．ただし $f_1=\exp(ik_1d)$ で，f_1, f_2 はどちらも $d\to\infty$ でゼロになるように定義してある．

上記の 4 つの境界条件から反射振幅は

$$E_{\rm r}/E_{\rm i}=a(-1+f_1f_2)/(b+cf_1f_2) \qquad (61)$$

という形に求められるが，a, b, c は

$$a=(n_1-1)(n_2-1)\,, \qquad (62)$$
$$b=(n_1+1)(n_2-1)\,, \qquad (63)$$
$$c=(n_1-1)(n_2+1)\,. \qquad (64)$$

のように与えられる．$d\to\infty$ の極限は半無限系に相当するが，その反射振幅は

$$E_{\rm r}/E_{\rm i}=-a/b=-(n_1-1)/(n_1+1) \qquad (65)$$

である．$Re[k_1]<0$ であるが，透過窓の振動数域では $Re[n_1]>0$ であるから，反射率は 1 を超えない

$$|E_{\rm r}/E_{\rm i}|^2=|(n_1-1)/(n_1+1)|^2\le 1 \qquad (66)$$

という物理的要請を満している．$d=\infty$ では媒質中に誘起される波は（実部が正の）k_2 ではなく（実部が負

の）k_1 の方であることも注意したい．すなわち外部からの入射光とつながる波は「負の波数で群速度が正」の分枝で，確かに左手系の特徴を反映している．前回の報告 [3] の図２では，こうして計算された反射スペクトルを通常の感受率の定義 $\boldsymbol{M}=\chi_{\rm m}\boldsymbol{H}$ によって計算したものと比較した．図２の分散曲線に対応して，透過窓の位置が磁気共鳴振動数 ω_0 をはさんで反対側に現れるという特徴的な振る舞いが見られる．$\boldsymbol{M}=\chi_{\rm m}\boldsymbol{H}$ に基づく計算は n_1 と n_2 を

$$n_\ell \to n'_\ell = \frac{1}{1+4\pi\chi_{\rm m}}\frac{ck_\ell}{\omega}\ , \quad (\ell=1,2) \tag{67}$$

で置き換える点だけが異なるが，ほかは同じように行える．

このモデルに対応する実験を行えば，磁気感受率の定義として $\boldsymbol{M}=\chi_{\rm m}\boldsymbol{H}$ と $\boldsymbol{M}=\chi_{\rm B}\boldsymbol{B}$　のどちらが正しいかを判定できる．新しい理論の組み立てに従えば磁気励起エネルギーを極とする感受率が $\chi_{\rm B}$ であることに疑問の余地はないが，「理論の辻褄が合っているだけでなく，実験も正しく説明すること」が物理学の常道であるから，そのような実験が行われることを期待する．

6　まとめの式

新しい巨視的マクスウェル方程式の主要な式を $(\boldsymbol{k},\omega)$ フーリエ表示で示しておく．（$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{A}=0$ ）

- 新しい巨視的マクスウェル方程式：

$$[k^2-(\omega^2/c^2)]\boldsymbol{A}=(4\pi/c)\boldsymbol{I}^{(\rm T)} \tag{68}$$

- 構成方程式：

$$\boldsymbol{I}=\chi_{\rm em}[\boldsymbol{A}+(c/i\omega)\boldsymbol{E}_{\rm extL}] \tag{69}$$

- 感受率テンソル：

$$\chi_{\rm em}=\frac{1}{cV}\sum_\nu[\bar g_\nu(\omega)\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(\boldsymbol{k})\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu0}(-\boldsymbol{k}) +\bar h_\nu(\omega)\bar{\boldsymbol{I}}_{\nu0}(\boldsymbol{k})\bar{\boldsymbol{I}}_{0\nu}(-\boldsymbol{k})]\ , \tag{70}$$

$$\bar{\boldsymbol{I}}_{\mu\nu}(\boldsymbol{k})=\bar{\boldsymbol{J}}_{\mu\nu}+i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{Q}^{(\rm e2)}_{\mu\nu} -ic\boldsymbol{k}\times\bar{\boldsymbol{M}}_{\mu\nu}\ . \tag{71}$$

行列要素 $\bar{\boldsymbol{J}}_{\mu\nu}$, $\boldsymbol{Q}^{(\rm e2)}_{\mu\nu}$, $\bar{\boldsymbol{M}}_{\mu\nu}$ は (26), (27), (28) で定義.

- 分散方程式：

$$\det|(ck/\omega)^2\mathbf{1}-\mathbf{1}-(4\pi c/\omega^2)\chi^{(\rm T)}_{\rm em}|=0 \tag{72}$$

- 構成方程式の書き換え：

$$\boldsymbol{I}=-i\omega\boldsymbol{P}+ic\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{M}\ , \tag{73}$$

$$\boldsymbol{P}=\chi_{\rm eE}\tilde{\boldsymbol{E}}+\chi_{\rm eB}\boldsymbol{B}\ , \tag{74}$$

$$\boldsymbol{M}=\chi_{\rm mE}\tilde{\boldsymbol{E}}+\chi_{\rm mB}\boldsymbol{B}\ , \tag{75}$$

$$\tilde{\boldsymbol{E}}=(i\omega/c)\boldsymbol{A}+\boldsymbol{E}_{\rm extL}\ , \tag{76}$$

$$\boldsymbol{B}=i\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{A}\ , \tag{77}$$

$$\boldsymbol{D}=\tilde{\boldsymbol{E}}+4\pi\boldsymbol{P}\ , \tag{78}$$

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{B}-4\pi\boldsymbol{M}\ . \tag{79}$$

感受率 $\chi_{\rm eE},\chi_{\rm eB},\chi_{\rm mB},\chi_{\rm mE}$ は (35), (36), (37), (38) で定義．これらの $(\tilde{\boldsymbol{E}},\boldsymbol{B},\boldsymbol{D},\boldsymbol{H})$ で書いたマクスウェル方程式および電磁場境界条件は従来形と同じ．

参考文献

[1] 張 紀久夫：豊田理研報告 **60** (2007) 71

[2] 張 紀久夫：豊田理研報告 **61** (2008) 69

[3] 張 紀久夫：豊田理研報告 **62** (2009) 35

[4] K. Cho, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 175202

[5] 豊沢豊：日本物理学会誌 **61** (2006) 119

[6] D. F. Nelson, *Electric, Optic, and Acoustic Interactions in Dielectrics*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1979

[7] K. Cho: *Optical Response of Nanostructures; Microscopic Nonlocal Theory*, (Springer Verlag, Heidelberg, 2003); 邦訳：張紀久夫「ナノ構造物質の光学応答」（シュプリンガー東京，2004）

[8] S.I. Pekar: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **33** (1957) 1022 [Sov. Phys. JETP **6** (1957) 785]; J.L. Birman: *Excitons*, ed. by E.I. Rashba and M.D. Sturge (North Holland, 1982) pp.72; P. Halevi: *Spatial Dispersion in Solids and Plasmas*, ed. by P. Halevi (Elsevier, 1992), pp.339

[9] K. Cho: *Reconstruction of macroscopic Maxwell equations: A single susceptibility theory*, (Springer Verlag, Heidelberg 2010) to be published

[10] P. Drude, *Lehrbuch der Optik*, Leipzig, 1900; M. Born, *Optik*, Heidelberg, 1972; F. I. Fedorov, Opt. Spectrosc. **6** (1959) 49; ibid. **6** (1959) 237;

[11] Y. B. Band, *Light and Matter* (Wiley, 2006) p. 142

NO センサー蛋白質, 可溶性グアニレートシクラーゼ (sGC) の共鳴ラマン分光による構造化学的研究

北　川　禎　三*

Resonance Raman Investigation on Structural Chemistry of an NO Sensor Protein, Soluble Guanylate Cyclase

Teizo KITAGAWA

Soluble guanylate cyclase (sGC) is an enzyme catalyzing the conversion of GTP to cGMP and is activated by NO. CO also activates it, albeit marginally. However, it was found that the shared presence of CO with certain effector molecules like YC-1 and BAY synergistically stimulates the enzymatic activity to the level of NO-bound sGC. In this study the influence of YC-1 and BAY on the CO-heme structure of bovine lung sGC was investigated with resonance Raman spectroscopy. The effectors produced a five-coordinate (5c) CO-heme in addition to the His-bound six-coordinate (6c) CO-heme, and their Soret maxima were determined by simulation. On the basis of the absorption intensity, the amount of the 5c species was not dominant in contrast to the high activity. The heme structural features common to the 5c and 6c CO-hemes generated by effectors are that the vinyl and propionate side chains are more coplanar to the pyrrole rings. The out-of-plane Raman bands were observed only for the 5c species, for which the saddling and propeller distortions of heme were deduced to be large. The Fe-CO stretching bands of the 5c species at 522 cm^{-1} and of the 6c species at 488 cm^{-1} were most enhanced upon Raman excitation at 407 and 422 nm, respectively, which is consistent with the simulated absorption spectra. Unexpectedly, the $^{13}C^{18}O$-isotope sensitivity appeared in a few low frequency porphyrin modes. From these observations, we propose that the high catalytic activity of sGC-CO in the presence of effectors is a result of the concerted effects of protein conformational changes triggered by certain local interactions between the heme side chains and effectors/substrate in the heme pocket, which partly induce the cleavage of the Fe-His β105 bond.

1. 序　　文

ガスセンサー蛋白質の構造化学的研究の一環として, 本年は NO センサーの可溶性グアニレートシクラーゼ (sGC) を調べた. sGC は主に血管内皮細胞や脳細胞の細胞質に存在するヘテロダイマー蛋白 (α; 73-82 kDa, β: ～70 kDa) で, グアノシン-3 リン酸 (GTP) をサイクリックグアノシン-1 リン酸 (cGMP) に変換する酵素である[1)2)]. この酵素は 1 個の鉄プロトポルフィリンを β サブユニットに持ち, 生体内で NO 合成酵素 (NOS) によって作られる一酸化窒素 (NO) の生理的受容体として働く[1)]. 精製したままの酵素は 5 配位 (5c) 高スピン (hs) Fe(II) ヘムを持ち, β105 番目のヒスチジン (Hisβ105) がヘム鉄に共有結合で結合している[3)]. NO はそのトランス位に結合する[4)]. ヘムは空気中で還元状態にあり, βサブユニット内でヘムのプロピオン酸側鎖と Tyrβ135 や Argβ139 との相互作用で安定化されている[5)]. それ故, sGC とアミノ酸配列の似ている *Tt*Tar4 H (細菌の蛋白) で見つけられたように[6)], ヘムが歪んでいるかもしれない. sGC の Fe(II)-Hisβ105 伸縮振動 ($\nu_{Fe\text{-}His}$) の振動数が著しく低い事[7)8)]は, 大きな歪みと矛盾しない. NO がヘムに結合すると, NO の強い配位力のトランス効果により, Fe(II)-Hisβ105 結合が切断され, 5 配位 (5c) の NO ヘムが出来る[8)9)]. この様子は, ヒトヘモグロビンの低親和性構造に NO が結合した時の α サブユニットに見られる現象[10)]に似ている. sGC でも NO の結合により Fe-His 結合

2010 年 1 月 20 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

が切断され, ヘムと蛋白間の張力が緩和されて, 四次構造変化が誘起される. その結果ヘムから離れた場所にある触媒部位で構造変化が起り, 酵素活性が約 400 倍高くなる[9]. しかしそのメカニズムはわかっていない. これを説明するためのモデルがいくつか提案されているが, 合意に至っていない[4)11)].

一酸化炭素 (CO) もまた sGC を活性化するが, ほんの少しだけである[12]. しかしながら, CO の結合した sGC (sGC-CO) は, ある種の外部導入小分子 {3-(5'-hydroxymethyl-2'-furyl)-1-benzyl-indazole (YC-1) や 3-(4-amino-5-cyclopropylpyrimidin-2-yl)-1-(2-fluoroben-zyl)-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine (BAY 41-2272, 以後 **BAY** と略す)} の存在により, NO の結合した sGC と同じレベルまで酵素活性が高くなる事が見つけられた[13)14)]. その説明として, Fe(II)-Hisβ105 結合が切断され, CO の結合した 5 配位ヘムの生成している事が高い活性の原因であると, いくつかのグループが提案した[14)~16)]. しかしながら, 5c CO-ヘムの Fe-CO 伸縮振動ラマンバンドの強度が 6c CO-ヘムのそれに比べて非常に弱いことから, Fe(II)-Hisβ105 結合が切断された sGC-CO の存在量が, 高い酵素活性を説明するには少なすぎるのでないかという疑問が出されていた[17]. 5c sGC-CO の生成は振動分光学で証明されたが, Fe(II)-Hisβ105 結合の切断が sGC-CO の高い酵素活性に必ずしみ必須ではないと云う意見もあった[17)18)].

一方我々は, sGC-CO のヘムポケット内のヘムビニル側鎖の近くに YC-1 が結合し, GTP が 5c CO-ヘムの生成を容易にしているデータを示したが[15], 更に進めて上記の疑問に答えることが本研究の目的である. 共鳴ラマンスペクトルの強度は必ずしも存在量を反映しない. そこで本研究では, 5c 及び 6c の sGC-CO のラマンバンドと吸収極大との相関を見つけ, 5c や 6c の sGC-CO の存在量を吸収スペクトル強度から見積もることを狙った. 更に, 5c 及び 6c の CO ヘムの歪みの大きさを推定する方向に研究を進めた. と云うのは, ヘムの面外変形が蛋白の四次構造変化を誘起し, その結果として酵素活性を高める事があり得ると考えたからである. 確かに 407 nm のレーザー光でラマン散乱を測定すると 5c CO-ヘムのラマンバンド強度は相当に強くなったが, 吸収スペクトル強度から判断すると 5c CO-ヘムが主成分とは考えにくかった. それで我々は, 5c と 6c の両方の sGC-CO が共に高い活性を持つと考え, エフェクター分子による酵素活性化の新しいメカニズムをここに提案する.

2. 実　　験

2.1. sGC の精製

酵素は既に述べた方法[8)15)]にしたがって, ウシの新鮮な肺から単離, 精製した. 新鮮なウシ肺 (4 kg) をミンチ肉にし, 4L の緩衝液 (25 mM TEA-HCl, 50 mM NaCl, 5 mM DTT, 1 mM EDTA, 1 mM benzamidine, 1 mg/mL protease inhibitor) で均質化した後, 遠心分離した. 100000 g の上澄み液を 1000 mL の DEAE Sepharose Fast Flow カラム (GE Healthcare) につけ, 上記緩衝液で洗浄した. それを, NaCl で 0.05〜1.05 M の線形濃度勾配を付けて 2L の NaCl 溶液で 120 mL/h の速度で溶出した. NO 感受性のグアニレ-トシクラーゼ活性を示すフラクションを集めた.

硫酸アンモニウム 23〜41%-飽和によって沈殿した部分を集め, 少量の緩衝液 A (25 mM TEA, 5 mM DTT, 1 mM benzamidine, 1 mg/L protease inhibitor) に溶解させて, 同じ緩衝液に対して透析した. そこに $MnCl_2$ を加えて 4 mM の濃度にし, 透析した液を 15000 g で遠心した. その上澄み液を, 予め平衡をとった GTP-アガロースカラム (100 mL) につけ, 4 mM $MnCl_2$ を含む緩衝液 A で洗浄, 4 mM $MnCl_2$ から 8 mM ATP への線形勾配を付けた緩衝液 A で溶出した. NO-感受性の GC 活性をを持つフラクションを Amicon-30 濃縮器或は, 50%-飽和の硫酸アンモニウムで濃縮した後, 緩衝液 A に対して透析した. その内液を, 予め緩衝液 A で平衡をとったヒドロキシアパタイトカラム (30 mL) につけ, リン酸緩衝液で 0〜200 mM の線形濃度勾配をつけて溶出した. NO-感受性の GC 活性をもつフラクションを更に濃縮した後, 予め 5 mM DTT を含む 25 mM TEA-HCl (pH 7.4) で平衡をとった Superdex 200 pg で体積選別クロマトグラフィーにかけた. sGC を含むフラクションを再濃縮し, 先に述べた方法[8]で活性を調べ, 測定まで 77K で保存した. NO 誘起の sGC 活性を調べる際には, Na-nitropruside を用いて NO を発生させた.

2.2. 共鳴ラマンスペクトル測定

共鳴ラマン (RR) スペクトルの測定に当たっては, 5 mM DTT を含む pH 7.4 の 50 mM TEA 緩衝液に溶解させた 10〜30 μM sGC 溶液を用いた. sGC-CO を得るために, 約 80 mL の sGC 溶液を気密の回転ラマンセルに入れ, ゴム隔壁を通して 0.1 mmHg までの脱ガスと純窒素ガス封入を繰り返した後, CO ガスを気密の注射器により,セルの上部気相に導入した. 回転セルの温度は, 液体窒素ガスの吹き付けにより, 約 20〜10℃ に保った.

ラマン散乱はクリプトンイオンレーザー (Spectra Physics, model BeamLok 2060) の 406.7 と 413.1 nm, 及びダイオードレーザー (日立金属, モデル ICD-430) の 429 と 422 nm の発振線で励起した. 直角方向の散乱光を集光し, シングルポリクロメータ (リツー応用光学) で分散して, 液体窒素冷却の CCD 検出器 (Princeton Instruments, model ICCD-1024 MG-E/I) で検出した. ラマンシフトはインデンとトルエンで波

数較正した. 波数精度はシャープなバンドに対しては ±1 cm^{-1} である. レーザーパワーはサンプル点で 200 μW と 5 mW の間である. スペクトル積算時間は, 断らない限り 5〜30 分で, ラマンスペクトル測定前後で UV-可視吸収スペクトルが変化してない事を常に確認した. もし少しでも変化があれば, そのラマンスペクトルは捨てた. スペクトルデータは IgorPro (WaveMetrics, USA) を用いて解析した. スペクトルの curve-fitting にも同じプログラムを用いた.

UV-可視吸収スペクトルは Gaussian 関数を用いて fitting した. 4 種の異なる励起波長で測定したラマンスペクトルは Lorentz 関数を用い, 制約を何もつけずに fitting した. 計算で再生したスペクトルは実測スペクトルをよく再現した. バンドのピーク位置と強度を異なる励起波長のスペクトル間で比較した. どのようなプログラムを用いても, fitting したスペクトルには一般的に, fitting そのもの或はバンドの重なりに由来する不確定性がある程度含まれる. 本解析では, fitting したスペクトルのピーク波数は報告されている値と誤差範囲で一致した. ピーク強度に関しては, バンドの重なりに対する一義的な分離法が確立されていないため, 不確定性が幾分大きい. Fitting 残差から推定される不確定性は小さいと思われたので, エラーの大きさは fitting したバンドのベースラインが共通のベースラインからずれている程度で表した.

3. 結　　果

今回精製した酵素が, 前回の報告に用いた酵素と同じ生化学的性質[8)15)]を持っている事を確認した. 精製したままの sGC の Soret 帯領域の吸収スペクトルを図 1(A) の曲線 (b) に示す. この酵素の Soret 帯は 431 nm に認められ, 前回の報告値[8)15)]とよく一致するので, Fe(II)-His β 105 の結合した 5c hs 状態のヘムを持っていると思われる. この 5c hs 状態のヘムに O_2 は結合しないので, 空気中では酸化されない[12)]. CO ガスを気相に入れると, 図 1(A) の曲線 (a) の実線で示すように, 吸収ピークは 424 nm にシフトし強くなった. この 424 nm のバンドは 3 つの Gaussian バンドに分解する事ができ, それらをベースラインをずらせて点線で示してある. その成文バンドは, 424, 418, 438 nm にピークを与える. この点線のスペクトルの和を計算すると, (a) の破線で示したようになり, 実線で示した実測スペクトルと殆ど一致する. その計算したスペクトル (破線) と実測スペクトル (実線) の差スペクトルを図 1(A) の上部に曲線 (c) として示す.

同様な測定を YC-1 と GTP の共存下で行い, 図 1(A) と同じ定義のもとで図 1(B) に示す. YC-1 の存在下では, 図 1(B) の点線で示したように, 図 1(A) の 424 nm のバンドは 420 nm にブルーシフト (曲線 (a)) し, 418 nm のバンドは消えるが代りに 410 nm に新しいバンドが現れる. 438 nm のバンドは変わらずに残る. この成分バンドの和が曲線 (a) の破線で示されているが, 実測スペクトル (実線) とよく一致する. 図 1(B) の曲線 (b) に見られるように, 実測スペクトルと計算スペクトルの差ピークは認められない.

前に報告した共鳴ラマンスペクトルの研究[15)]で, YC-1 と GTP の存在しない状態で, 2 本の Fe-CO 伸縮ラマンバンド（ν_{Fe-CO}）が観測された事から 2 種類の 6c CO-ヘムの存在が指摘されていたが, 本研究における吸収スペクトルのバンド分解で, 2 つの 6c CO-ヘムが吸収極大（λ_{max}）を 424 と 418 nm に持つ事が明らかになった. しかし何故か 418 nm のバンドは非常に幅広い. YC-1 と GTP の存在下でも 2 つの主な吸収帯が現れたが, 別

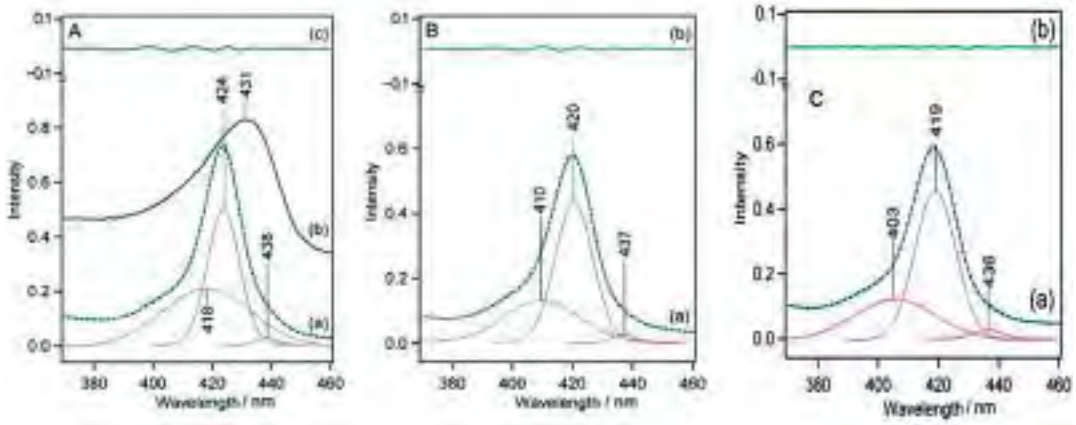


Figure 1. Absorption spectra of sGC sGC-CO in the absence of any effectors (A) and the presence of YC-1 (140 μM) and GTP (1 mM) (B) and of 150 μM BAY and 1 mM GTP (C). Native sGC, as isolated, is also incorporated in A (b, blue trace). Cyan lines indicate the observed spectra (a). Red dotted lines represent the deconvoluted spectra fitted with Gaussian functions and broken lines show their digital sum (a). The curves c in A and b in B and C (green) in the upper part denote the difference between the observed and simulated spectra.

な波長である. 主たるバンドは 420 nm にあり, もう一つのバンドは 410 nm にある. この 410 nm の吸収バンドは幅広い. 両方の図で 438–437 nm にある弱いバンドを与える分子種は現段階ではよくわからないが, 多分 CO の結合してない sGC に由来するが, 図 1(A) の曲線 (b) では 431 nm の強い吸収に隠されて見えないのであろうと想像される. 異なる λ_{max} をもつ 2 種の sGC-CO のそれぞれの性質を調べるために, その混合溶液の共鳴ラマンスペクトルを同じ条件下で, 異なるラマン励起波長で測定した.

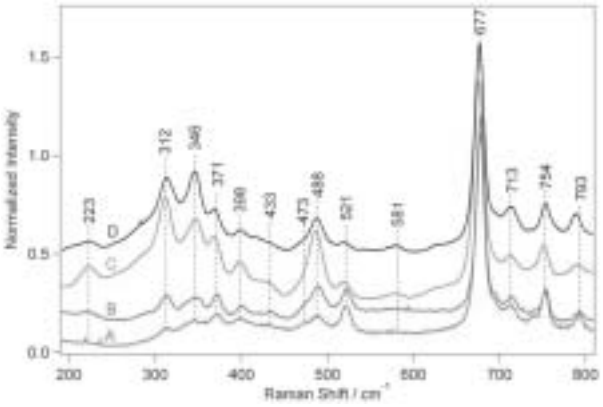


Figure 2. Comparison of RR spectra in the low wavenumber region of sGC-CO in the presence of YC-1 (140 μM) and GTP (1 mM) excited at different wavelengths. A: 406.7 nm, B: 413.1 nm, C: 422 nm and D: 428.7 nm.

YC-1 と GTP の共存下で sGC-CO の共鳴ラマンスペクトルを 406.7(A), 413.1(B), 422(C), 及び 428.7 nm(D) で測定した結果を図 2 に示す. 全てのスペクトル強度は 677 cm^{-1} のラマンバンドで標準化してある. 677 cm^{-1} のバンドはヘムの ν_7 モードに由来するが, YC-1 の溶媒として用いた DMSO のバンドが非常に弱く重なっている. 488 cm^{-1} と 473 cm^{-1} のバンドは, 共に CO の同位体でピーク振動数がシフトしたので, 6c CO-ヘムの ν_{Fe-CO} モードに帰属された[15]. その 2 本の ν_{Fe-CO} バンドは, YC-1 と GTP の無い条件下では, 473 cm^{-1} バンドが主で 488 cm^{-1} バンドが肩であったのに, YC-1 と GTP の添加により相対強度が逆転して, 488 cm^{-1} バンドが主になった.

422 nm 励起のスペクトルに対して, CO 同位体を用いて測定した結果を図 3 に示す. ここでスペクトル (D) と (E) はそれぞれ $^{12}C^{16}O$ と $^{13}C^{18}O$ 用いて測定したもので, 図 2(C) の 488 と 473 cm^{-1} のピークが $^{13}C^{18}O$ ではそれぞれ 472 と 462 cm^{-1} シフトとしている事が, 同位体差スペクトル (図 3F) よりわかる. これに加えて, 521 cm^{-1} のバンドが CO 同位体で 507 cm^{-1} にシフトしている. このバンドは振動数から判断して, 5c CO-ヘムの

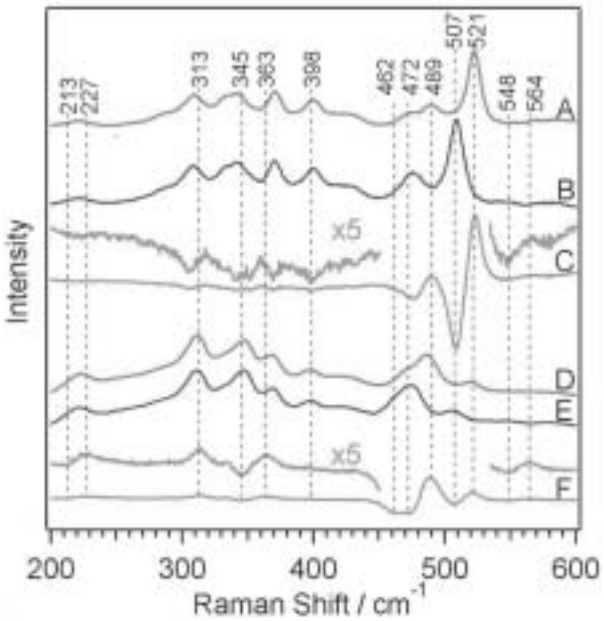


Figure 3. Isotope difference spectra of sGC-CO in the presence of effecters. A and B: in the presence of 150 mM BAY and 1 mM GTP, D and E: in the presence of 200 mM YC-1 and 1 mM GTP. A and D: sGC-$^{12}C^{16}O$, B and E: sGC-$^{13}C^{18}O$. C: Difference spectrum, A-B, F: Difference spectrum, D-E. Excitation wavelength for A and B :407 nm; D and E: 422 nm.

ν_{Fe-CO} に帰属される[14)~16)]. このバンドは, 図 2 の 422 nm 励起のスペクトル (C) では弱いが, 406.7 nm 励起のスペクトル (A) ではかなり強い. これらの結果から, YC-1 と GTP の無い条件下で観測された図 1(A) の 424 nm と 418 nm の吸収を与える分子種は, それぞれ ν_{Fe-CO} を 473 cm^{-1} と 488 cm^{-1} に与え, YC-1 と GTP の存在下で観測された図 1(B) の 420 nm と 410 nm の吸収を与える分子種は, それぞれ ν_{Fe-CO} を 488 cm^{-1} と 521 cm^{-1} に与える事が明らかになった. 図 3 (F) では, この ν_{Fe-CO} バンド以外に, $^{12}C^{16}O/^{13}C^{18}O$ 同位体差ピークが 565/548, 363/345, 227/213cm^{-1} に認められる. これらの同位体感受性バンドの幾つかは, sGC-CO/BAY/GTP システムのスペクトル[14)]に対しては指摘されていないので, その系に対しても本酵素を用いて 406.7 nm 励起で測定した. その結果を図 3 のスペクトル (A) (B) (C＝A－B) に示す. CO 同位体感受性ラマンバンドの YC-1 の影響に関する牧野らの報告[16)]に反し, 589 cm^{-1} には同位体鋭敏バンドを同定することはできなかった.

図 2 で, 488 cm^{-1} のバンドが 420 nm 励起のスペクトル (C) で最も強い事は, そのバンドが図 1(B) の 420 nm 吸収分子種に由来する考えと, ラマン共鳴効果の理論に合致し, その分子種が 6c の sGC-CO である事が明

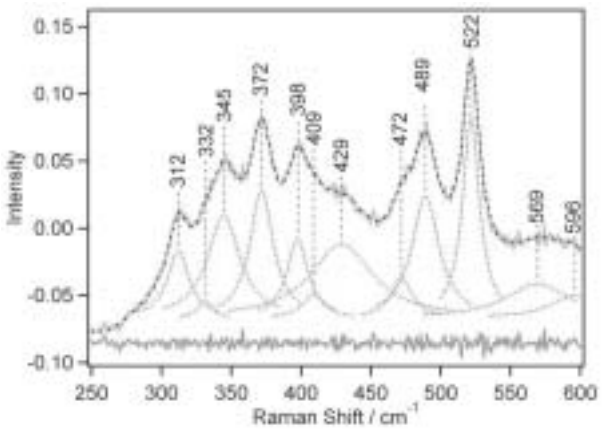


Figure 4. Curve-fitting of the RR spectra in the low wavenumber region (250–600 cm^{-1}) of sGC-CO in the presence of YC-1 (140 μM) and GTP (1 mM). The solid line denotes the 406.7-nm excited spectrum (the same as A in Fig. 1). The red dotted lines indicate the component bands fitted with Lorentzian functions and the broken line the digital sum. The line at the bottom shows the difference between the observed and simulated spectra.

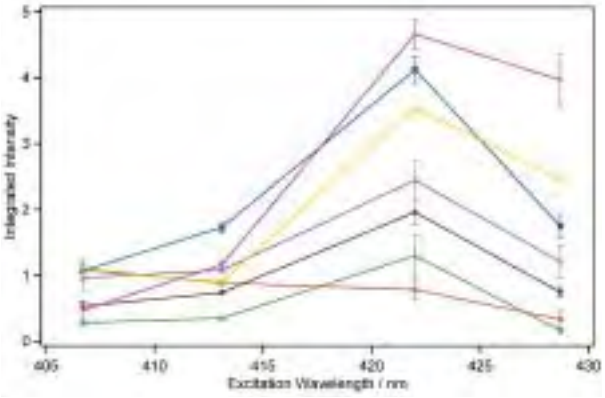


Figure 5. Excitation wavelength dependence of intensities of certain selected Raman bands. The area intensities of the simulated component bands are plotted against the excitation wavelength. Represented are bands at ◇312, □345, ○372, ◆398, ▲472, ■489, ●522 cm^{-1}.

らかになった. 一方, 521 cm^{-1} のバンドは 406.7 nm 励起で強いので, 図 1(B) の 410 nm 吸収分子種が 5c の sGC-CO に対応する事が本研究で明らかになった.

これまで 521 cm^{-1} のラマンバンド強度が弱いので 5c sGC-CO の存在量が問題にされたが, 488 cm^{-1} と 521 cm^{-1} のラマンバンド強度はラマン励起波長に非常に鋭敏である事が図 2 の実験で明らかになり, それらの相対強度は 429 と 407 nm 励起のスペクトルで大きく異なる. 223 と 312 cm^{-1} のバンドは 488 cm^{-1} バンド

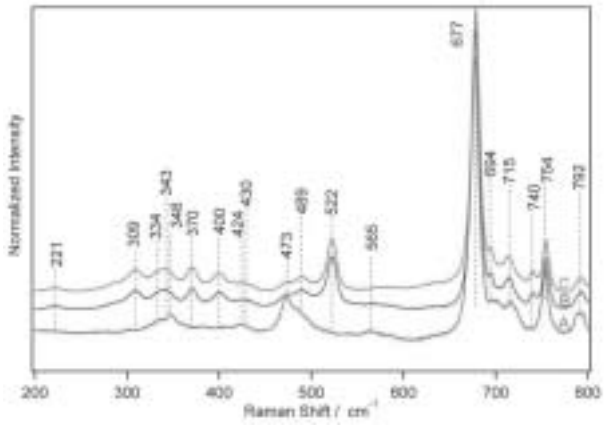


Figure 6. Low wavenumber RR spectra of sGC-CO in the absence (A) and presence of BAY (150 μM, B) and BAY (150 μM) and GTP (1 mM) (C). Excitation wavelength: 406.7 nm.

が強い時に顕著である. それとは対照的に, 694 (γ_{15}) や 740 (γ_1) の面外変角振動に由来するバンドは, 521 cm^{-1} のバンドが強い時に認められる. ラマンバンド強度の励起波長依存性をはっきりさせるために, IgorPro ソフトを用いて band fitting をした. 例として図 2 のスペクトル (A) を Lorentz 関数で fitting した結果を図 4 に示す. ここで, 実線が実測スペクトル, 点線がバンド分解した成分スペクトル, 破線がその和で, 実線と破線のずれを下側に示してある. そこには特別のピークがないので, 破線のスペクトルは実測スペクトルをよく再現しているといえる.

そのようなバンド分解を図 2 の各スペクトル毎に行なった. 各バンドの強度を半値幅とピーク高さの積として評価し, 代表的なバンドの強度を励起波長に対してプロットしたものが図 5 である. 600 cm^{-1} 以下のバンドは, 図 5 から大きく 2 つに分類される. 第 1 は 521 cm^{-1} のバンドで, 励起波長が短くなるほど単調に強度増大を示すので, 図 1(B) の 410 nm 分子種に帰属される. 第 2 は 489, 473, 398, 371, 346, 及び 312 cm^{-1} のバンドで, 422 nm 励起で著しい強度増大を示すので, 図 1(B) の 420 nm 分子種に帰属される. 398, 372, 及び 345 cm^{-1} のバンドは 407 と 413 nm 励起で同じような強度をもつので, 521 cm^{-1} と 422 cm^{-1} バンドの特徴の両方の性質をもつ. 多分 2 つの分子種の対応する振動数が非常に近く, ラマンバンドが分離されなかったのであろう. このようにして, sGC-CO の 2 種の分子を λ_{max} で区別し, その存在量を吸収スペクトルで推定する一方, ヘムの構造をラマンバンドから議論する事が可能になった.

もう一つの代表的エフェクターである BAY の効果が YC-1 のそれと同じかどうかを見るために, 本研究の酵素を用いてそれを調べた. BAY と GTP 存在下の UV-可視吸収スペクトルを図 1(C) に, 共鳴ラマンスペクトルの

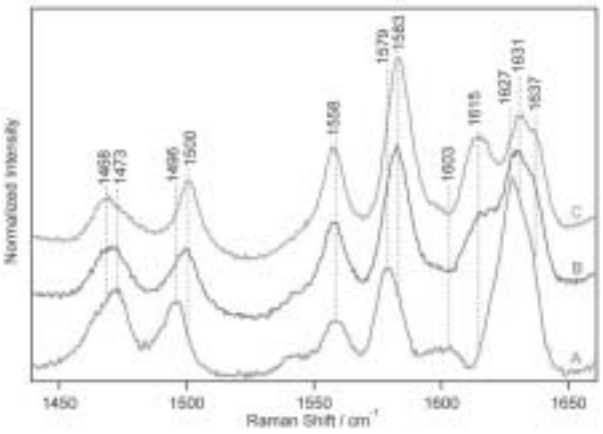


Figure 7. High wavenumber RR spectra of sGC-CO in the absence (A) and presence of BAY (150 μM, B) and BAY (150 μM) and GTP (1 mM, C). Excitation wavelength: 406.7 nm.

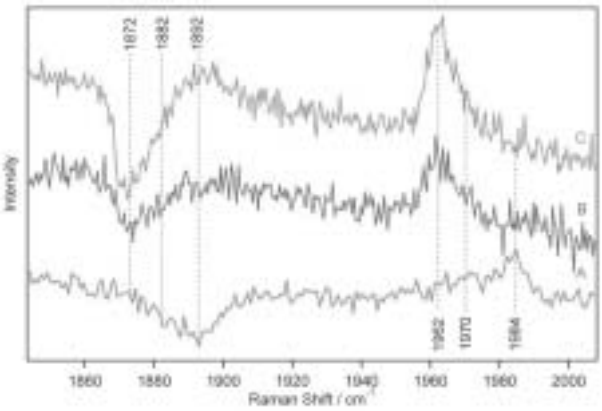


Figure 8. CO-isotope difference ($^{12}C^{16}O$-$^{13}C^{18}O$) spectra of sGC-CO in the absence (A) and presence of BAY (B) and BAY/GTP (C). Excitation wavelength: A: 422 nm, B and C: 406.7 nm.

低波数領域を図 6 に示す. 図 1(C) の各曲線の意味は (B) のそれらと同じである. 点線のスペクトルからわかるように, 実測スペクトルは 403, 419, 436 nm に λ_{max} をもつ 3 成分に分解される. 5c CO-ヘムの吸収極大は 403 nm にシフトしているが, 6c CO-ヘムのそれは 419 nm で YC-1 の場合 (図 1B) に近い.

BAY の sGC-CO の共鳴ラマンスペクトルに及ぼす影響は, 既に Martin ら[14]により報告されている. 図 6(b) に示すように, 522 cm^{-1} の ν_{Fe-CO} バンドが非常に強い事がその特色で, 報告[14]とよく一致する. この事は, 5c CO-ヘムが 403 nm に吸収極大を持つ事とつじつまが合う. 473 と 489 cm^{-1} の 6c CO-ヘムの ν_{Fe-CO} バンドの相対強度は, BAY の存在により大きく変わる (B) が, 更に GTP の添加によってあまり変わらない (C). YC-1 の場合は GTP の添加により大きく変わった事と対照的である. BAY の場合, 489 cm^{-1} に比べて 522 cm^{-1} のバンド強度が著しいが, 図 1(C) の吸収スペクトルの 403 と 419 nm の相対強度は YC-1 の場合とあまり変わっていない. したがって, ν_{Fe-CO} バンドの共鳴効果が BAY と YC-1 で異なっていると思われる. 694 と 740 cm^{-1} の面外振動由来のラマンバンド強度は YC-1 の場合より BAY の方が大きく, 521 cm^{-1} が強い時にバンドの存在がよりはっきりする.

ここで特別指摘したい事は, 400 cm^{-1} (ビニル基変角振動), 370 cm^{-1} (プロピオン酸基変角振動) 及び 309 cm^{-1} (ポルフィリン環モード) がスペクトル (B) で特に強くなる事である. BAY の場合の図 6 (c) と YC-1 の場合の 407 nm 励起のスペクトル (図 2A) を比較すると, それらの類似性, 特に 398, 371, 312 cm^{-1} のバンドの強度増大に気がつく. この事は, 5c CO ヘムと 6c CO ヘムの違いはあるが, エフェクターがこれらのバンドに及ぼす効果が本質的に同じである事を示唆する.

BAY の場合, GTP の効果は図 7 に示す高波数領域のスペクトルでもっと明確に現れ, スペクトル (C) に示すように, GTP 添加により 1615 cm^{-1} に新たなラマンバンドが現れる. このバンドはビニル基の C=C 伸縮振動 ($\nu_{C=C}$) に由来する. Marzocchi と Smulevich によって導かれた ($\nu_{C=O}$) 振動数とビニル基ねじれ角 (τ) との相関曲線[19]によると, 1615 cm^{-1} は τ=0〜10° に相当する. そして, τ の分布は 4-ビニル基の方が 2-ビニル基よりずっと狭いと指摘されている. $\nu_{C=O}$ バンドのラマン強度が強い事は, C=C 結合がピロール環とより大きく π 共役している事を示すので, 4-ビニル基がピロール環 2 と平面性を増している事を意味する.

ヘムに結合した CO の C-O 伸縮振動 (ν_{C-O}) は, 407 nm 励起のラマンスペクトルでは図 8 (A) に示すように, エフェクターがない状態では〜1984 cm^{-1} に弱く出る. BAY と GTP の存在下ではそれが 1962 cm^{-1} にシフトし, 1970 cm^{-1} に肩を持つ (図 8(C)). それらは $^{13}C^{18}O$ ではそれぞれ 1872 と 1882 cm^{-1} にシフトする (C). この 1962 cm^{-1} のバンドは 5c sGC-CO の (ν_{C-O}) に由来し, 1970 cm^{-1} のバンドが 6c sGC-CO 由来する. YC-1 と GTP の存在下では 5c sGC-CO の (ν_{C-O}) が 1969 cm^{-1} にある事を先に報告した[15]. このことから, ヘムに結合した CO の周りの疎水性環境が BAY と YC-1 とで少し違う事がわかる. (YC-1 の方が ν_{C-O} 7cm^{-1} 分, より疎水的である).

4. 考　　察

ヘムの 2-位と 4-位ビニル基の $C_\beta-C_a=C_b$ 変角振動のラマンバンドがそれぞれ 440 と 405 cm^{-1} に現れる事, 及び C=C 伸縮振動が 1621 cm^{-1} にある事がミオグロビン (Mb) の研究で明らかにされている[20][21]. 図 6(A) で 424 cm^{-1} に観測された sGC-CO の 2-ビニルモードは,

BAY の存在下 (図 6(C)) では弱くなり, 430 cm^{-1} にシフトしている. それとは逆に, 4-ビニルモードは BAY により強度がかなり強くなり, ～400 cm^{-1} に現れる (図 6(C)). 図 2(C) に見られるように, YC-1/GTP の場合の対応するラマンバンドが 398 cm^{-1} に強く現れ, その時に 488 cm^{-1} のバンドも強い. Mb に比べて $C_\beta-C_a=C_b$ 変角振動のラマンバンドが低波数シフトして強度が強くなる事は, 4-ビニル基がピロール環 2 との平面性を増し, π 共役が強くなった事を示唆する. 2-ビニル基は逆の振る舞いをしている. 換言すると, 2-ビニル基と 4-ビニル基が交換したようになり, 4-ビニル基の π 電子がピロール環 2 により非局在下している. この事は, 図 7(C) で指摘した 1615 cm^{-1} のビニル基 C=C 伸縮バンドが BAY と GTP の存在下で強度を持つようになった事とつじつまが合う.

370 cm^{-1} のヘム側鎖のプロピオン酸基のラマンバンド強度が増すことは, $C_\beta-C_a=C_b$ 変角振動がポルフィリン環骨格振動とカップリングを増して強度をもらっている事を意味し, これもピロール環との平面性を増したことを示唆する. ビニル基やプロピオン酸基などのヘム側鎖の振動モードが共鳴ラマンの強度を持つようになった事は, それら側鎖がエフェクターや基質の存在によりポルフィリン環との平面性を増した結果であり, それらの特徴は sGC-CO/YC-1/GTP の 420-と 410 nm の両分子種, 及び sGC-CO/BAY/GTP の 419 と 403 nm の両分子種に共通に見られる現象である.

図 2(C) の 346 と 223 cm^{-1} のバンドは多分ポルフィリン環の ν_8 及び ν_9 モード[22)23)]に由来する. 312 cm^{-1} のバンドは γ_7 モードの振動数[21)]に近いが, それを面外振動に帰属するには強度が強すぎる; γ_7 モードはピラミッド型変形の著しい deoxyMb で 302 cm^{-1} に弱く観測される程度で, MbCO や MbCN のような平面型では消える[21)]. それ故, 312 cm^{-1} のバンドが ν_{52} に由来すると考える方が最もらしく思える. ν_{52} は D_{4h} 対称の元では E_u 対称種に属する面内モードで, $C_\beta-C_1$ 変角振動に由来する[21)]. これらの面内振動のラマンバンドが 420 nm 吸収分子種に選択的に強く現れる事は, CO-ヘムがかなり平面である事を示唆する.

それとは対照的に, γ_{15} (694 cm^{-1}) や γ_1 (743 cm^{-1}) のような面外振動のラマンバンドは, エフェクター存在下の 407 nm 励起のスペクトル (図 2(A) と図 6(C)) でのみ観測され, 422 nm 励起のスペクトル (図 2(C)) では観測されなかった. 実際これらの面外振動は, 歪んだヘムを持つ iNOS の O_2 結合形に対して観測されている[24)]. iNOS の面外歪みの程度は, 684 cm^{-1} ($\gamma_{15}B_{2u}$, saddling), 708 cm^{-1} ($\gamma_{11}B_{1u}$, ruffling), 729 cm^{-1} (γ_5A_{2u}, doming), 743 cm^{-1} (γ_1A_{1u}, propeller) のバンド強度を用いて評価された. γ_{11} と γ_5 のバンドが sGC-CO のスペクトルに見られない事は ruffling や doming の変形が小さい事を示唆する.

Martin ら[14)]は YC-1 存在下の 312 cm^{-1} (図 2) と BAY 存在下の 309 cm^{-1} (図 6) のバンドを面外振動の γ_7 に帰属したが, γ_7 は A_{2u} 対称種に属し, そのラマンバンドはヘムの doming 変形が大きい時に強度増大する事が期待される[25)]. これらの u 型面外振動は D_{4h} 対称の元ではラマン禁制で, ヘムが少し歪んで対称性が低下しても, 一般的には強いバンドとしてラマンスペクトルに現れてこない. 実際, ヘム蛋白に対して観測されてきたポルフィリン環の強いラマンバンドは, 全て D_{4h} 対称のもとで許容のものであった. それ故, 実測された 312 (309) cm^{-1} のラマンバンドの強さは面外振動としては合理的に理解しにくいので, 我々は Martin らの帰属に同意できない.

ヘムの静的な面外変形が大きくなると, 面外振動と Fe-CO 伸縮振動とのカップリングが容易になる. 図 3 に示したように CO 同位体差ピークが低振動数領域のポルフィリンバンドに見られたのは, そのようなカップリングのためと我々は考えている. その現象が図 3(C) の BAY の場合にも見られる. $\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_{10}$ のようなポルフィリン骨格振動の振動数は, BAY と GTP の存在下でもそれぞれ, 1579, 1496, 1370, 1627 cm^{-1} から 1583, 1500, 1372, 1631 cm^{-1} へ僅かしかシフトしていない.

BAY の存在下で 2 つの ν_{Fe-CO} バンドが 489 と 521 cm^{-1} に存在する事は, Kincaid らの報告[14)]に於いて強調されたが, 我々もその事を確認した. 489 cm^{-1} のバンドは His-配位の 6c sGC-CO に帰属され, それはエフェクターのない時に存在した 6c sGC-CO の ν_{Fe-CO} =473 cm^{-1} とは異なる. しかしこの帰属については, 反論もでている. Sharma ら[26)]は Hisβ105 が YC-1 あるいは BAY の窒素原子によって置き換えられていると主張している. それは, His の窒素を YC-1 や BAY のピリジン環の窒素に置き換えても配位数は変わらず, 吸収ピーク位置のシフトも僅かで, ν_{Fe-CO} バンドの 473 から 489 cm^{-1} へのシフトも理解できる上に, Fe(II)-Hisβ105 結合の切断が, 高い酵素活性を合理的に説明できると指摘している. GTP の存在がその変化を更に容易にする. もう一つの異なる説明は, Hisβ105 がシステイン残基あるいはメチオニン残基によって置き換えられている, という牧野らによるもの[16)]である. しかしこれら 2 つの提案は, 次に述べる理由によりラマンの実験結果に合わないので, 我々は賛成できない; 1) YC-1 と GTP 存在下の sGC-CO のラマン測定用レーザー光を強くすると CO が光乖離し, Fe(II)-His 伸縮ラマンバンドが観測されて, その振動数が, 精製したままの酵素のものと同じであった[27)]. 2) Cys の配位したヘムの ν_{Fe-CO} 振動数は His の配位したものに比べてかなり低い事が期待され, 実際に

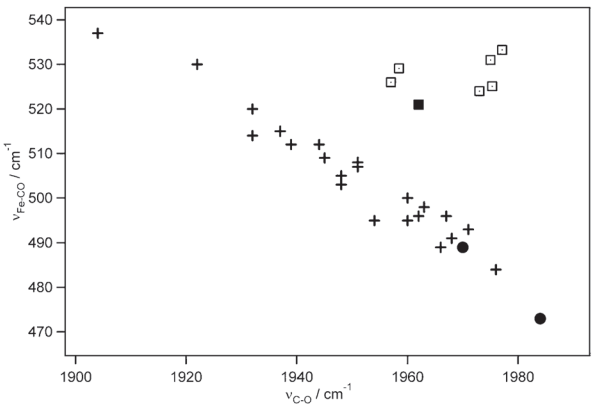


Figure 9. The ν_{Fe-CO} vs. ν_{C-O} plot. Crosses represent histidine-coordinated 6c CO-heme, and the two closed circles denote sGC-CO in the presence and absence of effectors. Open squares denote 5-coordinated heme-CO in proteins whereas a closed square denotes the 5-coordinated sGC-CO.

MbCO と P 450-CO との比較で既に確立されている[28]. 3) Met は強い配位子ではなく, 特別な条件が満たされない限り, His が Met に置き換えられる事は考え難い.

H_2O も弱いリガンドであり, H_2O の配位したヘムの ν_{Fe-CO} は高くなるので, CO のトランス位置に H_2O が配位している可能性[29]も考え難い. 実際, ν_{Fe-CO} 振動数を ν_{C-O} 振動数に対してプロットした図 9 で明らかなように, YC-1/BAY と GTP 存在下の sGC-CO はヒスチジン配位のヘム蛋白の直線[14)~16)]のうえにあり, S の配位したヘム蛋白の直線からずれている. この事も Met や Cys の配位を支持できない理由である. Vogel ら[30]は, 6 配位 CO ヘムの「ν_{Fe-CO} vs ν_{C-O} プロット」が第 5 配位子に特異的な直線を与える理由を, Fe(II) から CO への π-back donation が第 5 配位子と CO の周りの環境により決まる事を, 理論解析で明らかにしている. 興味ある事に, 489/1969 cm^{-1} と 473/1984 cm^{-1} の両方とも His 配位の直線にのるのに対して, 521/1962 cm^{-1} は 5 配位ヘムのブロックの低振動数端にくる (図 9). これは有機溶媒中に存在する 5c CO-ヘムに比べて Fe(II) から CO への π-back donation が大きい事を意味し, CO の周りにプラス電荷の残基が多い事を示唆する. 細菌 *Alcaligenes xyloxidans* のチトクロム c' に見られる[31]ように CO がプロキシマル側に結合している可能性については, CO の光乖離した sGC-CO の ν_{Fe-His} バンドが, 精製したままの sGC と同じ 204 cm^{-1} に現れたと云う事実[27]のために, 本研究からは支持できない.

では, 今回のラマンの実験でどういう情報が新しく得られたのか? という質問に対して応えたい. 結果のところで指摘したように, YC-1 と BAY が sGC-CO に与えた共通の効果が, 5c-と 6c-ヘムの 2 種を作り出した事であり, 両方のヘムに共通の構造的特色は, ビニル基やプロピオン酸基等のヘム側鎖がピロール環との平面性を著しく増加した事である. しかしながら, 5c ヘムには saddling と propeller 型面外変形が少し大きくなっている. 吸収スペクトル強度から判断すると, 6c ヘムの存在量については, sGC-CO/YC-1/GTP の 420 nm 吸収種 (図 1B) と sGC-CO/BAY/GTP の 419 nm 吸収種 (図 1C) がエフェクターのない時の 424 nm 吸収種 (図 1A) とあまり変わらないうえに, 5c ヘムの存在量 (sGC-CO/YC-1/GTP の 410 nm 吸収種と sGC-CO/BAY/GTP の 403 nm 吸収種) よりは多い. それ故, 5c sGC-CO のみが高い酵素活性を持つと云う考え方では説明しがたい. 5c や 6c CO ヘムの分子吸光係数がわからないので, 相対存在量の定量的評価は本研究では出来なかった.

一方, 細菌ガスセンサー蛋白質に対して, 鉄へのリガンド結合によるビニルやプロピオン酸基等のヘム側鎖のコンフォメーション変化がトリガーとなって蛋白の四次構造変化を誘起し, それが C 末端側にある効果器に伝達されて生理的効果を生み出すと云う考え[32)~34)]が提案されている. 従ってここで述べたような, CO とエフェクターと基質の共同作業による構造変化が, まずヘム側鎖とその周辺残基の間で局所的に起り, それが 4 次構造変化を通して, 離れたところにある酵素触媒グループに伝達されるメカニズムが考え易い. この構造変化は, ある種の張力をヘムと蛋白間に誘起し, その結果として一部の蛋白で Fe-Hisβ105 結合が切れる事も考えられる. それは, 張力のかかったヒトの NO ヘモグロビンの α サブユニットで実際起っている[10]. また, その構造緩和がプロピオン酸側鎖と Tyr135 や Arg139 との相互作用[5]を取り除き, Fe-Hisβ105 結合の切断無しに CO の周りの環境を変化させただけに終わる分子もあるかもしれない. この構造緩和には, ヘムの回転や並進が含まれる可能性もある. その事が, 2-位と 4-位のビニル基のスペクトル的な交換やビニル基とプロピオン酸基のピロール環との平面性を変える以外に, ν_8, ν_9, ν_{52} 等のヘム面内振動のラマン強度の増加につながっていると思われる. そのような点をよりはっきりさせるために UV 共鳴ラマンの測定が望まれる.

YC-1 或は BAY の存在下での 5c sGC-CO の量が, sGC-NO の場合とほぼ同じ酵素活性を説明するには少なすぎる[17]という事が問題とされてきた. 5c sGC-CO の量の定量には可視紫外吸収スペクトルが最も良い方法であり, 実際本研究では, 図 1B の 410 nm の吸収及び図 1C の 403 nm の吸収がそれを反映する. いずれにおいても 6c sGC-CO に比べて 5c sGC-CO の量が圧倒的に多いと云う事ではない. しかしより正確な定量のためには, それらの分子吸光係数の決定が必須である.

5. 結　　論

本研究の実測結果を説明する 2 つの考え方を提案した. その第 1 は, エフェクター無しの 6c sGC-CO の 418 nm 吸収帯 (図 1A), YC-1/GTP 存在下の 410 nm 吸収帯 (図 1B), BAY/GTP 存在下の 403 nm 吸収帯 (図 1C) がいずれも幅広く, よく似た強度をもつので, エフェクター無しの時の 6c sGC-CO の 418 nm 吸収分子種のみがエフェクターにより 5c に変えられ, もう 1 つの 6c sGC-CO の 424 nm 吸収分子種は 6c の 420 nm にシフトとしているというもの. 第 2 は, 6c の 418—420 nm 吸収分子種は常に存在し, 424 nm 吸収分子種のみが 5c に変えられる, というものである. 現段階ではそのいずれを正しいか, を決める決定的なデータはない. バンドが幅広くなっている理由をヘムの構造と関連付けて説明する事が, 次の段階では重要である. また, sGC-CO/YC-1 の 410 nm 吸収強度 (BAY の場合の 403 nm) と酵素活性が比例関係を持つかどうかを実験的に確かめる事も本質的である.

謝辞　本研究は日本学術振興会の科学研究費 (基板研究 B, 21350098) の支援のもとに実施した. 本研究の実施に当り, sGC 蛋白の精製及び共鳴ラマンの測定をして下さった, Dr. Biswajit Pal (Centre for Cellar and Molecular Biology, India), 酵素の精製を手伝い激励していただいた, 故津山伸吾教授 (大阪府立大学) 及びそのグループで現大阪府立大学農学部の竹中重雄先生と田中克弘先生, 及び理論の立場から結果の討論をしていただいた太田雄大博士 (九大先端化学研究所) に感謝する.

参 考 文 献

1) D. S. Bredt, S. H. Snyder, *Annu. Rev. Biochem.* **63** (1994) 175.
2) S. A. Waldman, F. Murad, *Pharmacol Rev.* **39** (1987) 163.
3) Y. Zhao, J. P. Schelvis, G. T. Babcock, M. A. Marletta, *Biochemistry* **37** (1998) 4502.
4) D. P. Ballou, Y. Zhao, P. E. Brandish, M. A. Marletta, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** (2002) 12097.
5) P. M. Schmidt, M. Schramm, H. Schroder, F. Wunder, J.P. Stasch, J. P. *J. Biol. Chem.* **279** (2004) 3025.
6) D. S. Karow, D. Pan, R. Tran, P. Pellicena, A. Presley, R. A. Mathies, M. A. Marletta, *Biochemistry*, **43** (2004) 10203.
7) G. Deinum, J. R. Stone, G. T. Babcock, M. A. Marletta, *Biochemistry* **35** (1996) 1540.
8) T. Tomita, T, Ogura, S. Tsuyama, Y. Imai, T. Kitagawa, *Biochemistry* **36** (1997) 10155.
9) J. R. Stone, M. A. Marletta, *Biochemistry* **35** (1996) 1093.
10) K. Nagai, C. Welborn, D. Dolphin, T. Kitagawa, *Biochemistry* **19** (1980) 4755.
11) T. C. Bellamy, J. Wood, J, Garthwaite, *Proc Natl Acad Sci USA*. **99** (2002) 507.
12) J. R. Stone, M. A Marletta, *Biochemistry* **33** (1994) 5636.
13) A. Friebe, G. Schultz, D. Koesling, *EMBO J.* **15** (1996) 6863.
14) E. Martin, K. Czarnecki, V. Jayaraman, F. Murad, J. Kincaid, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 4625.
15) Z. Li, B. Pal, S Takenaka, S. Tsuyama, T. Kitagawa, *Biochemistry,* **44** (2004) 939.
16) R. Makino, E. Obayashi, N. Homma, Y. Shiro, H. Hori, *J. Biol. Chem.*, **278** (2003) 11130.
17) S. P. L. Cary, J. A. Winger, E. R. Derbyshire, M. A. Marletta, *Trends Biochem. Sci.* **31** (2006) 231.
18) J. R. Stone, M. A. Marletta, *Chem. Biol.* **5** (1998) 255.
19) M. P. Marzocchi, G. Smulevich, *J. Raman Spectrosc.* **34** (2003) 725.
20) K. Uchida, Y. Susai, E. Hirotani, T. Kimura, T. Yoneya, H. Takeuchi, I. Harada, *J. Biochem.* **103** (1988) 979.
21) S. Hu, K. M. Smith, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 12638.
22) T. Kitagawa, M. Abe, H. Ogoshi, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 4516.
23) M. Abe, T. Kitagawa, Y. Kyogoku, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 4526.
24) D. Li, D, Stuehr, S-R. Yeh, D. Rousseau, *J. Biol. Chem.* **279** (2004) 26489.
25) X-Y. Li, R. S. Czernuszewicz, J. R. Kincaid, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 71012.
26) V. S. Sharma, D. Magde, V. G. Kharitonov, D. Koesling, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **254** (1999) 188.
27) B. Pal, T. Kitagawa, *J. Inorg. Biochem.* **99** (2005) 267.
28) T. G. Spiro, I. H. Wasbottom, *J. Inorg. Biochem.* **99** (2005) 34.
29) T. Ohta, B. Pal, T. Kitagawa, *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 21110.
30) K. M. Vogel, P. M. Kozlowski, M. Z. Zgierski, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 9915.
31) D. M. Lawson, C. E. Stevenson, C. R. Andrew. R. R. Eady, *EMBO J.* **19** (2000) 5661.
32) S. F. El-Mashtoly, H. Takahashi, T. Shimizu, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3556.

33) S. F. El-Mashtoly, S. Nakashima, A. Tanaka, T. Shimizu, T. Kitagawa, *J. Biol. Chem.* **283** (2008) 19000.

34) S. F. El-Mashtoly, Y. Gu, H. Yoshimura, S. Yoshioka, S. Aono, T. Kitagawa, *J. Biol. Chem.* **28** (2008) 6942.

Ni_2MnGa の中間相変態に伴う超磁歪

松井正顯*　中倉俊典**
村上大地**　浅野秀文**

Super Magnetostriction with Mesophase Transition of Ni_2MnGa

Masaaki MATSUI*, Toshinori NAKAKURA**,
Daichi MURAKAMI** and Hidefumi ASANO**

Structural transitions at low temperatures, magnetocrystalline anisotropy, magnetostriction, and initial permeability of Ni_2MnGa alloy were investigated. Especially, magnetic properties of a mesophase was clarified. Transition temperatures of a martensite phase (T_1), a masophase (T_2) and a Curie point (T_C) could easily be determined by the measurement of the initial magnetic permeability. By low temperature X-ray diffraction, it was recognized that a crystal structure of the mesophase was tetragonal. An abnormal temperature change of a 4-fold symmetric magnetic anisotropy constant, K_1, observed in the vicinity of T_2, was well explained by considering the uniaxial anisotropy of the tetragonal mesophase, including K_{u1} and K_{u2}. It was concluded that a magnetic easy axis could not be fixed whichever to c-axis or c-plane of the tetragonal phase, because of very low magnetic anisotropy energy just below T_2. Then super magnetostriction was observed around T_2, where the magnetostriction was saturated under 1.0 kOe, and the quantity of magnetostriction was recognized as about 500 ppm in 1.0 kOe. But T_2 was not observed for samples of e/a＞7.55.

1. はじめに

Ni_2MnGa は室温でホイスラー型の結晶構造 (立方晶) を持ち, 低温においてマルテンサイト変態 (以下, 変態温度を T_1 とする) が起こり[1], 斜方晶になる[2)~3)]. 斜方晶は強い磁場では, 双晶結晶軸の磁場誘起回転によって巨大磁歪を示すことが知られている[4)~12)]. すなわち, 変態によって生成された斜方晶の 6 種類の双晶のうち, 磁場方向に容易軸を持たない双晶が磁場印加によって容易軸が磁場方向に回転するために生じた歪み (双晶磁歪) である. そして, 元素置換によって, T_1 を室温近傍になる組成を選び, 双晶磁歪の応用を研究した報告もある[11)~12)].

さて, Ni_2MnGa には T_1 より高温でもう一つの結晶変態 (以下, 中間相変態といい, 変態温度を T_2 とする) があると言われている[13)~18)]. しかし, 中間相変態による物理量の変化は非常に小さく, X 線回折や中性子線回折による回折ピークの変化も小さいために, 中間相がどのような結晶構造であるかは確定されていない. 一方, T_2 近傍における磁歪は低磁場で飽和し, 磁歪量が大きいことが分かっている[17)]. また, 磁場容易軸の変化が起こっている可能性もある[18)]. もし容易軸の変化が関係していれば, モルフォトロピック相境界 (MPB) または磁化容易軸境界 (MEAB) に関係することになる[19)~24)].

このような中間相の超磁歪に着目し, 室温付近に T_2 を持つ新物質を開発する指針を確立し, Ni_2MnGa 系の超磁歪の実用化へ向けた知見を得ることは非常に重要である. 一方, 中間相の結晶構造, 磁気異方性. 磁歪の挙動は, ホイスラー型結晶構造とその強磁性の安定性に深く関わっており, 基礎的研究としても魅力的である. そこで, 本研究では Ni_2MnGa の ホイスラー構造の安定性と T_2 近傍の磁性を詳細に検証し, 超磁歪現象の原因を明らかにすることを目的とする.

2. 変態温度の外殻電子数依存性と電子状態密度

Wu ら[25)]は Ni_2MnGa の T_1 とキュリー温度 (T_C) が平均外殻電子数 (e/a) に依存することを見いだした. 我々は以前の研究で T_2 も e/a に依存することを見いだしており[11)], それらを纏めて Fig. 1 に示す. このように, T_1 も T_2 も平均電子数 e/a が増加すると上昇することが分かっている. ここで, 平均の e/a 値は, 3d 遷移金属では

2010 年 2 月 26 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 名古屋大学

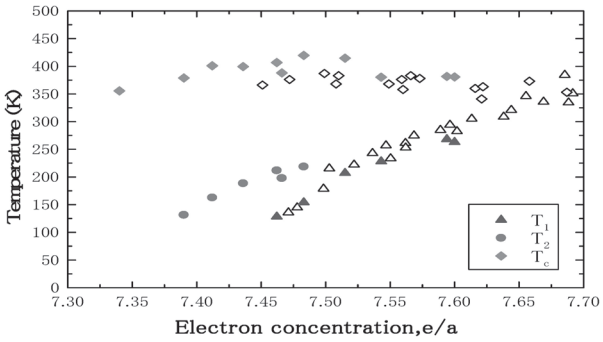


Fig. 1. Martensite transformation temperature (T_1), mesophase transition temperature (T_2) and Curie temperature (Tc) as a function of mean electron concentration, e/a. ●, ▲ and ◆ are after Matsui et al.[18]. and others are after Wu et al.[25].

3d＋4s を, Ga では 4s＋4p の外殻電子数を使用し, Ni は 10, Mn は 7, Ga は 3 として計算したものである. Ni_2MnGa の結晶構造変態温度が電子数に依存するということは, 電子エネルギーと結晶構造が密接に関係していることを示している.

そこで, 著者の一部は同じホイスラー合金で Ni が Co に代わった Co_2MnGa と Ni_2MnGa のバンド構造を比較して, 結晶構造の安定性を考察した[26]. まず, 両者の状態密度のバンド計算結果を Fig. 2 に示す. Fig. 2(b) の Co_2MnGa ではフェルミ面が down スピンバンドの最小値 (エネルギーギャップ) 近傍にある (Co_2MnGa がハーフメタルであることを意味する[26]) と同時に up スピンバンドのピーク付近にある. すなわち, down スピンバンドの状態密度は低いが, up スピンバンドの状態密度が高い. フェルミエネルギーが状態密度の高い位置にあれば結晶構造は安定であると言える. すなわち, Co_2MnGa では, 組成が化学量論組成から外れて電子数に増減があっても, 組成変化が小さければ, 電子の総エネルギーの増加は小さいので, 電子エネルギーを小さくするために結晶構造が変わる必要はなく, Co_2MnGa のホイスラー型結晶構造は安定しているのである (電子化合物). 事実 Co_2MnGa には低温変態は存在しない. それに対して, Ni_2MnGa のフェルミエネルギーは Fig. 2(a) に示すように, Co_2MnGa より高エネルギーの位置にあり, up スピンバンドの状態密度は Co_2MnGa のそれに比べて低く, down スピンバンドの小さいピーク近くにある. 従って, Ni_2MnGa の場合は, 電子数 (e/a) を減ずれば, down スピンバンドの小さいピークに近づくので, ホイスラー型の結晶構造は安定化し, 構造変態温度の T_1, T_2 は降下するが, 逆に e/a を大きくすれば T_1, T_2 は上昇すると考えられる.

このようにバンド構造から Fig. 1 の傾向は説明できることが分かった. そして, Ni_2MnGa では, 組成を調整して電子数を変化させれば, 変態温度を制御できること

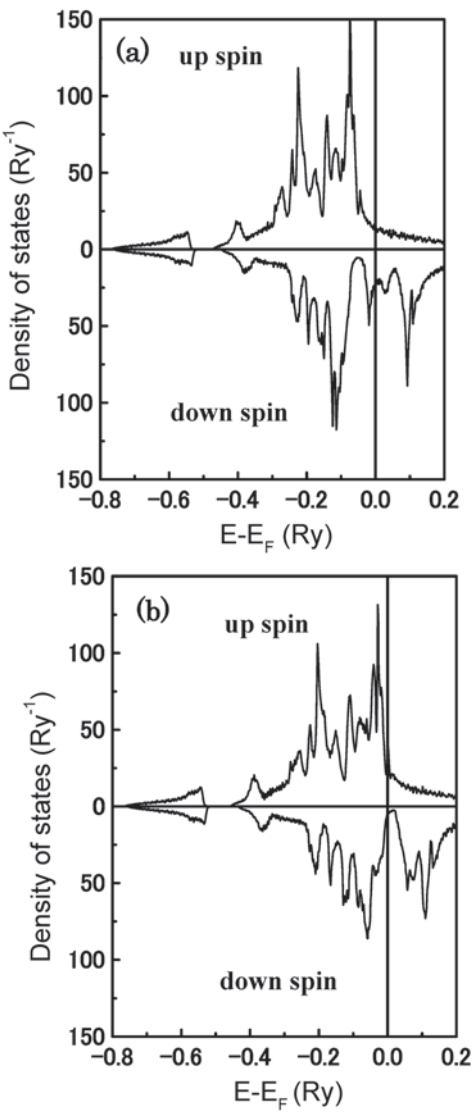


Fig. 2. Total density of states for Ni_2MnGa (a) and Co_2MnGa (b). The calculation was performed for Heusler structure[26].

になる. つまり, 室温付近の超磁歪を実現するためには T_2 を室温付近にする必要があり, そのために e/a＞7.5 にすれば良いことが分かる. しかしながら, これまでの研究では, e/a＞7.5 にすると T_2 が観測されなくなり, 室温付近に T_2 を持つ試料は未だに見いだされていない[13].

そこで, 以下に述べるように, まず Ni_2MnGa の組成を少しずつ変化させたときの, 2 つの結晶構造変態温度と変態に関わる超磁歪特性を明らかにし, Fe 系希土類ラーベス相の超磁歪[27)~30)]との違い, ひいては MPB 理論との関連性を検討する.

3. 試料作製と測定法

試料は単結晶と多結晶を作製した.

単結晶は Ni_2MnGa を目標組成として, ブリッジマン

法で作製した. 化学分析の結果は $Ni_{49.2}Mn_{26.5}Ga_{24.3}$ であった. この試料は, 以下で単に単結晶と呼ぶことにする. また, 低温 X 線回折用の粉末試料として, 単結晶の一部を砕いて作製した. この試料には番号をつけず, 単に X 線回折用試料と呼ぶことにする.

透磁率や磁歪測定用として, 多結晶試料を作製した. 純度4 N の Ni, Mn, Ga を使用し, 化学式を $Ni_{2+X}Mn_{1-X}Ga$ として, x＝0.1333, 0.0667, 0.0, －0.0667 の 4 つの試料を作製した. これらの試料は, 順に e/a＝7.6, 7.55, 7.5, 7.45 に相当する. 以後は, 順に No. 1, No. 2, No. 3, No. 4 と試料番号で呼ぶことにする.

試料の溶解は, アルゴン雰囲気中でプラズマジェット溶解炉で行い, 石英管に真空封入して, 950℃ で 24 時間の均一化焼鈍を行った. 作製した試料の化学量論組成からのずれは, 溶解に伴う減量が試料一個あたりのグラム数に対する比で 0.001 以下であったので, 組成はほぼ目的組成であった. ただし, 試料の組成と変態温度は e/a で大きく変化するので, 単結晶と X 線用粉末試料と No. 3 は, いずれも Ni_2MnGa の化学量論組成を目標としたが, 各試料に組成のずれがあり, 変態温度が若干異なった.

トルク測定は単結晶の (100) 面ディスクで行った.

低温 X 線回折は粉末法で Oxford Instrument 社の装置を使用し, 77K から室温までの範囲で行った. ターゲットは Cu である.

透磁率測定は交流法で棒状試料について行い, 真の比透磁率の値は次式で見積もった[31].

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu'} - \frac{N_d}{4\pi} \qquad (1)$$

$$\mu' = KV', \mu = KV, \qquad (2)$$

ここで, $\mu, \mu', N_d/4\pi$ はそれぞれ, 真の比透磁率, 見かけの比透磁率, 反磁場係数であり, V', V はそれぞれ観測された見かけの電圧, 求めたい真の電圧である. また, K は装置定数である. (1), (2) 式より,

$$\frac{1}{V'} = \frac{1}{V} + K\frac{N_d}{4\pi} \qquad (3)$$

の関係が得られるので, 種々の反磁場係数を持つ試料に対して, 出力電圧 V' を測定すれば, K を決定することができる. Ni 標準試料に対しては Fig. 3 の様に非常に良い直線関係が得られた. この図から装置定数を決定した. なお, 反磁場係数の値は文献[31]の図を使用し, アスペクト比と反磁場係数の曲線のうち, μ＝10 の曲線を使用して見積もった.

磁歪測定は歪みゲージ法で行い, 磁場に垂直方向と平行方向の同時測定を行った.

磁化は試料振動型磁力計 (VSM) で測定した.

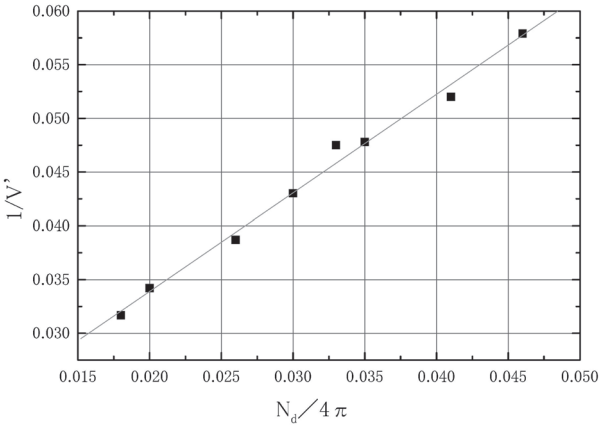


Fig. 3. Plot of inverse output voltage V' vs. demagnetizing factor, $N_d/4\pi$ for Ni standard sample. The linear relationship is in good agreement with Eq. (3).

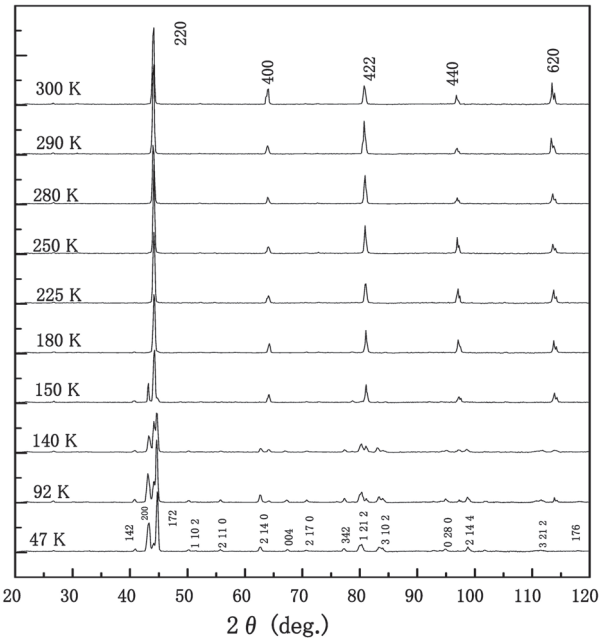


Fig. 4. X-ray diffraction patterns at low temperatures for Ni_2MnGa. Indicies in figure show those of cubic Heusler phase.

4. 低温粉末 X 線回折と中間相の結晶構造

中間相の結晶構造を決定するために, T_2 近傍の温度を中心に, 詳細な低温 X 線回折実験を行った. 粉末試料を使用し, 全測定角度範囲の回折パターンの温度変化を Fig. 4 に示す. 図中の面指数で, 室温のパターンはホイスラー型構造の基本ピークに一致する. 最低温度のパターンの面指数はマルテンサイト変態した斜方晶のもので 7R[17]ものと一致する[3].

温度変化では, 150K 以下で, 低温相になることが明瞭にわかる. しかし, 240K と見られる中間相変態温度と 150K の範囲の 225K や 180K のパターンで, 高温相のパターンとほとんど変わらず, このデータからは中間相

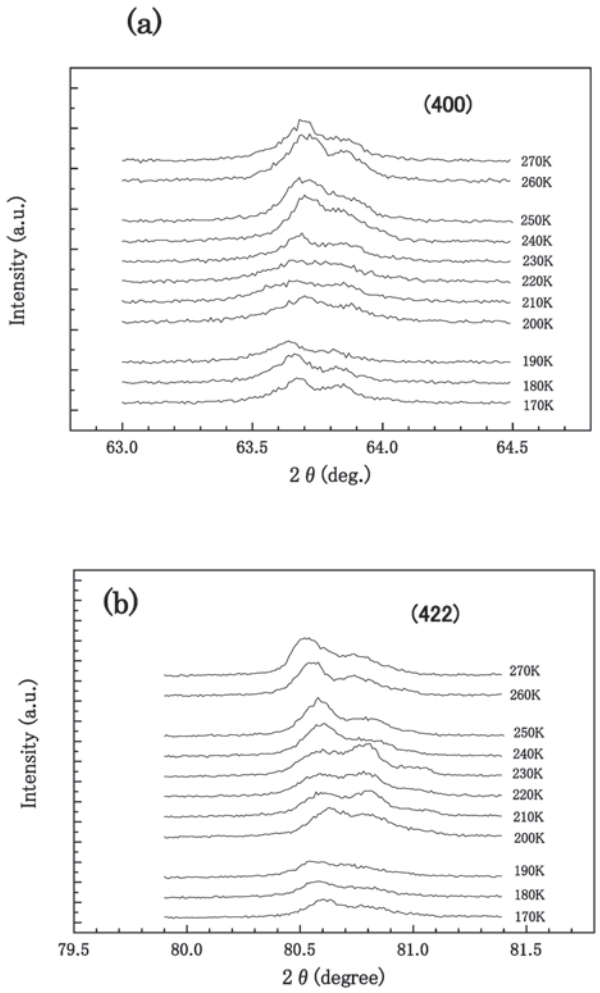


Fig. 5. X-ray diffraction patterns at various temperatures in the vicinity of diffraction angle of planes, (a): (400) and (b): (422).

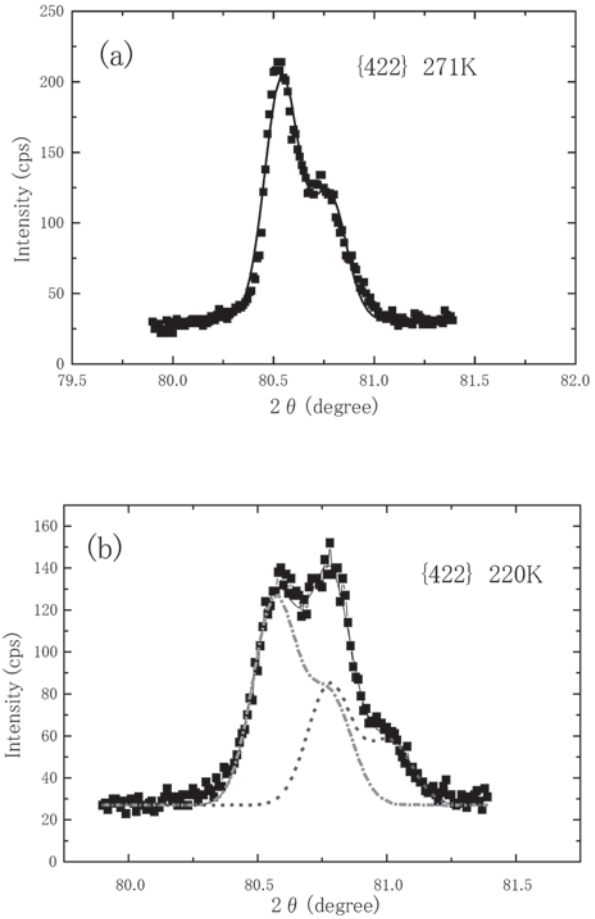


Fig. 6. X-ray diffraction patterns at various temperatures for planes, (a): (400) and (b): (422). Dash-dotted line and dashed line in (b) are component peaks of split (422) plane by the mesophase transition. Full line is a total sum of components.

の結晶構造を決定することは困難である.

そこで, 中間相変態温度付近で詳細な測定を行った. Fig. 5 の (a) と (b) に高温相の面指数で (400) と (422) ピークの回折強度変化を示す. 両方のピークは共に, 230K から, 強度が減少しはじめ, 半値幅が大きくなってブロードになっている様子が分かる. ピークをガウス関数でフィッティングした結果の一部を Fig. 6 に示す. Fig. 6 には, (422) ピークの 271K ((a) 図) と 220K ((b) 図) を示す. まず, 271K では, 高温相であり, {422} ピークのデータ点が $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ のピークの重なった実線の曲線に良くフィットしていることが判る. また Fig. 6 (b) の 220K のピークは, (422) と (242) のピーク (一点鎖線) と (224) のピーク (点線) に分裂していることが分かった. Fig. 6 (b) の実線は分裂した 2 本のピークの和を示しており, データ点と良くフィットしている. また {422} の 2 本の成分ピーク (一点鎖線と点線) の強度比は 2 : 1 となっており, 両者の多重度因子の比と一致している. このような解析によって, 中間相の結晶構造は,

$$a = 5.843\text{Å} \qquad c/a = 0.996 \tag{4}$$

の正方晶であると決定できた. 正方晶の単位胞の体積は $V_t = 198.7\text{Å}^3$ となる. なお, 271K の立方晶の格子定数は $a = 5.838$ Å, 単位胞体積は $V_t = 199.0\text{Å}^3$ であった. 従って, 変態に伴う体積変化は $\Delta V/V_t = 0.0015$ であり小さい.

また, 他の結晶構造の可能性も検討したが, 分裂ピークの数や強度比から, 斜方晶や三方晶ではないと結論した.

なお, Fig. 5 の 150K 以下の低温マルテンサイト相は Fig. 7 に示すようなホイスラー型の結晶構造の bcc 部分 (CsCl 型) の基本単位で, Mn の変位が 7 周期で一周する長周期構造であり, 斜方晶である[3].

このようにして, 今回の X 線回折実験で, Ni_2MnGa は, 温度下降に伴って,

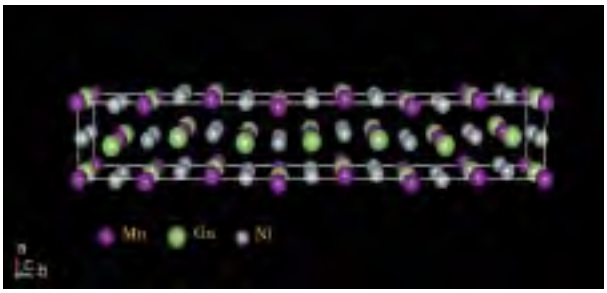


Fig. 7. Orthorhombic structure of martensite phase below T_1 of Ni_2MNGa, determined by low temperature X-ray diffraction[3].

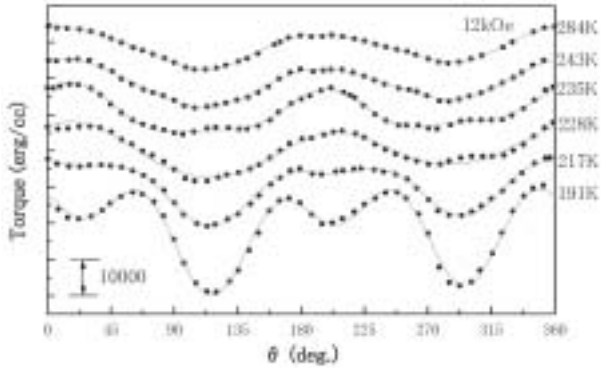


Fig. 8. Magnetic torque curves as a function of an angle of the magnetic field of 12 kOe. Full lines are fitted curves by Eq. (6).

立方晶 (ホイスラー)→(T_2)→正方晶 (中間相)→(T_1)→斜方晶 (低温相)　(5)
の順序で構造変態が起こることが分かった.

5. 結晶磁気異方性

試料作製の節で述べたように単結晶を作製し, (100) のディスク状試料で磁気トルクを測定した. Fig. 8 にその温度変化をデータ点で示す. このデータを次式でフーリエ解析した.

$$L(\theta) = A_1 \sin(\theta + x_1) + A_2 \sin(2(\theta + x_2)) + A_4 \sin(4(\theta + x_4)) \quad (6)$$

ここで, (6) 式の第一項は測定装置や観測システムに付随する項であり, 解析精度を良くするために通常のトルク測定結果のフーリエ解析には必ず考慮される. しかし, 試料内に反強磁性相が存在するといった特殊な場合を除き第一項の 1 回対称成分は試料の特性ではないのが普通である. 第二項は, 試料加工や熱処理によるわずかな残留歪みやディスクの円形からのずれで生ずる 2 回対称成分が含まれている. また, 装置の磁場回転面からの傾きなどにも影響される項である. 本研究では (100) 面ディスクで行ったので, 高温相では 2 回対称成分は結晶

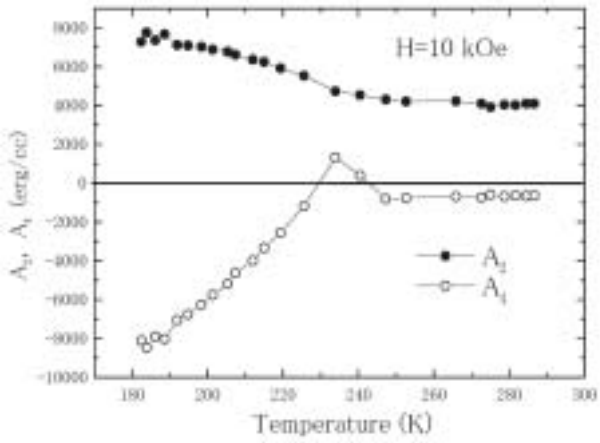


Fig. 9. Tow-fold (A_2) and four-fold (A_4) components analyzed by Eq. (6) as a function of temperature.

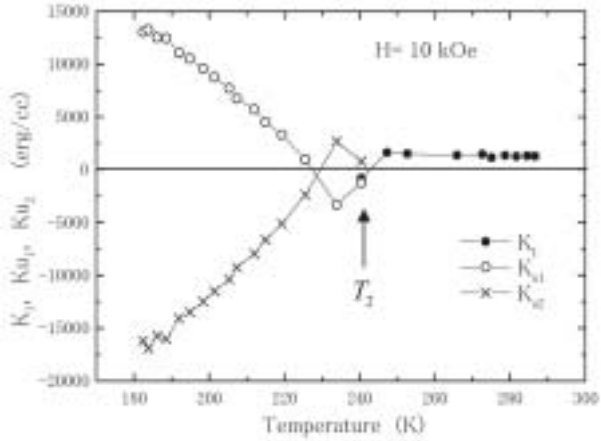


Fig. 10. Magnetocrystalline anisotropy constants as a function of temperature.

磁気異方性には存在しないが, 中間相や低温相では存在する. 第三項は, 高温相の 4 回対称の結晶磁気異方性の項である. Fig. 8 に (6) 式で解析したフィッティング結果を実線で示してある. 解析結果の実線はデータ点とよく一致していることが判る.

次に, A_2, A_4 の温度変化を Fig. 9 に示す. ここで, 高温相の (100) 面のトルクは立方晶の異方性定数を K_1 として,

$$L_C = -\frac{1}{2}K_1 \sin 4\theta \quad (7)$$

で表される. また, 中間相の正方晶の結晶磁気異方性エネルギーは一軸異方性であるので,

$$E_t = K_{u1} \sin^2\theta + K_{u2} \sin^4\theta \quad (8)$$

と表される. ここで, K_{u1}, K_{u2} は, それぞれ, 2 次の一軸異方性定数, 4 次の一軸異方性定数である. θ は容易軸からの角度である. 従って, 正方晶領域のトルクは,

$$L_t = -\left(\frac{\partial E_t}{\partial \theta}\right) = -\left(K_{u1}+K_{u2}\right)\sin 2\theta + \frac{K_{u2}}{2}\sin 4\theta \quad (9)$$

である.

Fig. 9 と (7), (9) 式を使って, K_1, K_{u1}, K_{u2} の温度変化を見積もることができる. まず, 高温相範囲の A_4 から K_1 の温度変化が判る. 中間相範囲の A_4 は K_{u2} に相当する. 次に 2 回対称性分であるが, (7) 式には A_2 に相当する項が無いので, 高温相範囲の A_2 は試料や装置による量であり, T_2 以下における正方晶の 2 回対称成分のバックグラウンドになる. T_2 以下では A_2 が増加するが, その増加量が正方晶変態によって新たに生じた 2 回対称成分 ((9) 式の第一項) である.

以上から, 3 つの磁気異方性定数の温度変化が Fig. 10 のように得られた. 高温相では $K_1 > 0$ であるので, [100] が容易軸であることが判る. そして, K_1 の値はかなり小さいので高温相はソフト磁性体であると言える. 温度変化もほとんどないが, T_2 近傍で少し減少する. 正方晶の K_{u1} と K_{u2} は T_2 付近を除いて, $K_{u1} > 0$, $K_{u2} < 0$ であり, $K_{u1} + K_{u2} < 0$ であるので, c 軸に垂直方向 (c 面内) が容易軸である. しかし, T_2 付近の 240K > T > 230K では, $K_{u1} \leq 0$, $K_{u2} \geq 0$ であって, $K_{u1} + K_{u2} \approx 0$ となっている. $K_{u1} + K_{u2} = 0$ は正方晶の磁化容易軸が c 軸から c 面に変わる境界線 (正ならば c 軸が, 負ならば c 面が容易軸) である. 従って, $K_{u1} + K_{u2} \approx 0$ は T_2 付近では磁気モーメントの方向が定まらない不安定な状態にあることを示している. すなわち, この温度付近が, 前回報告したモルフォトロピック相境界 (MPB) または磁化容易軸境界 (MEAB) に相当することを示している[24]. 従って, トルク測定の結果は正方晶側の T_2 近傍で透磁率 (または磁化率) や磁歪に異常があることを示唆している.

6. 初 透 磁 率

次に, 交流透磁率測定を行った. 透磁率測定に供した試料のうち, Ni$_2$MnGa 組成の No. 3 は低温 X 線やトルクの試料とは組成が多少異なるので変態温度も少し異なることに注意する必要がある. 試料 No. 1—No. 4 の交流初透磁率の温度変化を Fig. 11 に示す. 試料 No. 4 (e/a=7.45) の曲線に沿ってその特徴を見ると, まず 450K の高温では常磁性であって, 比透磁率は 1 に近い. 温度が下降すると, キュリー温度 (T_C) で強磁性となり比透磁率は小さい極大を示す. 一般に T_C では初透磁率がこのような挙動を示すことはよく知られている. さらに温度が下降し, 室温以下になると, ある温度で透磁率が極小を示す. この温度が T_2 であることは前述の X 線回折とトルクの結果から判断できる. さらに低温になるとマルテンサイト変態を起こし低温相になり, 磁気異方性の大きい斜方晶に変態するので透磁率は著しく小さくなる.

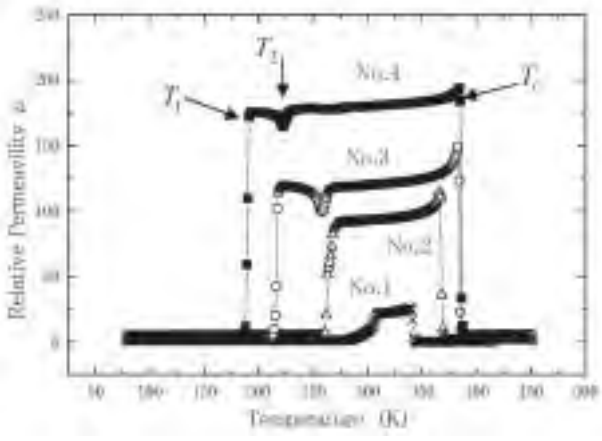


Fig. 11. Alternative initial permeability for various samples as a function of temperature. Temperatures indicated by arrows are T_1, T_2 and T_C for the sample, No. 4.

著者らの一部が以前報告したように中間相変態点では, 低磁場中の磁化が極小を示す[3]. 今回の透磁率の極小はその磁化の結果と一致する. 透磁率が小さくなるのは中間相 (正方晶) の磁気異方性が立方晶よりも大きいためであると考えることができる. しかし, トルク測定では T_2 直下では正方晶の一軸異方性も小さいことが示されており, 正方晶の磁気異方性が立方晶のそれよりも著しく大きいということは考え難い. そこで, もう一つの可能な解釈として, 磁歪に起因する一軸異方性が原因と考えることができる. すなわち, 透磁率の極小温度は次節で述べる磁歪の極大温度に一致しており, この温度付近の磁歪は低磁場で飽和する超磁歪である. 従って, 透磁率を測定するための交流磁場 (約 15 Oe) によって発生した歪を起源とする磁気異方性によって, 透磁率が小さくなるのではないかと考えられる. 実際に, 磁歪の極大が大きい試料ほど, 透磁率の極小は深くなり, 両者には密接な関係が存在することを示している. しかしながら, 今後, この点を確認する実験を行う必要がある.

さて, ここで, Fig. 11 に示されたように, 本研究で作製した透磁率測定装置は感度が良く, 構造変態温度やキュリー温度における透磁率変化が顕著に測定できることを強調したい.

次に, 他の試料の透磁率の挙動を見てみると, まず, e/a が大きいほど T_1, T_2 は上昇し, ホイスラー構造が不安定になり, Fig. 1 で述べた傾向が確認できた. 次に, T_2 は No. 1 と No. 2 の試料では観測されていない. ただし, No. 2 では, T_1 変態が 2 段階に変化している形跡があり, T_1 と T_2 が近接している可能性がある. しかし, 透磁率の極小は観測されていない. キュリー温度に関しては, e/a

の大きい試料ほど低下し, 電子数が増加するとホイスラー構造が不安定になり, 同時に M_n-M_n 間の交換相互作用に起因する強磁性も不安定になることが分かる.

7. 磁　　歪

以前の単結晶の測定[3]で高温相や中間相変態点の磁歪が低磁場で大きいことを報告したが詳細は不明であった. 本研究では新たに e/a を変化させた多結晶試料を作製し, 詳細な磁歪測定を行った.

ここでは, 各温度の磁歪の磁場依存を知るために, 温度を変化させると同時に磁場も, 0.6, 1.0, 4.2 kOe の 3 磁場に変化させながら測定した. また, 一つの試料の裏と表にそれぞれ磁場に平行方向と垂直方向にストレインゲージを貼り, それらをブリッジ回路に組み込んで,

$$\frac{3}{2}\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp} \qquad (10)$$

を一度の測定で済むようにした. 本研究で示す磁歪はすべて多結晶磁歪で, その大きさは(10)式の $\lambda_{//}-\lambda_{\perp}$ の値に相当する.

まず, 試料 No. 3 の磁歪の温度変化を Fig. 12 に示す. 高温から Tc (387K) 以下に冷却すると, 磁歪は大きくなり, T_2 (261K) で極大となる. さらに温度が下がると, 一旦磁歪は減少し, T_1 (218K) で低温相 (斜方晶) にマルテンサイト変態して, ここでも磁歪は極大になるが, その温度幅は非常に狭い. ここで, T_1 における磁歪は, 1 kOe では小さいが, 4.2 kOe では 1300 ppm になるのが分かる.

室温 (295K) と 77K の磁歪の磁場依存性を Fig. 13 に示す. 室温では立方晶であり, 磁歪は 1 kOe でほとんど飽和しており, ソフト磁性を示す. これはトルク測定で述べたように, 室温では磁気異方性が非常に小さいためである. 室温の飽和磁歪量は大きく 170 ppm であり, Fe-Ga-Al 系の bcc 相の超磁歪材料の飽和磁歪量の約 150 ppm に匹敵している[32~34]. ただし, 飽和磁歪に達する磁場は約 800 Oe で, Fe-Ga-Al 系の約 200 Oe より大きい. 77K の低温では, 結晶磁気異方性が大きいので, 最大磁場が 5 kOe では磁歪は飽和せずマイナーループ状になる.

次に Fig. 12 で示した T_2 近傍の磁歪の飽和特性を見るために, T_2 近傍の磁歪の温度変化を拡大したのが, Fig. 14 である. この図で分かることは T_2 における磁歪の飽和磁場は室温のそれとほぼ同じであり, 飽和磁歪の値は約 500 ppm で室温の約 3 倍に達していることである. T_2 においてソフトな磁性を示すことは透磁率でも述べたが, このような大きな磁歪が低磁場で観測されたのは本研究が初めてである. また, T_2 が 261K という室温に近い温度で観測されたのも初めてであり, 元素置換などによって, 室温で T_2 の超磁歪を実現できる可能性がある.

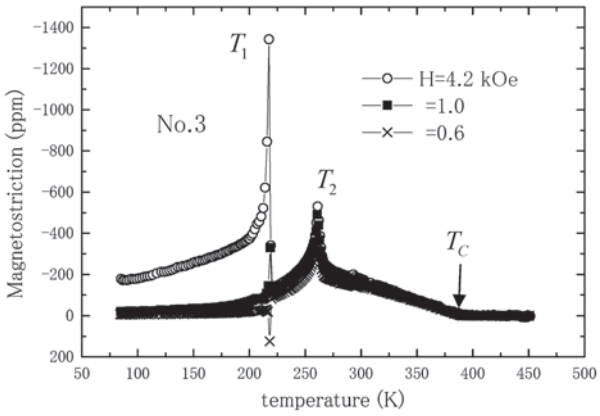


Fig. 12. Magnetostriction in various magnetic fields as a function of temperature for sample No. 3. T_1, T_2 and T_C indicate martensite transition temperature, mesophase transition temperature and Curie temperature, respectively.

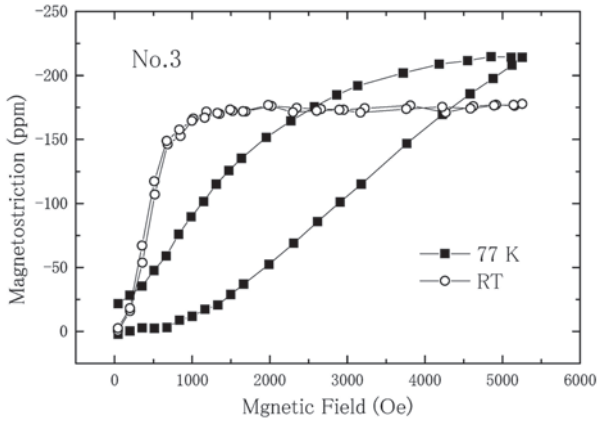


Fig. 13. Magnetostriction as a function of magnetic field at 77 K and room temperature for sample No. 3.

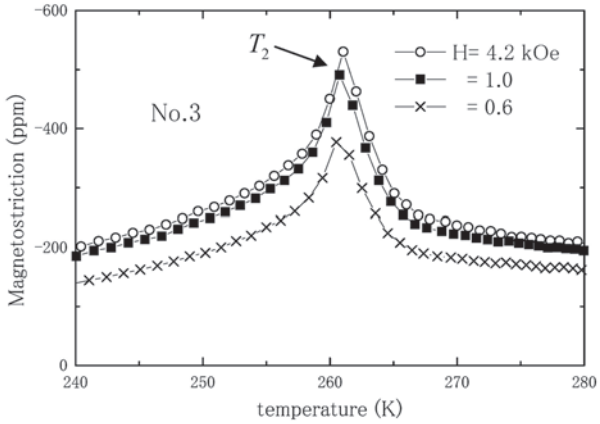


Fig. 14. Magnetostriction in various magnetic fields for sample No. 3 as a function of temperature around T_2 (261 K).

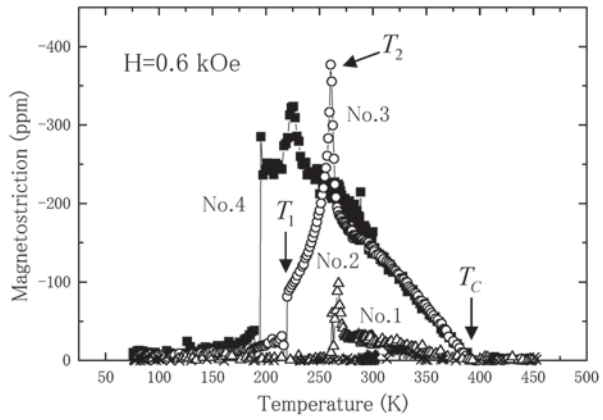


Fig. 15. Magnetostriction in a magnetic field of 600 Oe as a function of temperature for various samples. Peaks indicated by arrows are T_1, T_2 and T_C of sample No. 3.

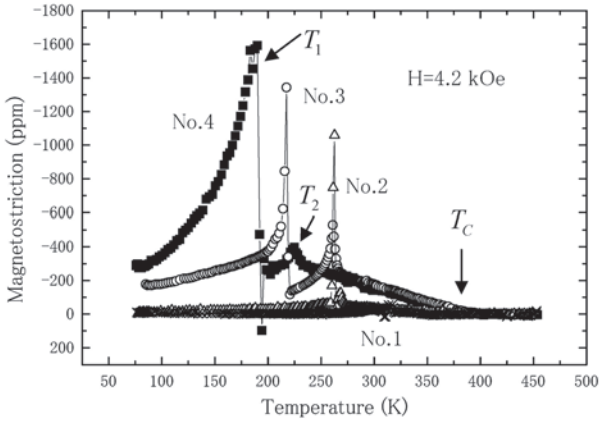


Fig. 16. Magnetostriction in the magnetic field of 4.2 kOe as a function of temperature for various samples. T_1, T_2 and T_C indicate martensite transition temperature, mesophase transition temperature and curie temperature for sample No. 4, respectively.

次に, 他の試料を含めた磁歪の温度変化を Fig. 15 と Fig. 16 に示す. Fig. 15 には 0.6 kOe のデータを, Fig. 16 には 4.2 kOe のデータを示した. ここで特徴的なのは, 各試料とも, 弱い磁場では T_2 における変化が顕著に観測されるが, 強い磁場では T_1 における変化が顕著に観測されている. また, T_2 における 4.2 kOe の磁歪量を比較すると, No. 4 は No. 3 と同様な温度変化が観測されているが, No. 3 の磁歪量の方が 2 倍程度大きい. No. 2 は室温付近の T_2 が期待されたが, 透磁率の結果と同様に, 明瞭な T_2 は観測されない. ここでも T_1 (272K) の変化が 2 段階に見えることから, T_2 が T_1 と重なっているかもしれない. No. 1 の T_1 は室温以上 (306K) であるが, T_2 はまったく観測されていない. No. 1 のキュリー温度 (336K) は他と比べて低く, 全温度範囲で磁歪量が著しく小さくなっている.

以上の磁歪測定によって, e/a＝7.5 付近に顕著な超磁歪特性を示す T_2 が室温近傍にあることが判明した.

MPB 理論の立場から見た T_2 の超磁歪と Fe 系ラーベス相の超磁歪の類似性は, 両者が共にソフト磁性体であるということである. 異なる点は, 透磁率が前者は極小になったが後者では極大になる[23)24)]ことと, 前者の弾性率は C_{11}-C_{12} のソフト化が著しいが[15)], 後者では C_{44} がソフトになる[19)~24)]点である. 相違点の解明が今後の課題である[24)].

8. おわりに

Ni_2MnGa の結晶変態と磁歪について, 次のような新しい知見が得られた.

1. 低温 X 線回折によって中間相の結晶構造が正方晶であることが判明した.

2. 単結晶の磁気トルク測定で得られた磁気異方性定数の T_2 付近における複雑な温度変化を, 正方晶の磁気異方性定数の温度変化として説明した. 特に T_2 直下の温度では正方晶の一軸磁気異方性は非常に小さく, 磁気モーメントは c 軸 [001] と c 面内 (100) の境界にあって, 磁化方向が安定していないことが判明した. この温度付近に MPB または MEAB が存在することが推察される.

3. 交流初透磁率測定によって T_1, T_2, T_C が正確且つ容易に決定できることが示された.

4. 磁歪測定によって, T_1 と T_2 の温度付近で, 著しい磁歪量の変化があることが分かった. T_1 では高磁場の変化が顕著で, T_2 では低磁場の変化が大きく, T_2 では磁歪は 1 kOe で飽和し, 約 500 ppm を超える超磁歪特性があることが分かった. これは最近発見された Fe-Ga-Al 系の飽和磁歪量の 3 倍以上である[32)~34)]. また, No. 3 の T_2 がこれまでに発表された温度の中で最も高い. このような顕著な超磁歪特性は T_2 直下での不安定なスピン状態に原因があると考えられる.

5. T_2 を室温に持つ材料を開発するには, ホイスラー構造の安定性と強磁性の安定性を同時に考慮する必要があり, e/a＝7.5 近傍で, 添加元素のフェルミエネルギーとホイスラーのフェルミエネルギーの相対位置で判断する必要があると考えられる.

以上の実験結果と考察から, 今後の課題として, 以下のことが考えられる.

1. T_2 直下の温度におけるスピンの不安定性の検証実験を行う.

2. 超磁歪を出現させるスピン方向の不安定性が T_2 直下の正方晶形成の初期段階で起こるのかどうかを検証するために, 正確かつ詳細な温度測定を行う必要がある. それは Ni_2MnGa 結果がこれまでの MPB 理論で説明できるか, あるいは新規な理論展開が必要になるかという問題と密接に関連している.

3. 超磁歪を室温で実現するために第 4 元素を添加する場合は, 添加元素のフェルミエネルギーの位置 (状態密度との関係), イオン半径 (格子定数の大きさに関係し, 格子定数は Mn-Mn 間強磁性交換相互作用に影響する), Mn との磁気的相互作用の大きさ (キューリー温度との関係) を考慮し, 結晶構造の適度な不安定化と強磁性の安定化を図る必要がある.

謝辞　試料加工の一部ならびに高磁場磁歪測定, 磁化測定は名古屋大学で行われた. 本研究の測定装置の作製に関して名古屋大学大学院の浅野研究室の大学院生福島宏樹氏に深く感謝いたします. MPB 理論とその磁性体への適用について九州大学石橋善弘教授に適切なご助言をいただきました. 標準試料の透磁率測定, 試料の真空封入では豊田中央研究所の服部毅氏のご協力に心より感謝致します. 試料溶解では豊田中央研究所の伊藤一彦氏のご協力に感謝致します. 試料の加工, 熱処理, X 線回折構造解析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石黒陸雄氏, 鈴木康彦氏, 川合裕三氏に技術面で広範なご支援をいただきました. ここに心より感謝申し上げます.

本研究の一部は科学研究費補助金「挑戦的萌芽研究 (課題番号 21656155)」の援助によって行われた.

参 考 文 献

1) P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak, Philos. Mag. **B49** (1984) 295.
2) N. Glavatska, G. Mogylny, I. Glavatskiy and V. Gavriljuk, Scripta Materialia, **46** (2002) 605.
3) 村上大地, 中倉俊典, 及川純史, 清水利文, 大森和彦, 浅野秀文, 松井正顯: 日本応用磁気学会誌, **29** (2005) 265.
4) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O' Handley and V. V. Kokorin, Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 1966.
6) K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin and R. C. O'Handley, Scripta Materialia, **35**, Issue 4 (1996) 473.
7) R. Tickle, R. D. James, J. Magnetism and Magnetic Materials, **195** (1999) 627.
8) K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin, R. C. O'Handley, Scripta Materialia, **36** (1997) 1133.
9) K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, G. Kimmel, P. yakovenko, V. K. Lindroos, Scripta Materialia, **44** (2001) 475.
10) S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen and R. C. O'Handley, Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 886.
11) S. J. Murray, M. Marioni, P. G. Tello, S. M. Allen, R. C. O'Handley, J. Magnetism and Magnetic Materials, 226–230 (2001) 945.
12) A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko, Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 1746.
13) N. Okamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio, Science and Technology of Advanced Materials, **5** (2004) 29.
14) A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwarz, M. Wall and L. E. Tanner, Phys. Rev. **B 51** (1995) 11310.
15) V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons and C. Segui, J. Phys. Condens. Matter, **8** (1996) 6457.
16) L. Manosa, A. Gonzales-Comas, E. Obrado, A. Planes, V. A. Chernenko, V. V. Kokorin and E. Cesari, Phys. Rev. B **55** (1997– I) 11068.
17) A. Zheludev and S. M. Shapiro, Solid State Commun., **98** (1996) 35.
18) M. Matsui, S. Yoshimura, T. Nakakura, Y. Takeda, and H. Asano, Intern. Conf. on Magnetism, 2007, Baltimore.
19) Y. Ishibashi and M. Iwata: J. Phys. Soc. Japan, **38** (1999) 1353.
20) M. Iwata and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 5670.
21) M. Iwata and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 5156.
22) M. Iwata, H. Orihara and Y. Ishibashi: Ferroelectrorics, **266** (2002) 57.
23) 松井正顯, 豊田研究報告, **61** (2008) 87.
24) 松井正顯, 豊田研究報告, **62** (2009) 51.
25) S. K. Wu, S. T. Yang, Materials Letters, **57** (2003) 4291.
26) Y. Takeda, K. Kodera, S. Yoshimura, H. Asano and M. Matsui, J. of Magn. Magn. Mat., **310** (2007) 1838
27) A. E. Clark and H. Belson: AIP Conf. Proc., **5** (1972) 1496.
28) A. E. Clark: Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 642.
29) A. E. Clark, H. S. Belson, and R. E. Strakna: J. Appl. Phys., **44** (1973) 2913.
30) 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.
31) Bozorth, Ferromagnetism, IEEE Press, 1993, Inc, NY, p. 847.
32) 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.

33) 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.
34) V. T. Jayaraman, R. P. Corson, and S. Guruswamy: J. Appl. Phys., **102** (2007) 053905.

Absolutely Local Occupied and Excited Molecular Orbitals in the Third Order Single Excitation Perturbation Theory for Molecular Interaction

Suehiro Iwata*

The efficient code to evaluate the molecular interaction energy at the Hartree-Fock level of theory is developed. The method is the third order single excitation perturbation theory based on the locally projected (LP) molecular orbitals (MO). It is shown that with a proper scaling of the molecular orbital integrals the basis set superposition error can be under controll even with a small size of basis sets. If the basis set contains augmented diffuse functions, the interaction energy, close to the counterpoise corrected energy, can be directly evaluated without the scaling, as fast as a single supermolecule Hartree-Fock calculation. The key of the method is to use the absolutely local occupied and excited MOs. With these MOs, the amount of the charge-transfer (CT) and the energy contribution of the CT terms are evaluated.

1 Introduction

Evaluation of interaction energies between the non-covalent atoms is one of the most important subjects in quantum chemistry. Last two decades the quantum chemical calculations become indispensable tools in the studies of the molecular clusters, in which the non-covalent molecular interaction plays a key role as the cohesive force [1], [2]. Last few years the author has been working for developing a practical but sufficiently accurate molecular orbital theory for the molecular interaction.[3],[4],[5],[6],[7] In particular, the theory is intended to apply for the studies of the molecular clusters and the intra-cluster reactions without using the empirical parameters. Thus, the efficiency is important in the developed method. One of the difficulties in evaluating the weak molecular interaction both with the ab initio molecular orbital (MO) theory and with the density functional theory (DFT) is the basis set superposition error (BSSE), which is inherent in the basis set expansions [1], [8]. Both theories are often claimed to be the *first principle* method, or the *ab initio* method. Nevertheless, in both theories, in practice, Schrödinger (or Dirac) equation is solved approximately. The BSSE results from the inconsistency between the approximations for the isolated systems and that for the composite system. In most of the approximation methods, the basis set expansions are used for the one-electron functions (orbitals) and also for the many-electron functions (electron configurations). Liu and McLean defined two inconsistencies in evaluating the interaction between two He atoms, Orbital Basis Inconsistency (OBI) and Configuration Basis Inconsistency (CBI) [9]. This distinction in the inconsistencies is important to avoid or to remove the BSSE. Also it is worth mentioning that the size-consistent [10] and size-extensive [11] many-electron theories do not imply that they are free of CBI. The counterpoise (CP) procedure [12] is mostly used to remove the BSSE. It is in most cases implicitly assumed that the procedure can be applied for the multi-determinant wave functions such as the Møller-Plesset perturbation expansions, but it is not obvious that the CP procedure can remove CBI. Because the closed shell Hartree-Fock (HF) wave function is a single-determinant both for the isolated and composite systems, no CBI sneaks in, and therefore the BSSE is solely the OBI. For the dimer, the OBI in the HF energies can be removed by the CP procedure, because at every step of the procedure the wave function is determined variationally with a given set of one-electron basis functions. However, for the clusters consisting of more than two molecular units, the CP procedure is not unique as discussed by Valiron and Mayer [13], who proposed a more compre-

hensive and time-consuming procedure by extending the method described by White and Davidson [14]. The alternative way to the CP is the extrapolation to the basis set limit [15], and this procedure is possible to be applicable for the correlated wave functions to remove the CBI, although it is a very expensive way. Hobza and his coworkers extensively used the approximate version of this procedure [16].

A simple idea to avoid the OBI is to use the basis sets only local to each molecular unit. Gianinetti and his coworkers derived an equation to determine the molecular orbitals (MOs) under the local expansion constraint, and they called the method "self-consistent field MO for molecular interaction, SCF MO MI" [17], [18]. We reformulated the equations using the projection operators and re-named it "locally projected, LP MO" after the characteristics of the formula to be solved [3]. SCF MO MI is too general for a particular method. Besides, we proved mathematically and also numerically [3] that the original form of SCF MO MI (or LP MO) is a deficient method to study the molecular interaction. It is because the electron delocalization (or charge-transfer) cannot be taken into account in the wave function. Therefore, the binding energy evaluated with this method is inherently underestimated. To introduce the electron delocalization, we developed the perturbation theory using the locally projected excited MOs [4], [5], [6], [7]. Because the LP MOs are canonical for the local Fock matrix but not canonical for the Fock matrix for the full system, the single excitations of the CT type play an important contribution in the perturbation expansion. With the local excited MOs properly orthogonalized to the local occupied MOs, the third and fourth order corrections of the single excitation perturbation theory (LP MO SPT) were examined for some typical hydrogen bonding systems, and the fourth order correction is very small [7]. One of the other important findings is that if the basis sets are not extensive, the proper selection of the local excited MOs is needed. Otherwise, the SPT recovers the BSSE. In the other words, the CT contributions to the binding energy is not separable in the small basis sets. The present work is the extension of those papers.

Khaliullin, Head-Gordon and their coworkers also studied the LP MO (SCF MO MI) [19], [20], [21]. They originally used it to speed-up the SCF calculations for the large ensembles of molecules and then applied it for analyzing the interaction energy. They called the occupied MOs the Absolutely Localized MO (ALMO). To evaluate the CT terms, they had to subtract the BSSE from the 2nd order energy evaluated using all of the local virtual (excited) MOs.

In retrospect, Stoll et al might be the first to derive the variational equations with the local expansion constraint [22]; Their local unit is an atom or a fragment of covalently bonded molecule, and therefore, the energy evaluated with the constrained local wave function was not a good approximation to that obtained without the constraint. Later along this line Sironi and his coworkers developed the extremely localized molecular orbital (ELMO) theory [23], and one of the characteristics is the transferability of ELMO. Very recently to improve the accuracy, they developed the perturbation expansion theory for ELMO[24], obviously influenced by the LP MO SPT calculations. In these works, because the fragment unit is covalent-bonded, a part of local basis sets have to be shared with the neighboring fragment.

In this paper, an efficient third order LP SPT code is reported, and the CT terms in the second and third order SPT are determined in terms of both of the energy and of the electron density. In our scheme no CP correction is required. Besides, the Mulliken population in terms of the second order correction to the electron density is defined.

2 Theoretical

A few progress toward our purpose was made after the previous publications [5], [7]. Below, an outline of the locally projected self-consistent (LP SCF) MO theory and of the single excitation perturbation theory (SPT) is only briefly given, while keeping the description self-contained as possible [3], [5], [7], [25].

2.1 The direct third order energy

The efficient code to evaluate the third order correction energy E^{3SPT} directly from the AO (one-electron basis sets) integrals is developed. The correction energy E^{3SPT} is evaluated with the first order wave function $\psi^{(1)}$ as

$$E^{3SPT} = \left\langle \psi^{(1)} \middle| \widehat{V} \middle| \psi^{(1)} \right\rangle \tag{1}$$

For the single excitation PT, the first order wave function is

$$\psi^{(1)} = \sum_{i}^{occ} \sum_{r}^{ex} \left| (i \to r)^S \right\rangle \mathbf{a}_{i,r}^{(1)} \ , \tag{2}$$

where $(i \to r)^S$ stands for the single excitation singlet configuration state function. Below, i, j and k are for the occupied MOs, and r, s and t are for the excited MOs. The correction energy is

$$E^{3SPT} = \sum_{j,t} \sum_{i,r} \mathbf{a}_{jt}^{(1)} \left[2 \left\langle \underline{i}(1) t(2) \right| r(1) \underline{j}(2) \right\rangle - \left\langle \underline{i}(1) t(2) \right| \underline{j}(1) r(2) \right\rangle \left] \mathbf{a}_{ir}^{(1)} \right. \tag{3}$$

where the underbar $\underline{i}$ implies that in evaluating the integrals, the biorthogonally-transformed orbital $|\underline{i}\rangle$ has to be used. The occupied MOs are expanded [4] as

$$|i_X\rangle = \sum_{p \in X} |\chi_p\rangle \, t_{p,i} \equiv \boldsymbol{\chi}_X \boldsymbol{t}_{Xi} \tag{4}$$

$$|\underline{i}_X\rangle = \sum_{Y} \sum_{j_Y} |j_Y\rangle \, u_{j_Y, i_X} \equiv \boldsymbol{\chi} \boldsymbol{t}_{X\underline{i}} \tag{5}$$

where a row vector $\boldsymbol{\chi}_X$ is the local basis set vector placed on Molecule X and a vector $\boldsymbol{\chi}$ is the full basis set vector. The column vector $\boldsymbol{t}_{Xi}$ is the MO coefficient vector. The biorthogonal MO $|\underline{i}_X\rangle$ has the MO coefficients on the basis sets on the other molecular units through the transformed matrix $U \equiv \mathcal{S}_o^{-1}$. Here $\mathcal{S}_o$ is the MO overlap matrix among the occupied MOs. The third order energy can be written in terms of AOs. By defining the transition density matrix as

$$D_{AB} = \sum_{i}^{occ} \sum_{r}^{ex} \mathbf{a}_{ir}^{(1)} t_{A\underline{i}} t_{Br} \tag{6}$$

the correction energy is

$$\begin{aligned} E^{3SPT} &= \sum_{A,B} \sum_{C,D} D_{AB} \left[2 \left\langle C(1) B(2) \right| D(1) A(2) \right\rangle - \left\langle C(1) B(2) \right| A(1) D(2) \right\rangle \left] D_{CD} \right. \\ &\equiv \sum_{A,B} D_{AB} G_{BA} = trace \left[\mathbf{DG} \right] \end{aligned} \tag{7}$$

where

$$\begin{aligned} G_{BA} &\equiv \sum_{C,D} \left[2 \left\langle C(1) B(2) \right| D(1) A(2) \right\rangle - \left\langle C(1) B(2) \right| A(1) D(2) \right\rangle \left] D_{CD} \right. \\ &\equiv \sum_{C,D} \left[2 \left(CD | BA \right) - \left(CA | BD \right) \right] D_{CD} \end{aligned} \tag{8}$$

Note that both matrices $\mathbf{D}$ and $\mathbf{G}$ are not symmetric. By modifying the subroutine for evaluating the two-electron part of Fock matrix, matrix $\mathbf{G}$ can be computed as fast as the cpu required for constructing a Fock matrix.

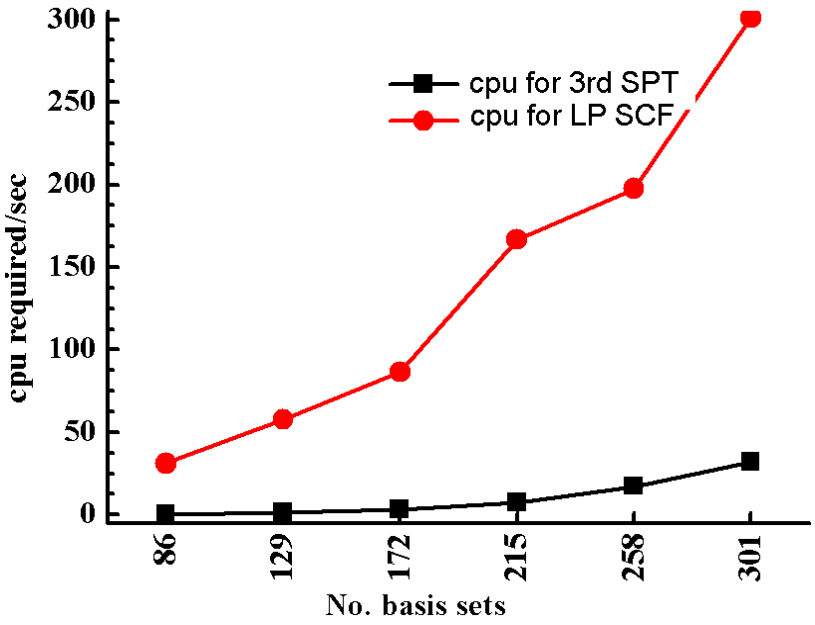


Figure 1: The comparison of cpu required in the LP SCF step and in the second and third order SPT. The computations are for various isomers of water clusters $(H_2O)_n$, n=2 - 7 with aug-cc-pVDZ. The avarage is taken over the isomers.

The required cpu for LP SCF (till the convergence) and for SPT ($E^{2SPT} + E^{3SPT}$) is plotted for water clusters in Figure 1. The cpu is an averaged value for several isomers of $(H_2O)_n$. The computer used is Mac Pro OS 10.6.2 (16G memory) with Intel compiler 11.1.080, and BLAS and LAPACK in Intel MKL are used. All two-electron integrals are kept in core during the calculations. Figure 1 shows that independent of the number of basis sets, the required cpu for the 2nd and 3rd order SPT is about 10% of the LP SCF procedure, which is faster than the supermolecule SCF calculations [3], as Khaliullin et al first intended for the method [19]. Also, it can be noticed that the required cpu for LP SCF is almost linear on the size of basis set (the number of water molecules). It is because that the eigenvalue problem to be solved is always 43 (the total number of basis sets for each water molecule), independent on the number of water molecules.

2.2 Scaling the off-diagonal elements

The excited (external) MOs in the perturbation expansion should also be expanded locally to each molecular unit. They are determined by solving the matrix eigenvalue problem [4]

$$\widetilde{\boldsymbol{\chi}}_X(1-\widehat{\mathbf{P}}_{occ})\boldsymbol{\chi}_X\boldsymbol{t}_{Xr} = \widetilde{\boldsymbol{\chi}}_X\boldsymbol{\chi}_X\boldsymbol{t}_{Xr}\eta_{Xr} \tag{9}$$

If the eigenvalue $\eta_{Xr} = 1$ (in practice, > 0.99999), the excited orbital $|r_X\rangle = \boldsymbol{\chi}_X\boldsymbol{t}_{Xr}$ is local and orthogonal to all of the occupied orbitals; they can be called absolutely local excited orbitals (ALEx MO) [4], [7]. These orbitals can be used directly in the perturbation calculation, but the orbitals $\boldsymbol{\chi}_X\boldsymbol{t}_{Xs}$, whose eigenvalue η_{Xs} is smaller than 0.99999, has to be partially delocalized for the perturbation calculation as

$$|s_X\rangle \equiv N_{Xs}(1-\widehat{\mathbf{P}}_{occ})\boldsymbol{\chi}_X\boldsymbol{t}_{Xs} \tag{10}$$

in order to be orthogonal to all of the occupied orbitals. Accordingly the excited MOs in the perturbation expansion are classified by the value of the eigenvalue η_{Xr}.

In the previous works [7], it was demonstrated that the third order corrected binding energy $E^{3BE}(\eta^{th}) \equiv E^{LPSCF} + E^{2SPT} + E^{3SPT}$ depends on the cut-off value η^{th} in excluding the partially delocalized excited MOs, particularly when the basis set is small. Some of the characteristics are summarized as follows. (1) For large basis sets with diffuse functions such as aug-cc-pVTZ, the corrected binding energy E^{3BE} is very close to the counterpoise corrected binding energy E^{CP_SCF}, irrespective of the cut-off value η^{th}. The partially delocalized excited MOs do not contribute to the SPT binding energy. (2) For small basis sets without diffuse functions such as cc-pVDZ, if all of excited MOs are used (that is, $\eta^{th} = 0$), $E^{3BE}(0)$ becomes close to the uncorrected SCF binding energy E^{uncorr_SCF} containing the BSSE. On the other hand, if only ALEx MOs are used in the calculations, $E^{3BE}(0.99999)$ underestimates the binding energy. (3) For the intermediate size of basis sets such as aug-cc-pVDZ, $E^{3BE}(0.99999)$ evaluated only with ALEx MOs is slightly smaller than E^{CP_SCF} (in most cases by 0.3kJ/mol) for the dimers and trimers. But for large sizes of the clusters having many multiple hydrogen bonds, the difference become large. In those cases, if all of the excited orbitals are used, $E^{3BE}(0)$ overestimates E^{CP_SCF} by $1\tilde{}2kJ/mol$. After a few test calculations for a given basis set and for a series of the similar clusters, we can choose an appropriate threshold value η^{th} for the practical studies. A difficulty in using the threshold value to select the excited MOs is that the smooth potential energy curve may not be drawn because the number of excited MOs used is changed at some points.

To avoid this difficulty the scaling of the MO integrals is examined in this work. The linear equation solved for the first order wave function [4],[5] is

$$\sum_{j,s} \left[(\epsilon_r - \epsilon_i)\, \delta_{js,ir} - \left\{ [\mathcal{S}_o^{-1}]_{i,j} F_{r,s} - S_{r,s} F_{i,j} \right\} \right] a_{js}^{(1)} = \sqrt{2} F_{i,r} \tag{11}$$

If only the interaction term $F_{i,r}$ between the occupied and excited MOs is scaled as $f(\eta_r)F_{i,r}$, the inhomogeneous term of the equation is forced to be small. If the severe scaling factor is used on the excited MO r, $f(\eta_r)F_{i,r}$ becomes nearly zero. But $\left\{ [\mathcal{S}_o^{-1}]_{i,j} F_{r,s} - S_{r,s} F_{i,j} \right\}$ is not zero, and the terms may cause the inconsistency, and the linear equation convergence becomes slow. Thus, the MO integrals are scaled as

$$F'_{i,r} = f(\eta_r) F_{i,r} \tag{12}$$

$$F'_{r,s} = f(\eta_r) f(\eta_s) F_{r,s} \tag{13}$$

$$S'_{r,s} = f(\eta_r) f(\eta_s) S_{r,s} \tag{14}$$

The scaling factor tested in the present work is a form

$$f(\eta; \eta_{1/2}, \eta_w) = \frac{1}{2} \left[2 - \mathrm{erf\,c} \left(\frac{\tan\left[\pi\left(\eta - \frac{1}{2}\right)\right] - \tan\left[\pi\left(\eta_{1/2} - \frac{1}{2}\right)\right]}{\tan\left[\pi\left(\eta_{1/2} - \frac{1}{2}\right)\right] - \tan\left[\pi\left(\eta_w - \frac{1}{2}\right)\right]} \right) \right] \tag{15}$$

The tested sets of parameters $[\eta_{1/2}, \eta_w]$ in the following figures are $[0.97, 0.77]$ and $[0.8, 0.6]$. The factor $f(\eta)$ is larger than 0.999 for $\eta > 0.99$ for the former set and for $\eta > 0.92$ for the latter set.

2.3 The charge-transfer energy with the absolutely local excited molecular orbitals

The $s+1$ th order correction energy $E^{(s+1)SPT}$ is written by the s th order wave function $\psi^{(s)}$ as

$$E^{(s+1)SPT} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \widehat{V} \middle| \psi^{(s)} \right\rangle \tag{16}$$

$$= \sum_{X}^{mol} \left[\sum_{i,r\in X} \left\langle \psi^{(0)} \middle| \widehat{V} \middle| (i_X \to r_X)^S \right\rangle \mathbf{a}_{ir}^{(s)} \right] + \sum_{X}^{mol} \sum_{Y\neq X}^{mol} \left[\sum_{j\in X}^{oc} \sum_{t\in Y}^{ex} \left\langle \psi^{(0)} \middle| \widehat{V} \middle| (j_X \to t_Y)^S \right\rangle \mathbf{a}_{jt}^{(s)} \right]$$

$$\equiv \sum_{X}^{mol} E_{LE}^{(s+1)SPT-1}(X) + \sum_{X}^{mol} \sum_{Y\neq X}^{mol} E_{CT}^{(s+1)SP1}(X \to Y) \tag{17}$$

where the third line defines the $s+1$ order contribution from the local excitation $E_{LE}^{(s+1)SPT-1}(X)$ and from the charge-transfer excitation $E_{CT}^{(s+1)SPT-1}(X \to Y)$. There is an alternative expression for $E^{(s+1)SPT}$ for $s > 1$. With the $(2n+1)$ theorem of the perturbation theory, for instance, the 3rd order correction E^{3SPT} is

$$E^{3SPT} = \left\langle \psi^{(1)} \middle| \widehat{V} \middle| \psi^{(1)} \right\rangle \tag{18}$$

$$= \sum_{X}^{mol} \left[\sum_{i,r\in X} \mathbf{a}_{i,r}^{(1)} \sum_{Y}^{mol} \sum_{Z}^{mol} \left\{ \sum_{j\in Y,t\in Z} \left\langle (i_X \to r_X)^S \middle| \widehat{V} \middle| (j_Y \to t_Z)^S \right\rangle \mathbf{a}_{j,t}^{(1)} \right\} \right]$$

$$+ \sum_{X}^{mol} \sum_{W}^{mol} \left[\sum_{i\in X,r\in W} \mathbf{a}_{i,r}^{(1)} \sum_{Y}^{mol} \sum_{Z}^{mol} \left\{ \sum_{j\in Y,t\in Z} \left\langle (i_X \to r_W)^S \middle| \widehat{V} \middle| (j_Y \to t_Z)^S \right\rangle \mathbf{a}_{j,t}^{(1)} \right\} \right] \tag{19}$$

$$\equiv \sum_{X}^{mol} E_{LE}^{3SPT-2}(X) + \sum_{X}^{mol} \sum_{Y\neq X}^{mol} E_{CT}^{3SPT-2}(X \to W) \tag{20}$$

Two definitions for E_{LE}^{3SPT} and E_{CT}^{3SPT} numerically result in different values, though the sums (16) and (18) are equal to each other (practically, because of the different conversion for $\psi^{(2)}$ and $\psi^{(1)}$, they are slightly different, in most cases, less than 1kJ mol^{-1}). In the present code, when $\psi^{(2)}$ is calculated for E^{4SPT}, the contributions by both definitions are evaluated. Otherwise, only $E_{LE}^{3SPT-2}(X)$ and $E_{CT}^{3SPT-2}(X \to Y)$ are calculated. In (17), the splitting of the sum to the local excitations and charge-transfer excitations is unique. On the other hand, the definition (18) contains some ambiguity in the terms; the sum for $E_{LE}^{3SPT-2}(X)$ includes various types of excitations $\left|(j_Y \to t_Z)^S\right\rangle$ at the kets. In almost all of the numerical test calculations, $E_{LE}^{3SPT-1}(X)$ is less than 0.0 kJ mol^{-1}, but $E_{LE}^{3SPT-2}(X)$ is not zero as shown later. Note that the CT energy defined in this subsection differs from that defined by Khanliullin et al [21].

2.4 The population analysis

In the first paper of our works [3], it was analytically proved under the Mulliken population analysis of the LP SCF wave function that the number of electrons for each molecular unit in the cluster is equal to that of the corresponding monomer and no charge-transfer between the molecular units is allowed. The perturbation expansion of the LP SCF wave function makes correction of this deficiency in the theory. In this subsection, the formulae for the Mulliken population analysis are derived for the first order perturbation wave function. Because the excited MOs are orthogonal to all of the occupied MOs of every molecular unit, the first order correction $\rho^{(1)}(r)$ to the electron density is zero. To evaluate the 2nd order correction $\rho^{(2)}(r)$ to the electron density, because of the non-orthogonalty

among the occupied MOs and among the excited MOs, a proper normalization of the electron density is required as

$$\rho^{(2)}(r) = \int \psi^{(1)}(r_2, r_{3,} \cdots, r_N; r)\psi^{(1)}(r_2, r_{3,} \cdots, r_N; r)dr_2 dr_{3,} \cdots dr_N$$
$$- \rho^{(0)}(r) \int \psi^{(1)}(r_1, r_2, r_{3,} \cdots, r_N)\psi^{(1)}(r_1, r_2, r_{3,} \cdots, r_N)dr_1 dr_2 dr_{3,} \cdots dr_N \tag{21}$$

It can be written in terms of basis functions $\{|\chi_p(\boldsymbol{r})\rangle\}$ as

$$\rho^{(2)}(\boldsymbol{r}) = \sum_{p,q} |\chi_p(\boldsymbol{r})\rangle \left[\sum_{i,r} \sum_{j,t} \frac{a^{(1)}_{i,r} a^{(1)}_{j,t}}{\sqrt{\left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{ii} \left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{jj}}} \left\{ \left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{i,j} t_{pr} t_{qt} - S_{tr} t_{p\underline{j}} t_{q\underline{i}} \right\} \right] \langle \chi_q(\boldsymbol{r})| \tag{22}$$

where t_{ps} ($s = r$ or t) is the coefficient for the excited MOs, and $t_{q\underline{c}}$ ($\underline{c}$=$\underline{a}$ or $\underline{b}$) is defined in (5) for the biorthogonal occupied MOs. It can be proved that the integral $\int \rho^{(2)}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}$.

The Mulliken population [26] for "molecule X" in a cluster can be defined as

$$\int \rho^{(2)}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$
$$= \sum_X \sum_{p \in X} \left[\sum_q^{all} S^{AO}_{pq} \sum_{i,r} \sum_{j,t} \frac{a^{(1)}_{i,r} a^{(1)}_{j,t}}{\sqrt{\left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{ii} \left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{jj}}} \left\{ \left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{i,j} t_{pr} t_{qt} - S_{tr} t_{p\underline{j}} t_{q\underline{i}} \right\} \right]$$
$$\equiv \sum_X G^{2Mull}_X \tag{23}$$

By defining the intermediate matrices

$$\mathcal{D}^T_{p,i} \equiv \sum_r^{exc} \frac{a^{(1)}_{ir}}{\sqrt{\left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{ii}}} t_{p,r} \tag{24}$$

$$\mathcal{E}^T_{p,t} \equiv \sum_i^{occ} \frac{a^{(1)}_{i,t}}{\sqrt{\left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{ii}}} t_{p,\underline{i}} \tag{25}$$

the AO density matrices are calculated as

$$\mathcal{D}^{AO}_{p,q} \equiv \sum_{j,i} \mathcal{D}^T_{p,i} \left[\mathcal{S}_o^{-1}\right]_{i,j} \mathcal{D}^T_{q,j} \tag{26}$$

$$\mathcal{E}^{AO}_{p,q} = \sum \mathcal{E}^T_{p,t} S^{MO}_{tr} \mathcal{E}^T_{p,r} \tag{27}$$

Thus, the atomic population is for atom K,

$$G^{2Mull}_K = \sum_{p \in K} \sum_q^{all} \left(S^{AO}_{p,q} \mathcal{D}^{AO}_{p,q} - S^{AO}_{p,q} \mathcal{E}^{AO}_{p,q} \right) \tag{28}$$

and the molecular population is for molecule X,

$$G^{2Mull}_X = \sum_{K \in X} G^{2Mull}_K \tag{29}$$

The first term of (28) is the increase of the electron density, and the second term is the decrease of the electron density; we can define the matrices

$$G_K^{2Mull} = \sum_{p\in K}\left[\sum_{L}^{atom}\sum_{q\in L} S_{p,q}^{AO}\mathcal{D}_{p,q}^{AO} - \sum_{L}^{atom}\sum_{q\in L} S_{p,q}^{AO}\mathcal{E}_{p,q}^{AO}\right]$$
$$\equiv \sum_{p\in K}\sum_{L}^{atom}\left\{F_{L,p}^{from} - T_{L,p}^{to}\right\} \equiv \sum_{L}^{atom}\left\{F_{L,K}^{from} - T_{L,K}^{to}\right\} \tag{30}$$

With these matrices, the molecular population change G_X^{Mul} can be defined as

$$G_X^{Mul} = \sum_{Y}\left\{\sum_{K\in X}\sum_{L\in Y} F_{L,K}^{from}\right\} - \sum_{Y}\left\{\sum_{K\in X}\sum_{L\in Y} F_{L,K}^{to}\right\}$$
$$\equiv \sum_{Y}\left(G_{Y,X}^{from} - G_{Y,X}^{to}\right) \tag{31}$$

3 Computational Results

Figures 2 and 3 are the isomer dependence of the hydrogen bond energies (a) for water clusters $(H_2O)_n$ and (b) for hydrogen fluoride clusters $(HF)_n$. The geometries for $(H_2O)_n$ were determined by Ohno et al [27] with B3LYP/6-311+(d,p) and those of $(HF)_n$ are those reported by Kamiya et al [28] with MP2/cc-pVDZ. The basis sets used are aug-cc-pVDZ in Figure 2 and cc-pVDZ in Figure 3. The ordinate axis is the binding energy per water for $(H_2O)_n$ and per hydrogen bond for $(HF)_n$. Figure 2 clearly demonstrates that with aug-cc-pVDZ the third order corrected energy E^{3BE} evaluated with all excited MOs and with a loose scaling parameter set $[0.8, 0.6]$ are close to the CP corrected energy within 0.5 kJ/mol for all of the examined isomers of $(H_2O)_n$ and $(HF)_n$. Note that the strength of the hydrogen bond is very different among the isomers. To evaluate the CP correction for water septamer $(H_2O)_7$ with aug-cc-pVDZ, the SCF calculations have to be performed 8 times with 301 basis sets and 7 times with 43 basis sets. Here the conventional CP procedure, which is an extension of the Boys and Bernardi procedure to the multi-component system, is used. On the other hand, the present LP SCF + 3rd order SPT calculation requires only one LP SCF calculation, and as Figure 1 shows, the SPT calculation is completed less than in 10% of the LP SCF step.

For both isomers, the restriction on the excited MOs to ALEx MOs underestimates the binding energy for large clusters, particularly for those of stronger hydrogen bond systems. This is because in a congested clusters, the enforced condition to be orthogonal to all of the occupied MOs is too strict. The main correction terms in the LP SCF 2nd and 3rd order SPT calculations are the pair type charge-transfer excitations such as molecules $X \rightarrow Y$, but to determine the ALEx MO of molecule Y, the orthogonal condition to the occupied MOs of the molecules other than X and Y is imposed. Therefore, the ALEx MO space becomes too small to describe the $X \rightarrow Y$ charge-transfer interaction.

Figure 3 shows the isomer dependence for a small basis set, cc-pVDZ. As is well known, the BSSE is very large for this size of basis sets even in the SCF level of theory. The difference of the filled square and filled circle points in Figure 3 is BSSE. If all of the excited MOs are used, the calculated E^{3BE} is close to the uncorrected SCF binding energy. It implies [4], [7] that the charge-transfer terms taken in the 2nd and 3rd order SPT re-introduce the BSSE when the partially delocalized MOs are used in the perturbation expansion. To avoid this difficulty, in the previous paper [7], we applied the cut-off threshold η^{th} for removing some of the partially delocalized excited MOs derived from the vectors of small η. In this work, the scaling of the MO integrals is examined. The plots of both parameter sets

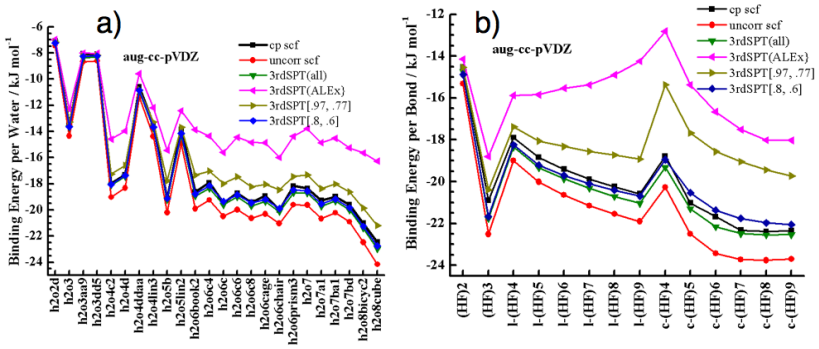


Figure 2: Comparison of the third order LP SPT binding energy E^{3BE} using the scaled MO integrals with the CP corrected SCF energy (filled square) for various isomers of water (a) and HF (b) clusters. The parameters $[\eta_{1/2}, \eta_w]$ for scaling is [0.98, 0.78] (leftward arrow) and [0.80, 0.60] (rhombus). The other plots are those of the uncorrected SCF (filled circle), those of the third order LP SPT using all excited MOs (downward triangle) and using only ALEx MOs (rightward triangle). The basis set used is aug-cc-pVDZ.

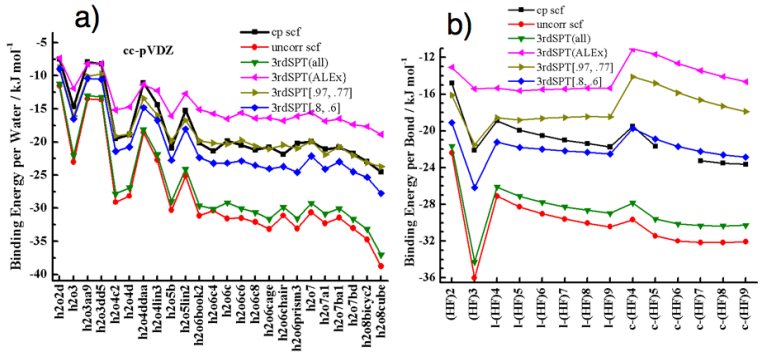


Figure 3: Comparison of the third order LP SPT binding energy using the scaled MO integrals with counterpoise corrected SCF energy for various isomers of water (a) and HF (b) clusters. The symbols are same in Figure 2. The basis set used is cc-pVDZ.

of scaling parameters, $[0.97, 0.77]$ (leftward triangle) and $[0.80, 0.60]$ (rhombus), are much closer to those of the CP corrected energy than those of all excited MO and ALEx MO calculations. For water clusters the plots of $[0.97, 0.77]$ are uniformly close to the CP plots, while for $(HF)_n$ those are worse than those of $[0.80, 0.60]$. Thus, the proper set of scaling parameters is system-dependent and also basis-dependent. Further tuning is not attempted in this study. When the direct MD calculations are carried out with a small basis set, the tuning of the scaling parameters might be necessary.

In Figures 4 and 5, the potential energy curves of $(H_2O)_2$ and $(HF)_2$ are shown. For each O-O and F-F distance, the other geometric parameters are optimized with MP2/aug-cc-pVDZ. Figure 4 clearly demonstrates that with aug-cc-pVDZ basis set the scaling is unnecessary; the curves obtained using all of the excited MOs are close to the CP corrected curves; the error are at most $0.2kJ\ mol^{-1}$ both for $(H_2O)_2$ and $(HF)_2$ (note that in Figure 4(b) the curve of the downward triangle is overlapped with the curve of the rhombus). In this basis set, the procedure to determine the excited MOs for the dimers is appropriate and does not introduce the BSSE.

Figure 5 also demonstrates that when all excited MOs are used in the 3rd order SPT, the uncorrected SCF potential energy curves for water and HF dimers are recovered at the full range of the bond length. With this size of the basis sets, the charge-transfer terms cannot be separated from the

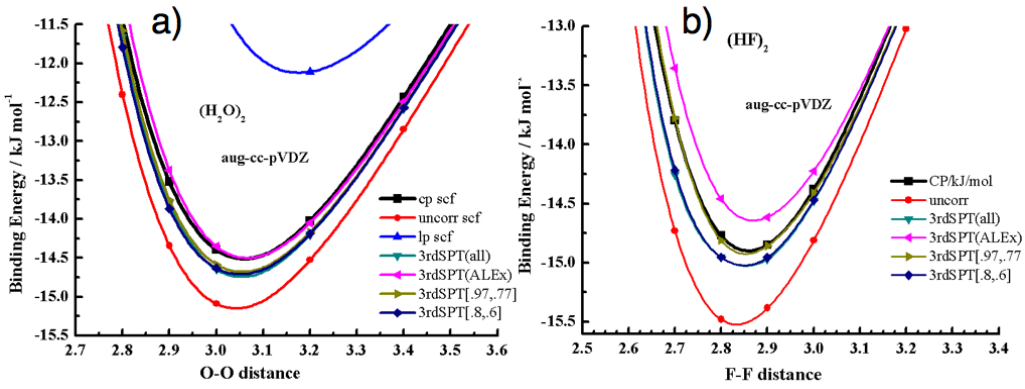


Figure 4: Comparison of the potential energy curve of water dimer (a) and HF dimer (b) calculated by the third order LP SPT using the scaled MO integrals with that of the CP corrected SCF. The basis set is aug-cc-pVDZ. The symbols are same with Figure 2.

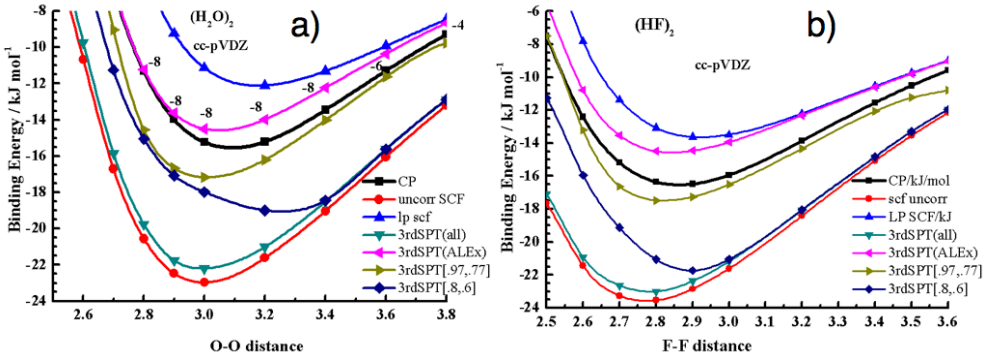


Figure 5: Comparison of the potential energy curve of water dimer (a) and HF dimer (b) calculated by the third order LP SPT using the scaled MO integrals with that of the CP corrected SCF. The basis set is cc-pVDZ. The symbols are same with Figure 2.

BSSE. If the excited MOs are restricted to the ALEx, the systematic underestimation of the binding energy for both dimers are clearly seen, but the amount of the error and the shape of the curves are not terribly bad for the dimer. The numbers given close to the leftward arrows in Figure 5a are the number of the excluded MOs for the ALEx; the number "-8" implies that 8 orbitals from the 22 excited MOs are excluded in the calculations. By scaling the MO integrals, the contribution from the excluded MOs is partly taken into account. For both dimers, the curve evaluated with the set of strict parameters [0.97, 0.77] behaves better than that the loose parameter set [0.8, 0.6]. The curves of the latter eventually coincides with those evaluated with all excited MOs at long bond lengths. Although the loose parameter set gives the better isomer-dependence for the cyclic HF clusters as shown in Figure 3b, in general the strict parameter sets are safe to be used, because their upper bound is the binding energy evaluated with the ALEx MOs.

Figure 6 shows the basis set dependence of the binding energy of $F^-(H_2O)$ and $Cl^-(H_2O)$. For both cases, the 3rd order energy E^{3BE} of aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ evaluated with the ALEx MO agrees well with the converged CP energy. The 2nd E^{2BE} and 4th order E^{4BE} corrections are alsoe given; E^{4BE} is almost indistinguishable from E^{3BE} both for $F^-(H_2O)$ and $Cl^-(H_2O)$. The difference of E^{2BE} and E^{CP} persists even at aug-cc-pVQZ, which prompted us to develop the 3rd order SPT.

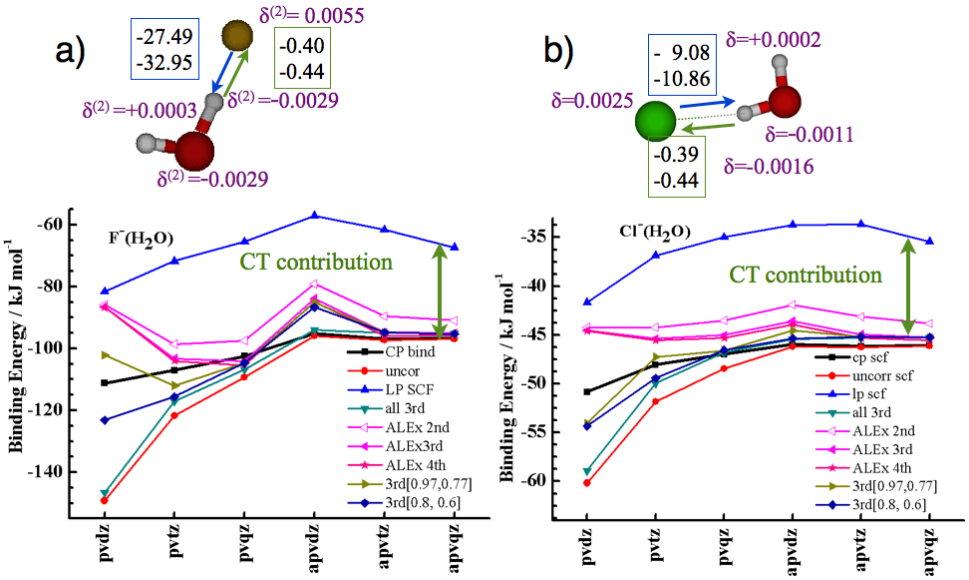


Figure 6: Basis set dependence of the binding energy of $F^-(H_2O)$ (a) and $Cl^-(H_2O)$ (b). The symbols are same in Figure 2. The second and fourth order energies evaluated using only ALEx MO are also shown. In the inserted figure, the CT contribution (the upper number in box is for the second order) and the change of Mulliken population are given. They are evaluated with aug-cc-pVTZ using all excited MOs.

The energy evaluated with the LP SCF wave function is also shown (upward triangle) to clearly indicate the charge-transfer energy. Because the LP SCF wave function strictly eliminates the electron delocalization over the molecular units in terms of the basis sets, the difference between this curve and the others is the charge-transfer (CT) energy. As mentioned in section 2.3, the local excitations do not contribute to the binding energy, though they are in the perturbation expansions. The CT energy is a theoretical concept and not an observable; the value is very much dependent on its definition. In the present definition, the reference energy is the energy of the LP SCF wave function which is variationally determined under the strict locality condition of the basis sets. Therefore, as far as the basis sets are placed on the atoms in each molecular unit, the definition of the CT terms is clear and unique. Since the purpose of the present work is not to intend the analysis of the classification of the interaction terms, the comparison with the other methods are not made in this paper. Even with this definition, the CT energy is basis-set-dependent. The difference between the LP SCF and CP SCF energies for $F^-(H_2O)$ is -29.6 kJ mol^{-1} for cc-pVDZ, -38.1 for aug-cc-pVDZ and -29.3 for aug-cc-pVQZ.

In the inserted small box of Figure 6, the 2nd and 3rd order CT contributions (evaluated with aug-cc-pVTZ) are shown. The upper number is the contribution in the 2nd order and the lower one is in a sum of the 2nd and 3rd order. The term from the electron transfer F^- (Cl^-) to H_2O is -32.95 (-10.86) kJ mol^{-1}. The back CT contributes to the binding energy only by -0.44 kJ mol^{-1} in $F^-(H_2O)$. Also the change of the Mulliken atomic and molecular population is given. The amount of the electron transfer in this analysis is unexpectedly small, 0.0055 in $F^-(H_2O)$ and 0.0025 in $Cl^-(H_2O)$.

The change of the Mulliken population and the CT contributions are shown for the cyclic HF clusters in Table 1 and for the linear HF clusters in Table 2. In the cyclic clusters all of HF molecules are equivalent, and so there is no net change of the molecular Mulliken population, but within each molecule, the atomic population is slightly changed; the F atom becomes less negative than in an

	cyc $(HF)_4$	cyc $(HF)_5$	cyc $(HF)_6$	cyc $(HF)_7$
E^{3BE} per H bond /kJ mol^{-1}	−18.75	−21.19	−22.21	−22.65
δF	0.0009	0.0011	0.0012	0.0010
LE /kJ mol^{-1}	+0.06	+0.07	+0.07	+0.08
CT(*n-1*) /kJ mol^{-1}	−9.76	−11.47	−11.49	−11.25
CT(*n+1*) /kJ mol^{-1}	−0.34	−0.38	−0.39	−0.42
CT(*n-2*) /kJ mol^{-1}	−0.10	−0.15	−0.19	−0.19
CT(*n-3*) /kJ mol^{-1}		−0.03	0.01	0.00
CT(*n-4*) /kJ mol^{-1}			−0.04	0.00
CT(*n-5*) /kJ mol^{-1}				−0.04

Table 1: The change of the Mulliken population on atom F (δ F) and the 3rd contribution of the local excitation (LE) and charge-transfer (CT) terms for the cyclic $(HF)_n$ clusters. The basis set used is aug-cc-pVTZ. All of the excited MOs are used in the perturbation expansion. CT(m) stands for CT contribution from the m th HF to the n th HF

	lin $(HF)_4$	lin $(HF)_5$	lin $(HF)_6$	lin $(HF)_7$
E^{3BE} per H bond /kJ mol^{-1}	−17.53	−18.62	−19.25	−19.83
$\delta\,(HF)_1$	+0.0008	+0.0009	+0.0009	+0.0009
$\delta\,(HF)_n$	−0.0007	−0.0008	−0.0008	−0.0008
CT(*1→2*) /kJ mol^{-1}	−5.36	−5.71	−5.94	−6.14
CT(*2→3*) /kJ mol^{-1}	−6.26	−7.21	−8.01	−8.41
CT(*3→4*) /kJ mol^{-1}	−4.61	−7.20	−8.40	−9.19
CT(*4→5*) /kJ mol^{-1}		−4.87	−7.66	−8.99
CT(*5→6*) /kJ mol^{-1}			−5.05	−7.97
CT(*6→7*) /kJ mol^{-1}				−5.19

Table 2: The change of the Mulliken molecular charge on the end of molecules HF ($\delta(\mathrm{HF})_1$ and $\delta(\mathrm{HF})_n$) and the 2nd and 3rd order contributions of the charge-transfer terms CT($n \rightarrow m$) for the linear $(HF)_n$ clusters. The numbering is given from the end of the hydrongen acceptor. The basis set used is aug-cc-VTZ. All of the excited MOs are used in the perturbation expansion.

isolated HF molecule; the amount δF of the change is slightly size-dependent. The energy CT(*n-1*) stands for the contribution from the CT of the neighboring hydrogen donor HF molecule, and the energy CT(*n+1*) stands for the contribution from the CT of the other side of neighboring hydrogen acceptor HF molecule. The energy CT(*n+1*) is the "back" CT term. Table 1 shows that the dominant CT term, CT(*n-1*), constitutes a substantial part of the hydrogen bond energy; it is nearly equal to a half of the average hydrogen bond energy per bond. The back CT term is small but not negligible. The direct CT contribution from the next neighboring HF molecule is very small, but indirectly the HF molecules other than the neighbors strengthen the hydrogen bond as is seen in the size dependence of CT(*n-1*). The change δF in the Mulliken atomic population is tiny and shows a weak correlation with the contribution CT(*n-1*).

Table 2 shows the analysis for the chain HF clusters. They are calculated with aug-cc-pVTZ using all of the excited MOs. The numbering of HF molecules in the chain starts at the end of the hydrogen acceptor HF, which is an electron donor as is seen in a positive $\delta\,(HF)_1$. The HF molecule at the other end of the chain is an electron acceptor and $\delta\,(HF)_n$ is negative. In these cases, as in $F^-(H_2O)$, the amount of the electron transfer in the Mulliken molecular population is very small, and probably it is not suitable to use any model estimation of the change of the electrostatic energy. In Table 2, only the CT terms, CT(n→n+*1*), of the neighboring hydrogen donor HF molecule is given.

As in the cyclic isomers in Table 1, the longer chain of hydrogen bond network increases the CT terms. The largest CT term in each chain is found at the middle of the chain, which implies that both hydrogen donor and acceptor influences the hydrogen bond strength. Because of this effect, the hydrogen bonds in the cyclic chain shown in Table 1 are stronger than those of the chain isomers. The CT contribution to the hydrogen bond is less than a half of the average bond energy for the chain isomers. The electrostatic and polarization interactions play more important role in the chain isomers than in the cyclic isomers; they are partly cancelled out in the latter isomers.

4 Conclusive Remarks

This work shows that at the Hartree-Fock level of the theories the notorious BSSE in estimating weak molecular interaction can be under control even without use of extensive basis sets. The procedure given in section 2.1 can be applied for the studies of properly selected molecular clusters, where the electrostatic, polarization, and charge-transfer terms are dominant and the dispersion term plays a less significant role. The direct Monte Carlo (MC) simulation is the most suitable technique to utilize the method, and the collaborative works are under way. To use the method in the molecular dynamics (MD), the gradient code is needed. It is straightforward for the LP SCF wave function, because the MOs are variationally determined. The gradient codes for the 2nd order SPT might be possible, if all of the excited MOs are used, after some manipulation of the orthogonality condition to the occupied MOs.

To evaluate the dispersion term, the double excitations have to be included in the perturbation expansion. In the earlier work [6], some results are already reported. One of the important findings in the work, the types of the electron configurations in the perturbation expansion have to be carefully selected; if all of the double excitations are included, the calculated binding energy is overestimated. Besides, the developed code based on the configuration state functions was extremely slow, and the test calculations were possible only for the dimers with small basis sets. Now a new code of Slater determinant base, which enables us to evaluate the spin-component scaling (SCS) energy [29], is under development.

Acknowledgement

The work is partially supported by the Grants-in-Aid for Science Research (No.17550012 and 20550018) of JSPS. The author is appointed as a special professor 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 after retirement from Institute for Molecular Science and from National Institute for Academic Degrees and University Evaluation. A part of computations was carried out at the RCCS, Okazaki Research Facilities, National Institutes of Natural Sciences (NINS).

References

[1] B. Brutschy and P. Hobza, Chem. Rev. 100 (2000) 3861

[2] I. G. Kaplan, "Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods, and Model Potentials", John Wiley & Sons (2006)

[3] T. Nagata, O. Takahashi, K. Saito and S. Iwata, J. Chem. Phys. 115 (2001) 3553

[4] T. Nagata and S. Iwata, J. Chem. Phys. 120 (2004) 3555

[5] S. Iwata, Chem. Phys. Letters, 431 (2006) 204

[6] S. Iwata and T. Nagata, Theor. Chem. Acc. 117 (2007) 137

[7] S. Iwata, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 16104

[8] P. Hobza, Annu. Rep. Prog. Chem. Sec. C 100 (2004) 3

[9] B. Liu and A. D. McLean, J. Chem. Phys. 91 (1989) 2348

[10] J. A. Pople, Rev. Mod. Phys. 71 (1999)

[11] T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, "Molecular Electronic-Structure Theory", Sec. 4.3, John Wiley & Sons, (2000)

[12] S. F. Boyes and F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553

[13] P. Valiron and I. Mayer, Chem. Phys. Letters, 275 (1997) 46

[14] J. C. White and E. R. Davidson, J. Chem. Phys. 93 (1990) 8029

[15] A. J. C. Varandas, Theor. Chem. Account, 119 (2008) 511

[16] P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý and P. Hobza, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 1985

[17] E.Gianinetti, M.Raimondi and E.Tornaghi, Int. J. Quantum Chem. 60 (1996) 157

[18] E.Gianinetti, I.Vandoni, A.Famulari and M.Raimondi, Adv. Quantum Chem, 31 (1998) 251

[19] R. Z. Khaliullin, M. Head-Gordon and A. T. Bell, J. Chem. Phys. 124 (2006) 204105

[20] R. Z. Khaliullin, E. A. Cober, R. L. Lochan, A. T. Bell and M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 8753

[21] R. Z. Khaliullin, A. T. Bell and M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. 128 (2008) 184112

[22] H. Stoll, G. Wagenblast, and H. Preuss, Theor.Chim.Acta, 57 (1980) 169

[23] A. Fornili, M. Sironi, and M. Raimondi, J. Mol. Struct. THEOCHEM 632 (2003) 157

[24] A. Genoni, K. M. Merz, Jr. and M. Sironi, J. Chem. Phys. 129 (2008) 054101

[25] S. Iwata, J. Theor. Comp. Chem. 5 (2006) 819

[26] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 36 (1962) 3428

[27] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3005

[28] M. Kamiya, S. Hirata and M. Valiev, J. Chem. Phys. 128 (2008) 074103

[29] S. Grimme, J. Chem. Phys. 118 (2004) 9095

非平衡過程のコンピュータシミュレーションに関する諸問題と実証研究

樋　渡　保　秋*

The Study of Molecular Simulation for the Systems far from Equilibrium States and Some Examples

Yasuaki HIWATARI

It is widely accepted that computer simulations are a very useful tool for the study of systems in equilibrium and may be inevitable nowadays for the study of any material. However it is not well known that the computer simulations can not be applied in the right way to any non-equilibrium system. This is the case of the simulation of non-equilibrium processes far from their final equilibrium states. The problem mainly comes from the difficulty to choose right freedoms, in other word the right model to represent such processes. Since any non-equilibrium process should be influenced by the surrounding system such as a heat bath in a canonical system and hidden freedoms like foreign particles which play a role in the heat conduction of the non-equilibrium processes of our concerns. For such problems it is nonsense to consider so-called first-principle computer simulation which assumes to take all necessary freedoms into consideration, because it is practically impossible except for very limited cases. It is therefore needed to find an effective way of the computer simulation of systems far from equilibrium. To approach to overcome these problems here we propose multi-scale molecular dynamics simulation. As an interesting example we study the process of production of Fullerene molecule from carbon gases. Another example we study here is non-equilibrium property of glasses obtained by quenching a super-cooled liquid in equilibrium. Glasses are known as an non-equilibrium state, the relaxation time of which is long enough or of the same order of magnitude to compare the observation time. From this reason it is fundamentally difficult task to follow a nature of such non-equilibrium processes. Then our intension is how to find out clear nature of non-equilibrium processes in glasses. We study the nature of the dynamical heterogeneity in glassy sates to ask what both the temporal and spatial scales correspond to each dynamical heterogeneity.

はしがき

コンピュータシミュレーションは自然科学の諸問題を具体的に解き明かす利器として前世紀中葉から登場し, その後, 理論科学, 実験科学とは異なる第三の科学即ち計算科学の台頭を促すと共に, コンピュータシミュレーションは計算科学の中心的な役割を担うことはもとより, この研究手法は今や自然科学のあらゆる分野で日常的に用いられるまでになって来た. しかしながら, 実はコンピュータシミュレーションが活躍する場所には大きな制約があることを理解している研究者は以外に少ない. 分子動力学法に代表されるコンピュータシミュレーションが実際に当面する制約とは, 初期状態の生成と関係している. コンピュータシミュレーションおいては必ず何らかの初期状態を表す値 (粒子の座要や速度など) をインプットしなければならない. 同時に, これらの初期値と矛盾しない時間, 空間の刻み (メッシュとも言う) が決定される. ここで通常の分子動力学シユレーションは, 終状態の時間, 空間のスケール (特長時間, 長さ) が初期状態とほぼ同じ場合に限って行われる. このようなコンピュータシミュレーションにおいてはシステムサイズや計算アルゴリズムに用いられる周期境界条件などの問題を別とすれば重大な制約は普通クリアされることが多い. その意味では, 通常のコンピュータシミュレーションは「始(初期) 状態と終状態とが本質的にあまり差異がない場合」

2010 年 1 月 15 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

である. 本研究課題の標題にあるような一般の非平衡過程においては当然のことながらこの限りではない. ここではそのような, 通常のコンピュータシミュレーションの制約から外れるようなコンピュータシユレーションを取り上げる. 更に問題の所在を明確にするために如何にここで取り上げる具体的な課題について言及する.

(1) 終状態が初期状態と著しく異なるような問題は典型的な非平衡過程の問題である. コンピュータシミュレーションでは初期状態を適当に選びそこから得られる最終の状態は当然初期状態と異なる. その意味では如何なるコンピュータシミュレーションも非平衡過程である. しかしながら, 終状態と初期状態が物理的に見て近い場合には生じない問題も, 両者が著しく異なる場合にはコンピュータシミュレーションそれ自体に大きな困難が伴う. ここで, 状態が近いとか著しく異なるとはどういうことかについて少し明確に述べる必要がある. 例えば気体が凝縮して液化するとか固体に変化する過程は後者の例である. 一方, 固体が融解して液体になるとか, その逆のプロセスである液体が凝固して結晶化するとかガラス化するとかは前者の例である. なお, 液体がバルクな固体に結晶化する過程のコンピュータシミュレーションがその逆過程である結晶固体が融解するコンピュータシミュレーションに比して著しく困難が伴うことが良く知られたことであるが, ここではこの問題については触れないことにするが, 状態の相違は「気体と液体のように密度の大きな差異」の外にも「対象性の差異」も要因となることを示している. さて, 気体が液体に転移するような非平衡過程のコンピュータシミュレーションに伴う困難さの原因について以下のように纏めることができる.

(i) 気体の平均粒子間距離および平均自由行程は同じ温度の液体のそれらに比べて 10 倍以上 100 倍にも達する. この大きな差異は分子動力学シミュレーションを実行する際の時間ユニット (メッシュ) を決定する際の問題に直接関係する. 即ち, 分子動力学シミュレーションの時間ユニットを決める際の一般的な判断基準は (平均自由行程 L)/粒子の平均速度の大きさ V) を目安にして決められる. これは, 分子動力学シミュレーションの時間ユニットがこの値よりも著しく大きい場合, 計算の精度が保障されなくなるなどの重要な問題となるからである. 一方, 分子動力学シミュレーションの時間ユニットがこの値よりも小さくとると, 計算のコストがかかり過ぎて不効率となるからである. しかるに, 同じ温度下で, 始状態 (例えば気体状態) と終状態 (液体状態) の密度に数万〜数十万オーダーの差があるような非平衡過程では単一 (つまりシミュレーションの間で同じ値) の時間ユニットを用いる方法を選択する限り, 計算の無駄を承知で, 初期状態 (気体) にも終状態 (液体) に望まれるような小さな時間メッシュを用いることを余儀なくされる. そこでこの無駄を回避して気体の凝縮プロセスを完全な形でシミュレーションを実行できる方法を発見しなければならない.

(ii) 次いで, 非平衡過程の物理的考察として, 全非平衡プロセスの間に如何なる明確な中間状態が存在するか? を発見することも重要な課題である. 明確な中間状態とは, 初期状態から終状態に至るプロセスにおいて, 必ず経由する状態であり, かつその状態 (中間状態) が物理的に局所安定状態であることである. 物理的な局所安定状態とは, その状態からの微少 (局所的な) な変位 (ずれ) に対して必ず正のフィードバック (即ちその中間状態に戻る) が働くことが必要十分な条件である. 言い変えると, 中間状態がエネルギー的に局所ミニマムであることである.

(2) 上で述べた非平衡過程は終状態が始状態極と物理的に大きく異なることから発生する問題であったが, それとは全く別の非平衡過程のコンピュータシミュレーションが遭遇する困難な問題例としては, 極めてゆっくりと平衡緩和するような問題である. この典型的な例はガラス状態である. ガラス状態は観測時間に比して著しく長い時間スケールで見れば非平衡緩和を行うことはよく知られて事柄である. しかしながら, エージング (時間変化) と呼ばれるこの現象をコンピュータシミュレーションで追跡することは甚だ困難であることは言うまでもない. その理由は単純に非平衡緩和の時定数が分子動力学シミュレーションに用いられる時間メッシュに比して問題にならない位に大きな差異があることにある. 従っていわゆるガラス状態のエージング現象をダイレクトに分子動力学シミュレーションで追跡することは愚かと言う外ない. ガラス状態は, 非平衡状態であるにも関わらず観測の時間スケールでは一見擬似平衡な状態と見なされることが多い. それでも, このような系においては如何なる非平衡過程の兆しが観測され得るのであろうか?系全体 (バルク) な時間変化を求める方法ではなく, 内部に発生する揺らぎの性質を考察することから, このような非平衡過程下で見られるある種の揺らぎ (例えば局所密度揺らぎ) が完全な平衡系における同種の揺らぎと異なる性質を発見することができないであろうか?

上にあげた非平衡過程のコンピュータシミュレーションを実際に行うことから我々は本研究課題の問題に挑戦する. 即ち,「始状態から遠く離れた終状態に至る非平衡過程のコンピュータシミュレーションの諸問題とその実証研究」である. これまでのコンピュータシミュレーションにおいてこのような問題の核心に迫る研究は皆無であると断言してもよい. この意味で, この研究はコンピュータシミュレーションの新しい手法の研究でもある. ほとんどのコンピュータシミュレーションが精密科学に傾注している現状に対するアンチテーゼでもある. コンピュー

タシミュレーションは精密科学としての役割とは別の次元においても, その本来的な役割を担うことが出来るかどうか, その真価を実証するためにも本研究課題は重要なテーマである. 付け加えるに, 実は現代からおよそ 50 年前に始まった分子動力学シミュレーションは実はこのような発見的な研究であったことを想起してみることは時として大切なことである.

本研究では, 上記の (1) および (2) に関連する問題として以下の具体的な課題の研究を行う.

(1) に関する課題:「フラーレン分子の生成過程のマルチスケール分子動力学シユレーション」

実験でカーボン気相からフラーレン分子を精製する技術は完成度が高く, この方法によりフラーレン分子を大量に生産することも日常的な工程である. しかるに, このような明解な精製工程であるにも関わらずこの実験を再現する分子動力学シミュレーションは今のところ成功していない. この原因は何故か?この原因を探る研究も次の者を除いては皆無に等しい. 即ち, コンピュータシミュレーションに用いられるカーボン原子間相互作用の問題を指摘する者である. C (カーボン) 原子が 2 個, 3 個, ……と次々と結合して行く過程は疑いもなく化学結合によるものである. それ故に, この種の分子シミュレーションには量子化学的な取り扱いが欠かせないと信じる人たちである. ならば電子状態の変化を真正面から取り入れた分子シミュレーションが可能かと言うと, 勿論ノーである. このような計算機シミュレーションの現状認識の下に, 如何なる道があり得るか. 我々は, 分子動力学シミュレーションによってフラーレン分子の精製が行われていない原意として, 原子間相互作用の問題は次のステップ (二次的な問題) と考えている. 古典力学に基づく, 原子間有効相互作用はある程度は正しいものであるとの仮定をした上で, これまでのフラーレン精製に関する分子動力学シミュレーションに欠けていたものを探し, 気体カーボン原子集団からフラーレン分子を精製することが可能であるかも知れないと期待している. 実験の詳細と比べて, シミュレーションに含まれていない要素としては, (i) 気体カーボン原子集団以外の他の原子集団 (例えば, アルゴンなどの不活性気体) が考えられる. この種の実験 (シミュレーションともに) の初期の状態の気体カーボン原子集団の密度は低いので, どの原子の周囲にはカーボン原子は存在しない. したがって, 熱伝導は主に他の気体の存在によって行われるしかない. 2 個のカーボン原子が近づき, ダイマーを形成するには余分の運動エネルギーを空間に効率よく散らせなければ, ダイマーは再び 2 個の原子に解離する結果となってしまう. このプロセスは実際の実験では化学反応を伴うので, 電子状態の複雑な変化 (原子基底状態, 分子励起状態, 分子基底状態) を介し, 余分のエネルギーは光として外部に放出される. このことだけでも, 分子動力学シミュレーションでは困難な問題である. そこで, 化学反応や他の気体の存在による熱伝導の効率を別の次元で捉え, モンテカルロ・シミュレーションの考えも取り入れた, マルチスケール分子動力学シミュレーションを提唱する. この方法は現段階では検討の余地が残っていることは認めつつも, 何故気体カーボン原子集団からフラーレン精製が分子動力学シミュレーションで行われないのか?どうすれば (これまでの方法にどのようなことを付け加えれば) 実験と類似する結果をえることができるのかの一点に絞って考察することにする. なお, この方法は, フラーレン分子精製の分子動力学シミュレーションのみならず, これまで放置されている多くの未解決問題, 即ち「もの作りシミュレーション」一般に通用する手法であるので, 今後の研究が待たれるものである.

(2) に関する課題「ガラスの非平衡過程を特徴的に表す揺らぎとは何か?」あるいはより一般的な課題として「ガラスの動的不均質に関する時間・空間スケールについて」である.

本研究課題は昨年度 (平成 20 年度) から継続発展させたものである.

本課題は, 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.「およそありとあらゆる液体がガラス化され得ること」から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

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

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 1. 強調運動指数を表すベクトル相関関数.

原子運動として協調的ジャンプ拡散運動と協調的原子ずり運動があることを明らかにした. 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. 本研究で, ガラス状態における非一様運動, すなわち協調ずり運動について, 協調運動指数 (図 1 参照) の解析に基づいて以下の事項に絞り考察する.

(a) 協調的な運動の実体 (実像) とは何か?

(b) 局所的な運動を示す関数として従来から用いられている個々の粒子の 2 乗変位 (スカラー量) の値の偏り (空間分布) があるとすれば, この偏りとここで定義する協調運動指数の偏りとどのような関連が存在するか? 協調運動指数は周辺粒子の変位ベクトルの内積量であることを考えれば, 元々スカラー量である 2 乗変位とは異なるベクトル相関量であることが大きな特長である.

(c) (ベクトル) 協調的運動の大きさ (値) と時間変化 (緩和) は如何なものであるか?時間相関関数である以上その関数が生じ始まる時間, 最大値に達する時間, ほとんど消滅するまでの時間 (寿命) が問題となる.

(d) また, (a)〜(c) で明らかにされる協調的運動はシステムサイズにどのように依存するのであろうか?ガラス状態が非平衡状態であることから, 偏りの時空構造はシステムサイズに顕著に依存することが判明する.

以下 PART 1 で非平衡過程のコンピュータシミュレーションを可能とする新しい分子シミュレーション法とその可能性について述べ, 次いで PART 2-1 および PART 2-2 で上記 (1) に関する研究課題を, PART 3 で (2) に関する研究課題について個別的に詳しく述べたい.

PART 1

新しい分子シミュレーション法とその可能性

1. はじめに

分子シミュレーションの歴史はアルダー・ウエンライトの剛体球モデルを用いた液体および固体の分子動力学シミュレーションおよび同じ頃, ウッド・ヤコブソンの同じモデルのモンテカルロ・シミュレーションに遡る. 計算機の利用がごく限られた問題に強い制約条件があった当時のコンピュータ事情にもかかわらず, これら二つの分子シミュレーションはその後のコンピュータ・シミュレーションの明るい未来を予言するかのような科学史に残る重要な発見を導くことに成功した. このような取りあえず幸先のよい出発に導かれるかのように, その後の分子シミュレーションは量と質共に大きな進展をもたらしたことは関係者の全ての認めるところであろう. この発展の源にコンピュータ・ハードウエアの著しい進歩があった事実もまた全ての人の認めるところである. しかしながら, コンピュータ・ハードウエア技術のイノベーションが今後も続くにしろ, アボガドロ数程のシステムの分子シミュレーションの実行は, 現代はおろか近い将来においても不可能と言わざるを得ない. アボガドロ数よりも遥かに小さなシステムサイズを用いて分子シミュレーションにより実験系と比較可能な答えを引き出すことは, 以下のような極めて特殊な条件 (我々にとって好条件) がある場合に限ることを認めざるを得ない. すなわち,

(i) そもそも, 時間的かつ空間的なサイズが分子シミュレーションのサイズと同程度であるかそれより小さいことに限定している. (小さい系の単時間挙動)

(ii) 考えている系の時間・空間の揺らぎが分子シミュレーションのサイズと同程度かそれより小さい. (平衡状態ないしは平衡状態に近い非平衡状態)

上の条件を満たさない例は枚挙にいとはない. むしろこのような場合が一般的でありより興味深い現象が多い. これらの問題は未開拓な宝庫であるとも言えよう. 例えば, 強い非平衡状態一般の問題, レアイベントの繰り返しとして生じる成長のプロセスなどは明らかに後者の問題である. これらの問題は他の研究手段がより困難であることからむしろ分子シミュレーションだからこそ可能性がある研究テーマであることを喚起したい. ここでは特に化学反応を含む多粒子系やレアイベントの成長プロセスの分子動力学シミュレーションについて考察する. これらの問題解明には通常の分子系のラグランジアンに基づく直接力学の問題をシミュレーションする方法ではないより現実的な問題解明の方法を探る必要がある.

通常の分子動力学法は与えられたラグランジュアンの力学問題を解くことに他ならない. 従ってモデル内の自由度 (粒子とその座標, 運動量) の時間発展として考えているシステムの全てが決定される. 多粒子系の位相空間 (Γ-空間) ではこの運動は 1 本の線として与えられる. 問題はこの線で位相空間を塗りつぶすことは有限時間では決して出来ないことである. この線は与えられた初期時刻の位相点から出発し限られた (極狭い) 位相空間内の点の集合を通過するに過ぎない. 全ての可能な位相空間上を動くことが不可能であるにせよ, 出来るだけ多くの位相空間点を動かせるにはどうしたらよいかを考える. 単純な計算手法 (計算時間を延ばす) では甚だ効率が悪いことは明らかである. 初期時刻の位相点を変化させる方法は場合によっては有効な方法である. ここでは, 次に述べる, 分子動力学と位相空間のサンプリングを効率よく混ぜるモンテカルロ法との組み合わせによる新しい分子シミュレーションの方法を探る. この方法はまだ理論的な十分な検討がなされているとは言えないが, 先ずは実験するに値すると考える.

2. シミュレーション手法

分子動力学法とモンテカルロ法の組み合わせ (結合) による分子シミュレーションの方法の概要を以下に纏める.

STEP A: 通常の分子動力学シミュレーションを行う.

STEP B: 反応 (化学反応や結合など) が可能なものについて, 予め与えられた規則に従い, その確率に基づいて反応を進める (モンテカルロ法). このステップで行うサンプリングは STEP A とは異なる方法を用いる. 終了後 STEP A に戻る.

3. シミュレーション結果

MD/MC 結合法による分子シミュレーションの適用例は多く考えられる. この方法の制約は, (1) 反応が可能な部分が系全体に比べて小さいこと, (2) 反応の前後における分子間ポテンシャルなどが全て既知であること, の 2 点だけである. これまでに我々が適用して来た例はナノスケールめっき (ダマシンめっき) であるが, この場合の反応とは溶液中の金属イオンが電極に吸着され金属原子に遷移すること (またはその逆のプロセス) に他ならないが, 金属イオン間および金属原子間の相互作用にそれぞれ別の型のものを用いて計算を行う. また, この反応は電極表面上のごく限られた場所でのみ起こる. こ

れに関する計算結果についていくつか報告する.

次いで, MD/MC 結合法分子シミュレーションの適用例として, 希薄気体からの分子形成プロセスに着目している. 例えば希薄なカーボン気体から種々のフラーレン分子が出来ることは実験では良く知られている事実であるが, このプロセスに相応しい条件を用いて分子シミュレーションにより完全なフラーレン分子を得ることに成功した例は筆者の知る限り未だない. その理由は, この問題に関係する分子動力学シミュレーションでは, カーボン原子とその周りの多くの別の気体分子の存在が無視されているか, あるいはその効果を少しは取り入れてはいるものの全く不完全であることが先ず挙げられる. 我々は全く別のアプローチでこのプロセスを実行したい. その結果無事に完全な形の C_{60} 分子を得ることを期待している. 今後他の適用例 (水蒸気から雪やドロップレットの生成など) についても考察する予定である.

PART 2-1

フラーレン形成のためのシミュレーション アルゴリズムの開発と検証

岩山将士[1)], 橋本泰平[1)], 齋藤大明[1)]
樋渡保秋[2)], 西川　清[1)], 長尾秀実[1)]
([1)]金沢大院・自然, 豊田理研)

【序】1985 年に米国 Rice 大学の Smalley らは, 黒鉛個体をレーザーで蒸発させ, 同時に超音速膨張によって冷却することで, C_{60} クラスタが多量に観測されることを発見した. その後, 抵抗加熱法や接触アーク放電などによる多量生成法と単離法が発見され, 実験用材料としての C_{60} や C_{70} の生成は容易となり, 金属内包フラーレンやカーボンナノチューブなどの新規材料開発が盛んになった. しかしながら, これらフラーレンやナノチューブ等のクラスタ形成過程は, 実験的・理論的にも未だ明らかとはなっていない. これらフラーレンの生成過程理解は物理化学分野のみならず産業分野においても重要課題である.

そこで本研究では C_{60} フラーレンの形成過程理解を目指し, 1. 分子動力学法による炭素クラスタの自己形成シミュレーション, 2. フラーレンの自己形成を促進する新規アルゴリズムの開発と検証を行う. これら手法を用いたシミュレーション結果から C_{60} フラーレン形成のための適切な温度・密度条件についての考察を行う.

(a) T＝2000 K　(b) T＝3000 K　(c) T＝4000 K

図 1. C_{60} の高温安定性.

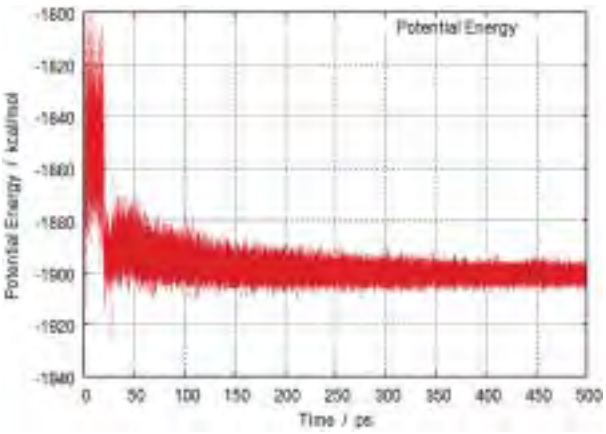
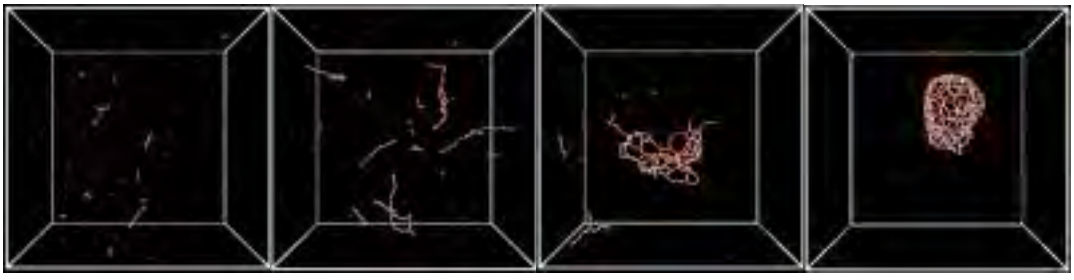


図 3. 選択したクラスタのみの平衡化.

【計算方法】分子動力学 (MD) の計算には自作のプログラムを用いて行った. 計算に扱った粒子数は 200 個とし, 系の初期配置は炭素原子を MD セル内にランダムに配置し, 2000 K〜3000 K 相当の初期速度を与えた. 運動方程式の積分には速度 Verlet 法を用い, 時間積分の刻み Δt を 0.5 fs とした. また, 炭素原子間相互作用として Brenner がダイヤモンド薄膜の CVD シミュレーションに用いた Tersoff 型ポテンシャルを簡略化 (補正項をカット) して用いた[1),2)]. 全方向に周期境界条件を用い, 温度制御には速度スケーリングを適用した. MD セルの大きさは 40Åとし計算を行った.

ここで用いた温度 2000 K〜3000 K は非常に高温ではあるが, この温度下でならば C_{60} ケージ構造が継続することを確認した. 初期条件として炭素原子 60 個を C_{60}



(a) 10 ps　(b) 60 ps　(c) 100 ps　(d) 2 ns

図 2. クラスタ形成過程の様子.

の安定位置に配置し, 100 ps に渡ってそれぞれの温度に制御した. 図 1 に示したように (a) 2000 K, (b) 3000 K では構造に変化はなく, (c) 4000 K ではケージ構造は保っているものの, 七員環を含むなど不完全なフラーレン構造となっている.

【結果と考察】まず上記計算方法による MD シミュレーションを実行し, 2 ns でのクラスタ形成過程の様子を示す (図 2). 計算には 0.25 ps 毎に温度制御を施した. 10 ps ではほとんどのクラスタは C_3 以下の大きさであるが, 60ps では炭素原子数 10〜20 個程度の鎖状, リング構造のクラスタへの成長が見られる. その後, 100 ps では近隣にあるほとんどのクラスタが一まとまりに結合し C_{134} 程度の不規則な三次元構造をとり, さらに 1.9 ns の長い緩和時間を経て大型のケージ構造 C_{200} が形成される.

本シミュレーションは実際の実験よりも非常に高密度であり, 60 ps 付近で生成される鎖状のクラスタが他のクラスタ, ダングリングボンドを為す原子と結合し, C_{60} より大きなクラスタに変化してしまう問題がある. C_{60} のような小さなケージクラスタ構造形成のためには, 多重環状構造, グラファイト的な構造を形成しつつ成長していくことが望ましいと考えられる. そこで本研究では各時刻における系内のクラスタの構造緩和を促進するための計算アルゴリズムを導入し, 上記問題の解決を図る. そのための具体的な計算手順を以下に示す.

STEP 1: 上記計算方法に則し, 系に対し分子動力学計算を実行する.
STEP 2: 個々の炭素原子がある程度のクラスタに成長した時点で計算を止める.
STEP 3: 乱数を用いて一個の原子をランダムに選ぶ.
STEP 4: その原子の属するクラスタについてのみ緩和計算 (MD) を行う.
STEP 5: 同様に全てのクラスタに対し独立に緩和を行う.
STEP 6: 1〜6 の STEP を繰り返す.

上記計算アルゴリズムの有用性の検証のためにランダムに選んだクラスタのポテンシャルエネルギーの緩和の様子を図 3 に示す. 選んだクラスタは C_{24} であり, 30 ps 以降徐々に平衡化していくことが分かる. 今後はさらに, 残るクラスタ全てに対する緩和を行い, その後の全系に対する MD を行うことで, クラスタ形成の促進に対する新規アルゴリズムの使用価値について検討を重ねる予定である.

参 考 文 献

1) Donald W. Brenner, Phys. Rev. B, **42** (1990), 9458.
2) S. Maruyama, Y. Yamaguchi, Them. Sci. & Engng., **3** (1995), 105.

PART 2-2

フラーレン形成に向けた分子動力学シミュレーション; 形成促進アルゴリズムの検証

岩山将士[1)], 齋藤大明[1)], 西川　清[1)]
長尾秀実[1)], 樋渡保秋[2)]
([1)]金沢大院・自然, (財) 豊田理研)

1. 序

フラーレンの発見以来, 様々な量的生成法が開発され実験用材料としての C_{60} や C_{70} の生成は容易となった. しかしながら, それら量的生成法はいわば偶然に発見されたこともあり, C_{60} クラスター形成過程は, 実験的・理論的にも未だ明らかとはなっていない. これらフラーレンの生成過程理解は, 物理化学分野のみならず産業分野においても重要課題である.

そこで本研究ではフラーレン形成過程理解を目指し, 分子動力学 (MD) シミュレーションによる炭素クラスターの自己形成過程の観測, および自己形成を促進する新規アルゴリズムの開発と検証を行う. これら手法を用いたシミュレーション結果から C_{60} フラーレン形成のための適切な温度・密度条件についての考察を行う.

2. 計 算 方 法

MD シミュレーションには自作の計算プログラムを用いて行った. 粒子の初期配置は一辺が 100Å の MD セル内に 200 個の炭素原子をランダムに配置し, 粒子数 (N), 体積 (V), 温度 (T) 一定の NVT アンサンブル MD を実行した. 系の温度は 3000 K とし, 速度スケーリングによる温度制御を毎ステップ行った. 運動方程式の積分には速度 Verlet 法を用い, Δt を 0.5 fs とした. また, 炭素原子間相互作用には Brenner が提案した Tersoff 型ポテンシャルを簡略化して用いた[1)2)].

図 1 に, 本研究で用いる形成促進アルゴリズムを示す. シミュレーションで扱える炭素系は実際の実験に比べ非常に高密度であるため, クラスターの緩和による構造最適化の収束前に原子衝突が生じてしまい, 最適構造である C_{60} 構造が形成されにくい問題がある.

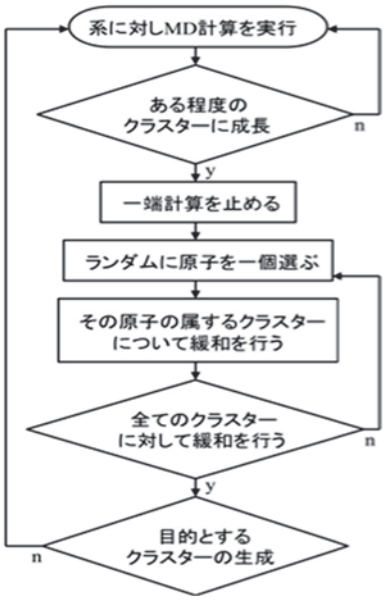


図 1. 形成促進 algorithm.

そこで本研究では, 定期的に MD 計算を止めて系内のクラスターの構造緩和を実行させるアルゴリズムを新たに MD 計算に導入する. これにより多重環状構造・グラファイト的な構造を形成しつつ, ケージクラスター構造への形成を促す.

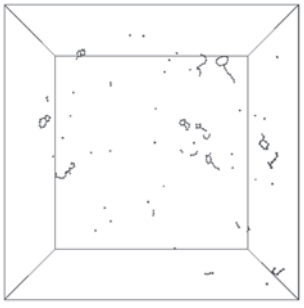


図 2. snapshot (125ps).

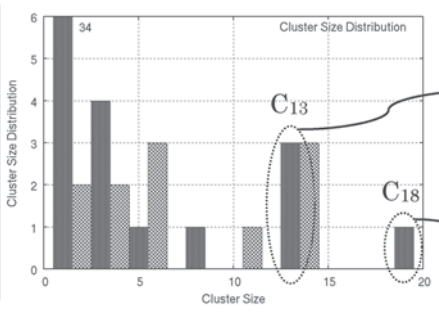


図 3. Cluster Size Distribution.

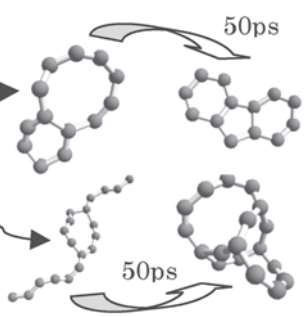


図 4. クラスターの緩和.

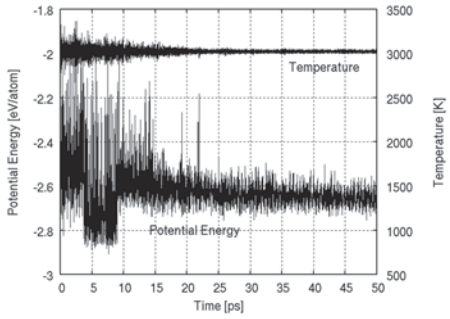


図 5. C_{13} クラスターの内部温度・ポテンシャル.

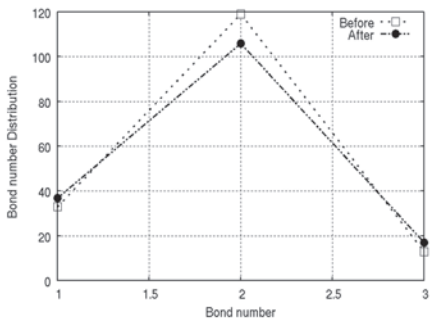


図 6. 緩和前後の系内のボンド数とその配向.

3. 計 算 結 果

まず計算方法に則し, 系に対する MD シミュレーションを実行する. 125ps での系の様子を図 2, 図 3 に示す. これにより系に存在するクラスターは C_2〜C_{19} まで幅広く存在することが分かり, 主に鎖状・リング型の構造を持つ.

この系に対し形成促進アルゴリズムを適用する. クラスターの緩和は重心を固定しつつ行い, 他のクラスターとの衝突を避ける. 図 4 にランダムに選択したクラスター C_{13}, C_{19} の緩和前後の構造変化を示す. C_{13} は緩和前に存在した大型のリング構造が解消されることで五員環・六員環で構成されるグラフェンとなり, C_{19} は鎖状の構造から小型の不規則な三次元構造を形成することが分かる. また, C_{13} クラスターの内部温度とポテンシャルエネルギーの緩和の様子を図 5 に示す. これにより小型のクラスターに対しても温度の制御に成功し, 10ps 以降徐々に平衡化していくことが分かる. 同様に残る C_3 以上の大きさを持つクラスター全てに対する緩和を行う.

図 6 は緩和前後の系において, 横軸をボンド数, 縦軸にその数の配向を示したものである. これにより, 緩和前に比べ 2-bond を形成する粒子数が減り, 3-bond を成す粒子数が多少なり増えたことが読み取れる. これらの結果からアルゴリズムの適用により系内の全てのクラスターの緩和と多重環状構造への形成の促進を確認できた.

今後はさらに, その後の全系に対する MD とのカップリングを行うことで, 形成促進アルゴリズムの有用性についても詳しく考察する計画である.

参 考 文 献

1) Donald W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458.
2) S. Maruyama, Y. Yamaguchi, *Them. Sci. & Engng.*, **3** (1995), 105.

PART 3

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

村　中　　正[1], 松　井　　淳[2], 樋　渡　保　秋[3]
([1]愛知工大基礎, [2]九大理, [3]豊田理化研)

1. は　じ　め　に

モデルガラスには原子が周囲の原子を伴って動く協同運動領域があることの発見は, 約 15 年前に遡る[1]. ガラス形成物質がガラス転移する際に, 緩和時間が発散する α 緩和と呼ばれる緩和現象がある. この緩和を決める原子運動が, 原子の再配置運動 (ジャンプ運動) であることは, ガラス転移が原子配置の定まらない液体から, 原子配置の固定された固体への転移であることから疑う余地がないくらい自然で理解され易い. 他方, 同じモデルガラスで原子の再配置運動を促進しているのが, 原子の協同運動であることも確認されている[2]. この協同運動がシミュレーションを行うシステムサイズに比べて, 比較的広い領域を占めるため, ガラスのシミュレーションを行う際には, システムサイズに顕著に依存した性質が現れます. そのために, このようなシステムにおいては, 複数のシステムサイズのシミュレーションを行うことが必須となります.

2. シミュレーション手法

2 次元のモデルガラスは, SoftCore と呼ばれる原子間距離の－12 乗に比例したポテンシャルを持ち, 斥力しか及ぼさない原子で構成され, 結晶化を避けるため 2 つの異なる半径 (比 1 : 1.4) の 2 成分を同じ比率で混ぜる. 過冷却液体とガラスでの原子配置がほとんど同じであるため, ガラス転移はダイナミックスの変化にその原因があると考えられるので, 分子シユレーションには分子動力学 (MD) 法を用います.

3. シミュレーション結果

図 1 は, モデルガラスの原子数 10,000 の時刻 1τ における原子配置を描き, 時間 10 τ までの変位を用いて協同性 (変位の相関) が強い原子 3,000 個を暗く表示し, 7,000 個を白抜きにしています. ここで, MD の時間刻みは 0.001 τ です. 最大クラスターと 2 番目と 3 番目に属する原子は見やすいようにより黒くしています. 5 個以上の原子が集まるクラスターにだけ背番号を表示し, クラスターに属している原子数が大きいものから順番に背番号を付けています. 最大クラスターに 810 個, 次に大きいクラスターに 537 個, 3 番目に 287 個の原子が入っています. 同様の解析を 16 万原子系で行うと, 最大クラスターに 8380 個, 2 番目に 2862 個, 3 番目に 2691 個となりました. 全く平均操作をしない生データからは, システムサイズを 16 倍にすると, クラスターのサイズが 10 倍程度大きくなることが分る. 現在, 64 万原子, 256 万原子の計算を続行していて, これらの結果は後日明らかにする計画です.

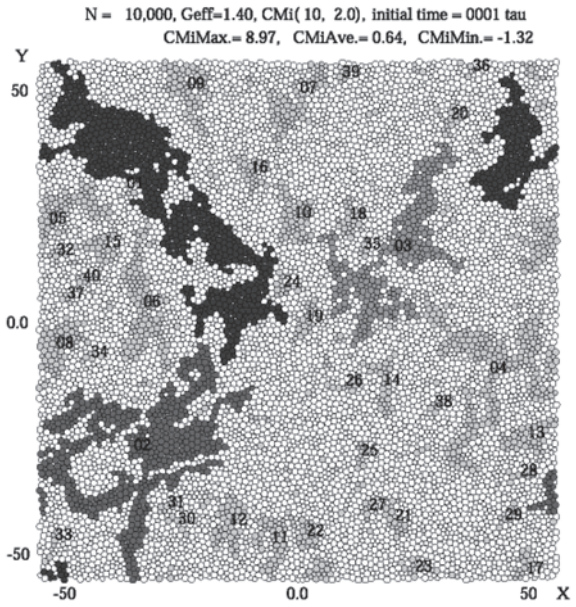


図 1.

図 2 が, 原子の平均的な動きを見る平均 2 乗変位です. それぞれ粒子平均と, 初期時刻の平均化を 1 万と 4 万が 4,900 回, 16 万が 900 回行いました. このデータを見る限り, 粒子数 (N) が 1 万や 4 万はノイズが多く, 16 万粒子系が優れているように見受けられる. この差異の原因が, 実は協同ずり運動領域の広がりと, それに伴う時間の延伸で説明で矛盾なく理解きます. この図をよく見ると, 数 τ 以下の短時間側のデータが重なっていて, アンサンブル平均には問題が無いことが判ります. 同じ温度であるため短時間側では同じ振る舞いをしています.

図 3 に原子の変位の相関を数値化した相関係数のグラフを表します. 具体的には, 次の値を計算します.

i 原子の相関変位係数＝$dr_i(dt) \cdot dr_j(dt)/dr^2(dt)$

更に, 対となる j 原子について平均化します. 全粒子に関する平均 2 乗変位にて割り, 温度や変位の大きさの変化による影響を極力抑えます. この図からシステムサイズ

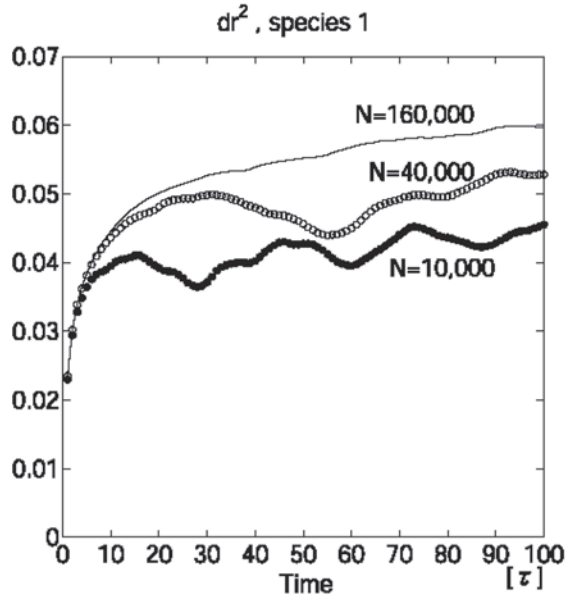


図 2.

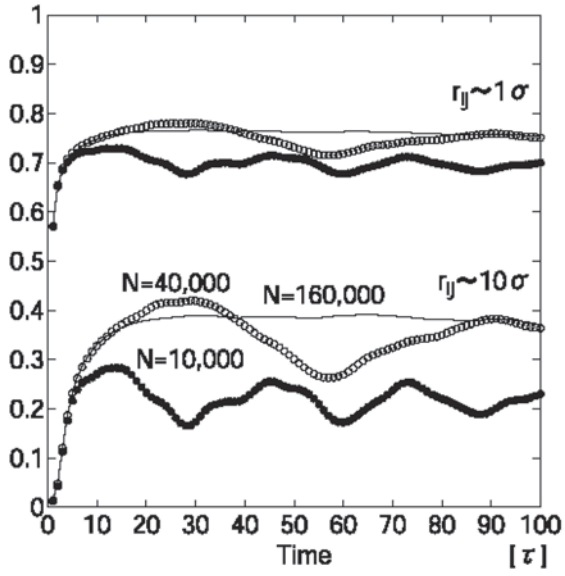


図 3.

が大きくなると遠距離における相関が大きくなっていることが判ります. 距離 10σ という値は, 1 万原子系で 1 辺の長さが 100σ 程度であるため, それほど大きい距離ではありません. 相関変位係数の短時間側のピークが, 1 万原子系では 15τ 程度, 4 万原子系では 30τ 程度と読み取ることができ, 平均 2 乗変位も同じ時間にピークがあります. システムサイズを大きくすることにより, 協同的に原子が動く領域が広がるため, 原子の可動距離が大きくなり, そこに到達するまでの時間が延びたと考えられます. 下図のデータは, 1 万原子系以外は, 初期時刻の平均化が 900 回と少ないため, 今後計算を増やし精度の改善に努める予定である.

参 考 文 献

1) T. Muranaka, Y. Hiwatari, Phys. Rev. E **51**, R 2735 (1995).
2) T. Muranaka, Y. Hiwatari, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1982 (1998).

熱電変換物質クラスレートのガラス的性質とその物理的起源

中山　恒義*　兼下　英司**

Glass-Like Behaviors of Clathrate Compounds as Thermoelectric Materials and Their Physical Origin

Tsuneyoshi NAKAYAMA*　and　Eiji KANESHITA**

We present an overall theoretical interpretation on the glass-like behaviors observed in type-I clathrates known as efficient thermoelectric materials. A series of recent experiments on type-I clathrate compounds have revealed that the characteristics of thermal and spectroscopic properties severely depend on the states of guest ions in cages. It is notable that the properties almost identical to those of network glasses are only observed in clathrate compounds with off-centered guest ions in cages. We show that the glass-like properties follow naturally from the consideration that off-centered guest ions possess electric dipole moments. Our analysis demonstrates that interacting dipoles are a key to quantitatively explain the glass-like behaviors of type-I clathrate compounds, succeeding to recover the temperature dependence of specific heats $C(T)$ and thermal conductivities $\kappa(T)$ in addition to their magnitudes.

1. Introduction

The " phonon-glass electron-crystal " concept has been proposed over a decade ago [1] in order to explore thermoelectric materials with the high figure of merits Z [2], which has revived the interest on thermal transports in solids. The quantum-mechanical elucidation of thermal conduction in insulating crystals is away back in the work by Peierls [3], in which quantized phonons play a central role together with the translational invariance of the systems. While, the full understanding on phonon heat transports in disordered systems such as glasses is still lacking with many unsolved problems [4].

Certain classes of thermoelectric materials with low thermal conductivities like glasses have been searched, leading to the discovery of type-I clathrate compounds with the formula $II_8III_{16}IV_{30}$ [5], where the group III and IV elements constitute framework atoms of 14-hedron cages and the group II elements are guest ions in the cages.

2010 年 1 月 21 日受理

*(財) 豊田理化学研究所フェロー
**京都大学基礎物理学研究所

The subsequent works [6]-[9] have confirmed that the thermal conductivities κ(T) of these compounds are not only drastically suppressed, but also display characteristics identical to those of network glasses. Avila et al. [12] have achieved the lowest recorded κ(T) in β–$Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ among type-I clathrate compounds such as β–$Ba_8Ga_{16}X_{30}$ (X = Sn,Ge) or β–$X_8Ga_{16}Sn_{30}$ (X = Eu, Sr, Ba). Hereafter we abbreviate each such as β-BGX, β-XGG, orβ-BGS, *etc*.

These studies [10]-[15] have confirmed earlier measurements for various clathrates [7]-[9]. Thus, clathrate compounds are attracting much attention in connection with the search of efficient thermoelectric materials.

Diffraction experiments have revealed that guest ions take either an on-center or an off-center position depending on the size of the cages or, equivalently, on the ionic radii of the guest ions. The thermal properties almost identical to those of glasses are only observed in clathrate compounds with off-centered guest ions.

The intriguing findings [10]-[15] are that the specific heats and the thermal conductivities of type-I clathrate compounds with off-centered guest ions show properties almost identical to those of glasses in spite of the remark-

able difference in microscopic structures among these materials. Topological disorder is a key element for glasses [4], while the disorder in type-I clathrate compounds is much less relevant, as diffraction studies have provided the evidence that the microscopic structures of type-I clathrate compounds are rather well defined. It is a mystery why the observations for these clathrate compounds without topological disorder show the behaviors almost identical to those of glasses.

The experimental data so far have been analyzed on the basis of the theoretical model that the isolated off-centered guest ion governs the glass-like behaviors. This simple view misleads us to the idea that such a non-interacting guest-ion picture could explain the glass-like behaviors.

Such a non-interacting guest-ion picture, however, conflicts with the observation, yielding a specific heat *two orders* larger than the observed value at 1K. Here we provide a clear interpretation of the glass-like behaviors of the type-I clathrate compounds with off-centered guest ions. Our treatment is directly applicable to other types of clathrate compounds with off-centered guest ions [16, 17].

2. States of off-centered guest ions

The positional symmetry of the guest ions in clathrates is *broken* by increasing the size of the cages,and the guest ions take four off-center positions at r_0 from the center of a cage [7]-[10]. A typical distortion $r_0 = 0.43$ Å in β-BGS is obtained from diffraction experiments [10, 12]. This value is about 7.2% of the distance between the neighboring 14-hedrons ($a/2 = 5.84$ Å, where a is the lattice constant). Such an off-centered guest ion induces a large *electric dipole moment* due to the difference of the charges between the Ba^{2+} guest ion and the Ga^{-} ion constituting cages. The strength of the electric dipole moment becomes $p \approx 4.1$ Debyes in β-BGS from $r_0 = 0.43$ Å. Thus, the cages with off-centered guest ions intrinsically possess dipoles. It is crucial to properly deal with their characters in modeling the systems. The network configuration involving off-centered guest ions is schematically illustrated in Fig. 1.

Guest ions experience a *hindering* potential $V_h(\theta)$ with a four-fold inversion symmetry along the azimuthal direction [7]-[10]. The barrier height of the hindering potential V_h between nearby potential wells is estimated from the

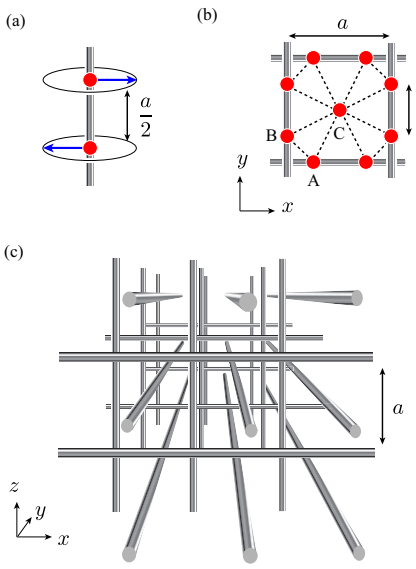


Fig. 1: Schematic illustration of the configuration of the guest ions in cages in β-BGS. The four-fold inversion axes are directed along x, y, z. (a) The deviation from the on-center position (filled circles) induces the electric dipoles (arrows). The filled circles represent the positions of off-centered guest ions, around which the electric dipoles are induced. The sites A, B, and C in (a) are seated on the chains parallel to x, y, and z, respectively: $A = (a/4, 0, a/4)$, $B = (0, a/4, 3a/4)$, $C = (a/2, a/2, a/2)$. The distance between the next-nearest neighbors (dashed lines) is $\sqrt{3/8}\,a$. Note that these three dipoles constitute an *equilateral triangle* and easily generate a frustrated situation. (c) The 3D configuration of the dipole chains are illustrated.

difference between the largest and the smallest strengths of short-range van der Walls forces to a guest ion from the framework atoms of a cage, which should be of the order of 10 K originating from charge fluctuations. Actually, first-principles calculations have shown V_h to be $\simeq 20$ K for Sr^{2+} guest ions in β-SGG [18]. By expressing the position of a guest ion in terms of two-dimensional spherical coordinates perpendicular to the four-fold inversion axis centered in a cage, the motion of an off-centered guest ion is mapped onto a rotational motion of dipoles having a moment of inertia $I = 25.4$ uÅ^2 in the case of $\beta-$BGS, where the kinetic energy is scaled by $E_K = \hbar^2/(2I) = E_K = 0.96$ K. Thus, we have the situation $E_K < V_h$.

The separation of neighboring wells is small, for example, $\pi r_0/2 = 0.67$ Å in β-BGS. This allows the guest ion

to tunnel to a nearby potential minimum at lower temperatures than the barrier height energy V_h, where the off-centered guest ion executes zero-point motion at one of the four wells with an energy $\hbar\omega_0$. We can take into account only two wells with a small energy difference $\epsilon = E_1 - E_2$ (the asymmetric energy of neighboring double wells), which mainly attribute to the disordered configuration of the Ga^- and Sn framework atoms of the cages.

In this case, the Hamiltonian is reduced to a 2×2 matrix with the off-diagonal element Δ (the tunneling term due to the overlap of the wavefunctions), and the energies are given by $E = \pm(1/2)\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$. The specific heat incorporating *all of* the off-centered guest ions in cages is given by

$$C_{tun} = 2k_B^2 T \int_0^\infty x^2 \,\mathrm{sech}^2(x) P(2xk_BT)dx, \qquad (1)$$

where x is the dimensionless variable defined by $E/(2k_BT)$, and $P(E)$ is the number density of states per volume; namely, $P(E)dE$ is the number of tunneling states per volume with energy between E and $E + dE$ as described in [21, 22].

3. Isolated dipole picture

The picture that tunneling between nearby sites in $V_h(\theta)$ is relevant to the glasslike properties leads to the erroneous idea that the *noninteracting*-dipole picture would work to explain the glasslike behaviors. Such a model does *not* reproduce both the observed temperature dependence and the magnitudes of the specific heats for type-I clathrate compounds with off-centered guest ions as will be demonstrated below. In fact, as will be discussed in the next section, the tunneling between the nearby potential minima in the configuration space generated by interacting dipoles is crucial for interpreting glasslike thermal properties below about 1 K .

To disconfirm the *noninteracting*-dipole picture, we calculate the specific heat under this picture. Provided that the dipole interaction between the guest-ions is irrelevant, the problem reduces to the state of only one cage. In this case, the zero-point energy of the guest ion trapped in one of the four local-potential minima of the hindering potential $V_h(\theta)$ is estimated to be $\hbar\omega_0 \approx 4.6$ K from the uncertainty principle, taking an actual size [18] of the potential to be $\simeq (0.3\ \text{Å})^3$ for β-BGS. The tunneling energy is given by $\Delta = \hbar\omega_0 \exp(-\sqrt{2IV_h}\delta\theta/\hbar)$ with $\delta\theta$ the angle between two nearby minima, and $\delta\theta$ takes a value $\approx \pi/2$.

If the asymmetry energy of neighboring wells ϵ is negligibly small compared with Δ, we can estimate for the *noninteracting*-dipole picture the most probable lower-bound energy as $\Delta_{min} = 0.03$ K by using values for β-BGS: $\hbar\omega_0 = 4.6$ K and $\delta\theta = \pi/2$. Note that, in the case of the *interacting*-dipole picture, Δ_{min} becomes much smaller due to the correlated tunneling motion. The lower and the upper bounds of the integral in Eq. (1) should be $\Delta_{min}/(2k_BT)$ and $E_{max}/(2k_BT)$, respectively, depending on the temperature T. Since the function $x^2\,\mathrm{sech}^2(x)$ in the integrand has the maximum at around unity, the contribution to the integral of the product of $x^2\,\mathrm{sech}^2(x)$ and $P(2xk_BT)$ becomes small at temperatures below $T \leq \Delta_{min}$. In addition, the *noninteracting*-dipole picture claims that *every* off-centered guest ion contributes to the specific heat. By taking the width $\bar{E}$ of the $P(E)$ from Δ_{min} to $E_{max} \approx 2V_h$ and by incorporating the number of guest ions in a unit cell 6, Eq. (1) yields $C \simeq 4100\ \mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ at 1 K, which is *two orders* larger than the observed value for β-BGS $C \simeq 30\ \mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ at 1 K [10]-[13]. Thus, the *noninteracting*-dipole picture severely conflicts with the observations.

4. Interacting dipole picture

Electric dipole moments of guest ions provide long-range interactions with dipoles in other cages. Let us consider at first two electric dipoles $\vec{p}_i$ and $\vec{p}_j$ separated by a distance $|\vec{R}_{ij}|$. The dipolar interaction gives the following form under the condition $r_0 \ll R_{ij}$:

$$\tilde{V}_{ij}(\vec{p}_i, \vec{p}_j) = \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j - 3(\vec{p}_i \cdot \hat{R}_{ij})(\vec{p}_j \cdot \hat{R}_{ij})}{4\pi\varepsilon_r |\vec{R}_{ij}|^3}, \qquad (2)$$

where ε_r is the dielectric constant of the clathrate, $\hat{R}_{ij} = \vec{R}_{ij}/|\vec{R}_{ij}|$. In the case of the β-BGS clathrate, off-centered guest ions are in 14-hedron cages, and its nearest-neighbor off-centered guest ions are located in the next two 14-hedron cages, which share the *same* four-fold inversion axis.The four-fold inversion axes are directed along the x, y, z axes due to the cubic symmetry of β-BGS as shown in Fig. 1.

The potential function for the coupled dipoles $\vec{p}_1$ and

$\vec{p}_2$ becomes $V_{12} = V_h(\theta_1) + V_h(\theta_2) + W_{12}(\theta_1, \theta_2)$ with $W_{12} = p^2 \cos(\theta_1 - \theta_2)/(4\pi\varepsilon_r R_{12}^3)$, where two global minima (maxima) in (θ_1, θ_2) configuration space appear at $|\theta_1 - \theta_2| = \pi$ (2π) since the first term in Eq. (2) is the dominant term for a nearest-neighbor pair. This configuration acts as a new hindering potential in addition to the four-fold inversion symmetric potential V_h. This argument can be straightforwardly extended to the case of multiple pairs providing many potential minima in the configuration space $\mathcal{P} = (\theta_1, \theta_2, \theta_3, \cdots)$ [16, 17], where the potential function is $V_{123\cdots} = \sum V_h(\theta_i) + \sum \tilde{V}_{ij}$.

The energy scale of the dipolar interactions between nearest neighbors is given by its maximum value:

$$J_1 = \frac{p^2}{4\pi\varepsilon_r R_1^3} \tag{3}$$

where R_1 is the distance between the nearest neighbors. We also represent the energy scale of the next-nearest neighbor coupling as $J_2 \simeq J_1/2$. Here, we defined J_2 as the maximum value of the coupling energy averaged over the *eight* next-nearest neighbors. The contribution to J_2 from the first term in Eq. (2) is smaller than that of the second one, and mostly works as a counterforce. Note that the motion of the dipoles is restricted in the plane *perpendicular* to the nearest-neighbor chain.

We first estimate J_2 given by $J_2 = 3J_1(R_1/R_2)^3\langle\zeta\rangle_{max}$ without the first term of Eq. (2), where R_2 $(= \sqrt{3/8}\,a)$ is the distance between the next-nearest neighbors, and $\langle\zeta\rangle_{max}$ the maximum average of $\zeta = \cos(\theta_1)\cos(\theta_2)$ over the angles. Setting θ_2 as a function of θ_1 which yields the largest ζ for each θ_1, we average ζ over θ_1. Since θ_1 takes a value between θ_{min} and $(\pi - \theta_{min})$, where $\theta_{min} = \tan^{-1}(1/\sqrt{5})$ in β-BGS, it follows $\langle\zeta\rangle_{max} \simeq 0.5$ and $J_2 \simeq 0.8J_1$. The average of the first term over eight neighbors becomes $\simeq -0.3J_1$ in the case that four next-nearest dipoles are anti-parallel and the others are perpendicular to the central dipole. Since the contribution to J_2 from the first term is not far from this, we can take $J_2 \simeq 0.5J_1$.

The actual distance between the nearest-neighbor guest ions in β-BGS is $R_1 = a/2 = 5.84$ Å, then the characteristic energy scale for nearest-neighbor coupling is estimated as $J_1 \simeq 6\varepsilon_r/\varepsilon_0$ K. Taking into account the dielectric constant for semiconductors in the range $5 \leq \varepsilon_r/\varepsilon_0 \leq 20$, it turns out that the guest ions experience strong interactions. They are no longer regarded as independent dipoles. Combining four-fold inversion symmetry of dipoles with the *frustrated* situation due to the equilateral triangle , many local minima are created in a hierarchical potential map in a configuration space $\mathcal{P}$, where tunneling should involve simultaneous local structural rearrangements of an appropriate number of guest ions(See Fig. 2). The number

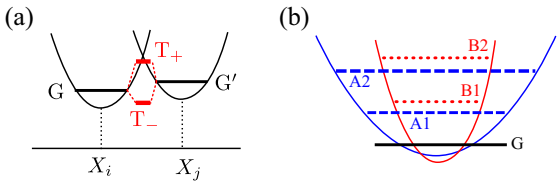


Fig. 2: Scheme of states in configuration space. (a) The states for different dipole-configurations X_i and X_j are expressed by G $(= |X_i, \{0\}\rangle)$ and G' $(= |X_j, \{0\}\rangle)$. The hybridization of these states creates two-level tunneling states $\mathrm{T}_\pm$ $(= |(X_i, X_j), \pm\rangle)$. (b) The excited states $|X_i, \{n_\lambda\}\rangle$ (labeled as A1, B1, etc.) at a certain configuration X_i is illustrated. Each state corresponds to a local oscillation of the dipole cluster. The transitions between the ground and an excited state associate with the scattering of acoustic phonons. The transition between the excited states A1 and B1 also scatter the acoustic phonon, and this transition itself corresponds to a hopping of the local mode in the real space.

density of states $P(E)$ should be symmetric about $E = 0$ since $E_1 > E_2$ or $E_1 < E_2$ is equally likely, implying $P(E)$ is an even function of E. It is reasonable, at the first glance, to take $P(E)$ as a normal distribution at the center of the distribution. We employ the form of $P(E)$ as

$$P(E) = \frac{2n\,V}{\bar{E}\sqrt{\pi}} \exp\left[-(E/\bar{E})^2\right], \tag{4}$$

where $V = N_A a^3$ (N_A: Avogadro number), and n is the number of relevant tunneling states per volume, which we set to $n = 6\eta/a^3$ by incorporating the number of off-centered guest ions, 6, in a unit cell a^3. The numerical factor η expresses how many of the off-centered guest ions are relevant to the specific heat in effect: Note that $1/\eta$ is the averaged number of off-centered guest ions involved in a rearrangement of the configuration.

5. Specific heats at low temeratures

By taking the upper bound ($\simeq 2\bar{E}$) from Eq. (4) as the maximum coupling strength from neighbor dipoles $2\bar{E} \simeq z_1 J_1 + z_2 J_2 \simeq 6J_1$ with configuration numbers $z_1 = 2$ and $z_2 = 8$ ($J_3 \ll J_1, J_2$), and noting $n/J_1 = 3\pi\varepsilon_r\eta/p^2$ from $R_1 = a/2$, Eq. (1) combined with Eq. (4) yields the simple form

$$\frac{C_{tun}}{V} = \frac{\pi^{5/2}\varepsilon_r\eta}{3p^2}k_B^2 T, \tag{5}$$

for $k_B T > \Delta_{min}$. Equation (5) predicts larger specific heats for smaller dipole moments p. Suekuni *et al.* [13] have observed low-temperature specific heats for n- and p-type β-BGS with different length dipoles of $r_0 = 0.434$ and 0.439 Å, respectively. The observed specific heats below 1 K of the n-type β-BGS show a few percent larger than those of the p-type. This accords with the prediction of Eq. (5).

The comparison of Eq. (5) with the observed magnitude of a specific heat $C \simeq 30T\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ for β-BGS below 1 K [12, 13] provides important information for tunneling states through the value of η. Taking $\varepsilon_r \simeq 10\varepsilon_0$, η is estimated to be $\simeq 0.06$ from $C \simeq 50(\varepsilon_r/\varepsilon_0)\eta T$ $\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-1}}$. This indicates that not all but only 6% of the off-centered guest ions contribute to the specific heats *on average*. This implies that the averaged number of dipoles simultaneously rearranged is $1/\eta \simeq 20$, which indicates that Δ_{min} is negligible in the temperature range we consider here.

We remark here that the glass transition temperature T_g should be close to $4\bar{E}$ (~ 700 K) from the effective width of the distribution function Eq. (4). This temperature is much lower than the one where the dipole moments disappear in β-EGG (> 1000 K) [14, 15]. We suggest an experimental study to confirm the existence of glass transition in this temperature range.

6. Thermal conductivities at low temperatures

The kinetic formula of thermal conductivities is given by

$$\kappa(T) = \frac{1}{3}\sum_{\epsilon}\int_0^{\infty} C_{ph,\epsilon}(\omega)v_\epsilon^2\tau_\epsilon \mathrm{d}\omega, \tag{6}$$

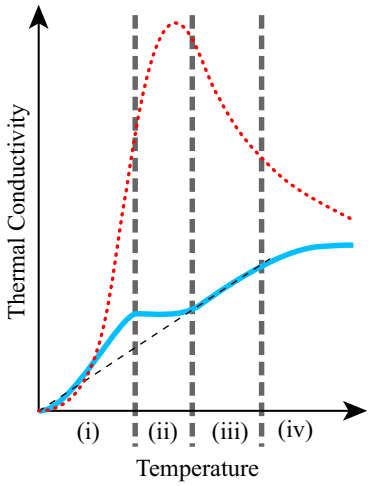


Fig. 3: Characteristics of thermal conductivities $\kappa(T)$ of type-I clathrates. The solid line shows the glass-like temperature dependence of $\kappa(T)$ for symmetry-broken clathrate with off-centered guest ions. The dotted line gives the crystalline-like behaviors of type-I clathrate without off-centered guest ions. In the low temperature region $T \sim< 1$K(i), the former behaves as T^2, the latter does as T^3. The plateau temperature region appears in the former case at $\sim$ 10K. The thin dashed line depicts the T-linear behavior in the temperature region (iii), which approaches to zero as $T \to 0$.

where $C_{ph,\epsilon}$, v_ϵ, and $\tau_\epsilon$are the specific heat, group velocity, and life-time of acoustic phonons of the mode ϵ, respectively. Note that the Matthiessen's rule for the life-time $1/\tau_\epsilon = \sum_i 1/\tau_i$ should hold.

For pure crystals with translational symmetry, we have the situation $v_\epsilon\tau_\epsilon(T,\omega) > L$ at low temperatures, where L is the size of crystals. This leads to $\kappa(T) \propto T^3$ at low temperatures as observed in crystals. With increasing the temperature, the wave vectors of thermally excited phonons approaches to the size of Brillouin zone and the so-called Umklapp process [3] results in the decrease of thermal conductivities at $T \sim$10 K (See the dotted line in Fig. 3). Thus, the key aspect of thermal conductivities for the systems with translational symmetry is completely understood, while the glasslike behaviors for symmetry broken systems are not, as in the case of glasses [19]. The difference for phonon transport in glasses and symmetry-broken clathrates is the effect of the mass-density fluctuation in the scale of the wavelength of excited phonons.

Though topological disorder is relevant in glasses, it is irrelevant in crystalline clathrate compounds. Hence, the scattering rate of phonons $1/\tau(T,\omega)$ due to the Rayleigh scattering proportional to ω^4 does not behave as the dominant phonon-scattering mechanism for symmetry-broken clathrtes.

In the low temperature regime $T < 1$ K, the dominant scattering arises from the interaction between tunneling states and thermally excited acoustic phonons, which yields the scattering rate of phonon interacting with tunneling states [20] in the interacting-dipole picture [16, 17] as

$$\frac{1}{\tau_{tun}(\omega)} = \frac{2\pi^{3/2}\varepsilon_r g^2 \omega}{\rho v_\epsilon^2}\left(\frac{\eta}{p^2}\right)\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right), \qquad (7)$$

where g is the deformation coupling constant, and ρ the mass density ($\rho = 6.01\times10^3$ kg m^{-3} for β-BGS). The average value of v_ϵ is $v_s = 2.3\times10^3$ m s^{-1} for β-BGS from the actual values of velocities, $v_{C_{11}} = 3369$ m s^{-1}, $v_{C_{11}-C_{12}} = 1969$ m s^{-1}, and $v_{C_{44}} = 1844$ m s^{-1} for β-BGS.

By combining the above scattering rate with Eq. (6), $\kappa(T)$ of the type-I clathrates yields

$$\kappa(T) = \frac{\rho k_B^3 v_s}{4\pi^{3/2}\hbar^2 g^2 \varepsilon_r(\eta/p^2)}T^2, \qquad (8)$$

which shows T^2 dependence of κ. From Eq. (5), the more convenient form with C_{tun} is obtained as

$$\kappa(T) = \left(\frac{\pi N_A k_B^3}{12\hbar^2}\right)\left(\frac{\rho a^3 v_s}{C_{tun}/T}\right)\left(\frac{T}{g/k_B}\right)^2 \qquad (9)$$

$$= 28000\left(\frac{T}{g/k_B}\right)^2 [\mathrm{W/K\,m}], \qquad (10)$$

where N_A is the Avogadro number and a is the lattice constant. From the experimental data of κ ($\sim 0.02T^2$ W K^{-1} m^{-1}) and C ($\sim 30T$ mJ mol^{-1} K^{-1}) for β-BGS [13], the deformation coupling g is estimated as $g \sim 0.1$ eV ($g/k_B \sim 1200$ K). This is reasonable value because the deformation coupling constants g in glasses are in the range of 0.1-1.0 eV [21, 22].

We consider the effect of the strength of electric dipole moment p to $\kappa(T)$. Since the formulation of the specific heat and the thermal conductivity in the interacting-dipole picture is based on the tunneling states caused by the dipolar interaction, the effect of the tunneling states should disappear when the interaction becomes small. Therefore, it is natural that we take $\eta/p^2 \to 0$ when $p \to 0$ so that $C_{tun}/T\,[\propto P(0)] \to 0$ in Eq. (9). Note that, however, even when $\eta/p^2 \to 0$ as in the case of symmetric clathrates, κ does not goes to infinity due to the Matthiessen's rule, where the scattering rate of acoustic phonons is given by $\tau^{-1} = \tau_{tun}^{-1} + \tau_{bou}^{-1}$, where $\tau_{bou}^{-1} = \mathrm{const.}$ is the boundary scattering of the system. This yields a constant τ, leading the same T^3-dependence of κ at low temperatures as observed for symmetric clathrates. Thus, we see, as η/p^2 decreases, $\kappa(T)$ becomes more crystallinelike;the temperature dependence gradually changes from T^2 to T^3 when p is small.

7. Summary

We have provided an overall interpretation on the glasslike behaviors by illustrating the type-I β-BGS in terms of the interacting-dipole picture. The results of our investigation highlight the role of the off-centered guest ions in β-BGS, providing a clear picture of why this compound shows glass-like behaviors. The off-centered guest ions constitute tunneling states in a configuration space of interacting dipoles with hierarchical structure, where tunneling occurs as a rearrangement of the dipole configuration. The rearrangement is induced in units of 5∼20 dipoles.

To summarize, our theoretical analysis has demonstrated that interacting dipoles are a key to quantitatively explain the glass-like behaviors of type-I clathrate compounds. Although these results are obtained on β-BGS, the investigations are directly applicable to other types of clathrate compounds with off-centered guest ions.

Acknowledgements

The authors thank Professor T. Takabatake of Hiroshima University for useful information and helpful discussions. This work was supported in part by the Grand-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

References

[1] G. A. Slack, *CRC handbook of Themoelcectrics* (CRC, Boca Raton, FL, 1995).

[2] The dimensionless parameter ZT is often used to evaluate the thermoelectric efficiency at the temper-

ature T. Here $Z = S^2/\rho(\kappa_p + \kappa_e)$ with ρ the electrical resistivity, κ_e ((κ_p)) the electric (phonon) thermal conductivity, and S the thermopower or Seebeck coefficient, respectively. The low κ_p is crucial to increase the efficiency of thermoelectric conversion since κ_e is combined with ρ.

[3] R. E. Peierls, Ann. Phys. Lpz.,**3**, 1055(1929).

[4] For example, see a review, T. Nakayama, Rep. Prog. Phys., **65** (2002) 1195.

[5] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 178.

[6] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, and G. A. Slack, Phys. Rev. Lett., **82** (1999) 779.

[7] G. S. Nolas, T. J. R. Weakley, J. L. Cohn, and R. Sharma, Phys. Rev. B, **61** (2000) 3845; G. S. Nolas and C. A. Kendziora, Phys. Rev. B, **62** (2000) 7157.

[8] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson, and D. Mandrus, Phys. Rev. B, **63** (2001) 245113.

[9] A. Bentien, M. Christensen, J. D. Bryan, A. Sanchez, S. Paschen, F. Steglich, G. D. Stucky, and B. B. Iversen, Phys. Rev. B **69** (2004) 045107; A. Bentien, E. Nishimori, S. Paschen *et al.*, Phys. Rev. B, **71**(2005) 165206 .

[10] M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, and T. Takabatake, Phys. Rev. B, **74** (2006) 125109; M. A. Avila, K. Suekuni, I. Ishii, T. Suzuki, T. Takabatake, Phys. Rev. B, **74** (2006) 174303.

[11] K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, and T. Takabatake, Phys. Rev. B, **75** (2007) 195210; K. Suekuni, S. Yamamoto, M. A. Avila, and T. Takabatake, J. Phys. Soc. Jpn., **77**, Supple. A (2008) 61.

[12] M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, and T. Takabatake, Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 041901.

[13] K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Nakagawa, T. Takabatake, Phys. Rev. B, **77** (2008) 235119;

[14] Takasu Y., Hasegawa T., Ogita N., Udagawa M., Avila M. A., Suekuni K., Ishii I., Suzuki T., Takabatake T., Phys. Rev. B, **74** (2006) 174303.

[15] Takasu Y., Hasegawa T., Ogita N., Udagawa M., Avila M. A., Suekuni K., Takabatake T., Phys. Rev. Lett., **100** (2008) 165503.

[16] T. Nakayama and E. Kaneshita, Erophys. Lett. **84** (2008)6601-pp.1-5.

[17] E. Kaneshita and T. Nakayama, Europhys. Lett, **86** (2009) 56004-pp.1-6.

[18] G. K. H. Madsen and G. Santi, Phys. Rev. B, **72**, 220301(R)(2005).

[19] R. C. Zeller and R.O. Pohl, Phys. Rev. B, **4** (1971) 2029.

[20] W. A. Phillips, Rep. Prog. Phys. **50** (1987) 1657.

[21] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, Phil. Mag. **25** (1972) 1.

[22] W. A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7** (1972) 351.

化学反応における対称性の破れの理論 (2)

—化学発光における電子移動機構の理論的解明—

山口 兆* 鷹野 優**
磯部 寛*** 山中秀介**

Breaking of Orbital, Spin and Charge Symmetries in Chemical Reactions (2)

—Theoretical Illumination of Charge-Transfer Induced Chemi-luminescence Reactions—

Kizashi YAMAGUCHI*, Yu TAKANO**, Hiroshi ISOBE***
and Syusuke YAMANAKA**

Electronic structures and relative stabilities of homopolar diradicals (DR) and charge-transfer (CT) DR with significant one-electron transfer (ET) character generated in chemi-luminescence reactions were investigated with both ab initio molecular orbital (MO) and hybrid density functional theory (HDFT) calculations. The closed-shell MO suffered the triplet instability via the small CT excitation energy from HOMO of donor to LUMO of acceptor. Then it was reorganized spin-polarized (SP) type broken-symmetry (BS) orbitals responsible for CT DR state. The calculated results supported previously presented inter- and intra-molecular CT models for elucidation of possible mechanisms of decomposition reactions of dioxetane and dioxetanone derivatives. The ab initio results indicated that endothermic O-O homolysis mechanism was concluded for dioxetanones without the deprotonation of phenol substituent. While the charge-transfer induced transition structures (CTTS) with small activation barrier were obtained for the species with phenoxy anion group generated with deprotonation. The calculated results at the UB3LYP/6-31+G(d) level are qualitatively consistent with various experimental results available in chemi-luminescence reactions. Implications of the computational results are discussed in relation to bio-luminescence reactions.

1. 序 論

本シリーズでは電子状態や化学結合の解明に電子間反撥相互作用が無視出来ない程強い多電子系を強相関電子系と総称し, その (1) では強相関電子系の反応機構を理論的に解析する簡便かつ有効な方法論を紹介した. 特に昨年度の豊田研究報告集では, 化学反応における, 軌道, スピン, 電荷の自由度の保存および非保存の視点からその電子的機構を解明していく道筋と理論的方法の概略を説明し, その適用例として一重項酸素分子のエチレンへの付加反応を選択し, 本理論の有効性と適用性を実証した. まず, 分子軌道の対称性の保存と対称性の破れ (ビラジカル性) の両基準を採用すると, 化学反応機構は対称許容非ラジカル (allowed-nonradical; AN), 対称許容ビラジカル (allowed-radical; AR), 対称禁制非ラジカル (forbidden-nonradical; FN), 対称禁制ビラジカル (forbideen-radical; FR) に分類されることを示した[1)~3)]. 従って本理論はウッドワードホフマン則の電子相関の強い系への自然な拡張になっていると言えよう[4)]. さらに, ハイブリッド型密度汎関数法 (hybrid density functional method; HDFT) などの 平均場近似モデルを採用した場合には電子相関の強い場合にスピン対称性の破れ (broken-symmetry (BS)) た Different-Orbital-for-Different-Spin (DODS) 型分子軌道が出現し, 一重項状態でもスピン密度が得られるので, 上記分類は電荷およびスピン密度分布と 1 対 1 の対応が可能であることを

2010 年 2 月 8 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
(大阪大学ナノサイエンス教育研究センター)
** 大阪大学蛋白質研究所
*** 大阪大学理学研究科

示した. 化学の表現法との関連ではスピン密度の存在するサイトに・を打ち, その符号が正の場合上向きスピン矢印を負の場合には下向きスピン矢印を書き加えることに対応している.

一方, BS 法をさらに近似を高めた共鳴 (resonating) BS (RBS) 法や多配置参照 (multi-reference; MR) 配置間相互作用 (configuration interaction; CI) 法や連結クラスター 展開 (coupled-cluster; CC) 法ではスピン密度は自然軌道 (natural orbital; NO) を基底に採用した不対電子密度 (電子相関指数) にスピンの矢印はスピン相関関数の符号に置き換えられることも示した[5]. このため, BS 解の自然軌道 (natural orbital; NO) 解析を実行し平均場近似レベルで取り込まれる静的電子相関 (nondynamical correlation) 効果を特定し, MR 法における反応軌道分割に連結した. 本研究では活性軌道 (complete active space; CAS) は軌道の不安定性の原因となる部分に限定し, 動的電子相関部分は CC 法 (MRCC) で取り込む立場を採用し, 出来る限り化学的表現法との対応が明確になるようにした. このように, BS 計算により強相関電子系の化学反応の定性的描象を得た後, MRCI, MRCC などの定量的解析に至る理論的道筋を開発した[5].

最近では, 対称許容反応の典型例であると見なされて来た Diels-Alder 環化付加反応や Cope 転移反応においても, 立体特異的協奏反応経路 (AN) のみならず非立体特異的ビラジカル反応経路 (AR) も見いだされて来ている. これらの結果は上記分類の妥当性と有効性 (この例では AN と AR の識別) を示すものである. 実際, 静的および動的電子相関効果をバランス良く取り入れている MRCC 型の計算では両反応経路のエネルギー差はそれほど大きくなく実測の結果とよく対応している. さらに, 置換基の導入位置を選択することにより実験的に両反応経路を制御することも可能になっており理論計算の予測と合致する結果も集積しつつある. これらの反応では反応出発物も生成物も基底一重項分子 (反磁性) でありスピン状態の変換の自由度を考慮する必要性は低い. 周知のように, 酸素分子は基底状態が三重項 (常磁性) であるが, 酸化反応生成物は一重項分子 (反磁性) あるいは化学発光を伴う場合は励起一重項からの発光 (蛍光) であるのでジオキセタン骨格生成反応の遷移状態近傍で三重項から一重項へのスピン反転が重要となる. 一方, 生成したジオキセタン骨格の分解を伴う化学発光では同骨格のホモリシス, すなわちビラジカル (FR に対応する) 機構と電子移動型ビラジカル (AR に対応する) 機構の識別が化学発光効率との関連で重要となっている. 本報告のその (2) では化学発光を例にとり電子移動型ビラジカル反応機構の BS 分子軌道理論について考察する.

2. 化学発光の量子化学理論

2.1. 化学結合の不安定性と酸素—酸素結合のラジカル乖離反応

まず始めに本研究の背景にある考え方を明確にするために我々の化学発光の理論的研究を歴史的に振り返って見たい. その (1) で述べた化学反応機構の解析法を 1973 年の段階でまず最初に適用したのは一重項酸素のエチレンへの付加反応機構の解析と生成したジオキセタンのホモリシス反応の解析であった[2]. 当時は半経験的手法である CNDO/2 法の時代であったので, まずポテンシャル曲線の形を定量的に再現するのは無理な話であった. 例えば菊池によれば Diels-Alder 環化付加反応の活性化エネルギーを CNDO/2 法で求めると交換反発項が過小評価されるため殆ど零であり使い物にならない状況であった. 然し乍ら CNDO/2 法のレベルにおいても HOMO や LUMO の定性的形状や HOMO—LUMO ギャップエネルギー (ΔE_{orb}) の定性的計算は可能であった. 化学結合の不安定性を定性的に議論するためには不安定行列式を解く必要があったが, 幸いその最適固有値 (λ) は近似的に HOMO—LUMO ギャップエネルギーからクーロン反発エネルギー (G) を引いたもので与えられるので CNDO/2 法の適用が可能であった[1)2)]. λ 値の正あるいは負により閉殻

$$\lambda = \Delta E_{orb} - G \qquad (1)$$

軌道の不安定性が判定可能となる (現在では G 09 プログラムでの stability subroutine に対応する).

1970 年代にはまず化学反応機構を検討するため symmetry-stability 解析を実行した. λ 値が負になる場合は閉殻軌道が不安定性を示し, BS 型の開殻分子軌道 (DODS) に変形される. BS 軌道を実際に求めるには不安定性の原因となる HOMO—LUMO の混合が必要になる[6].

$$\Psi^{\pm}_{HOMO} = \cos\theta\phi_{HOMO} \pm \sin\theta\phi^{*}_{LUMO} \qquad (2a)$$

$$\Psi^{\pm}_{LUMO} = -\sin\theta\phi_{HOMO} \pm \cos\theta\phi^{*}_{LUMO} \qquad (2b)$$

ここでは HOMO—LUMO の混合パラメータである (現在では G09 プログラムでの mix subroutine に対応する). 実際に酸素分子が C=C 二重結合に付加して生成するジオキセタン (その (1) 参照) の酸素—酸素結合の乖離反応では λ 値が負となり, (2) 式に示したスピン分極型 (spin polarization; SP) BS 分子軌道が得られビラジカル電子構造を示した[6]. その後 1970 年代の後半になると日本でも G70 ソフトウエアが使用可能になったので, HOMO—LUMO の混合試行軌道を自作し入力することにより ab initio レベルで BS 解を求めることが出来るようになった[7)~13)]. そこで酸素化反応やジオキセタン (その (1) 参照) の乖離反応に ab initio BS 法を適用し数多

くの計算結果が得られたが 1985 年に出版されたフライマーの本でその纏めを行った[13].

2.2. 電荷移動理論の化学発光系への適用

1985 年の総説ではジオキセタン骨格の電荷移動型分解過程を含む化学発光 (charge-transfer (CT) induced luminescence; CTIL) の理論についても触れた[13]. 周知のように 1960 年代から電子移動反応に媒介される化学発光現象はマリケンや長倉の電荷移動理論により解析されて来た[14)~20)]. 1972 年に提出した筆者の博士論文では電荷移動励起エネルギーが極端に小さくなる系では基底配置に電子移動配置が強く混合した状態を零次波動関数にとる必要を強調し, 熱反応においても CT 配置からの一次変化を考える理論を

$$\Phi_0(\mathrm{DA}) = C_0\Psi(\mathrm{DA}) + C_{\mathrm{CT(ET)}}\Psi(\mathrm{D^+A^-}) \quad (3)$$

構築した[21]. この状況では CT 配置からの逆電子移動により電子供与体あるいは電子受容体の局在励起配置 (Local excitation; LE) の混合が可能になる. 其の結果, 励起状態で特徴的な HOMO—HOMO, LUMO—LUMO 軌道相互作用が可能になり, 軌道相互作用則[22] の変更が必要となることを示した[21].

$$\Phi_1(\mathrm{DA}) = C_0\{\Psi(\mathrm{DA}) + C_{\mathrm{BCT}}\Psi(\mathrm{D^-A^+})\} + C_{\mathrm{CT}}\{\Psi(\mathrm{D^+A^-}) + C_{\mathrm{LED}}\Psi(\mathrm{D^*A}) + C_{\mathrm{LEA}}\Psi(\mathrm{DA^*}) + C_{\mathrm{DCT}}\Psi(\mathrm{D^{++}A^{--}})\} \quad (4)$$

例えば, 図 1 に示したように電子供与能の高いオレフィン類と一重項酸素分子の反応では CT 励起を媒介にした HOMO—HOMO, LUMO—LUMO 軌道相互作用のため, 電子供与体内での電荷分極型 (Charge polarization; CP) HOMO—LUMO 混合が可能となり双極イオン中間体 (Zwitterion; ZW) を経る (2+2) 型の反応が可能であることを指摘した. この理論的予想は 1970 年代後半に実行した ab initio 計算により再確認された[7)~13)]

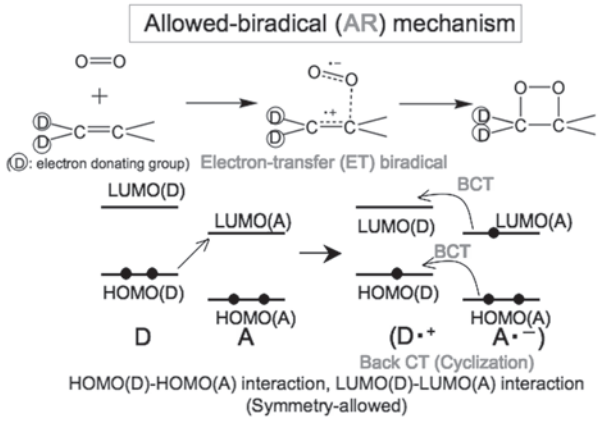


図 1. 電子供与体と一重項酸素分子間の電子移動 (CT) 機構による (2+2) 型付加反応. CT 配置を媒介にして HOMO—HOMO, LUMO—LUMO 相互作用が可能になる[21].

さらに図 2 に示したように CT 配置のエネルギーが低くなり中性基底配置とのクロッシングがおこり CT 配置が基底配置になる状況では電子移動ビラジカル機構が可能になることを示した[13]. すでに我々は 1985 年の総説において電荷移動理論をこのタイプの電子移動型化学発光に適用した. CT 理論との関連で重要なのは, 発光色素を構成するフェノール (PhH), インドール (InH), ルシフェリン (LuH) とそのモノアニオン (Ph^-, In^-, Lu^-) からオキセタンおよびジオキセタノン骨格にある O-O 反結合軌道 (LUMO に相当する) への電荷移動エネルギー (charge transfer; CT) の理論計算である. すでに種々の

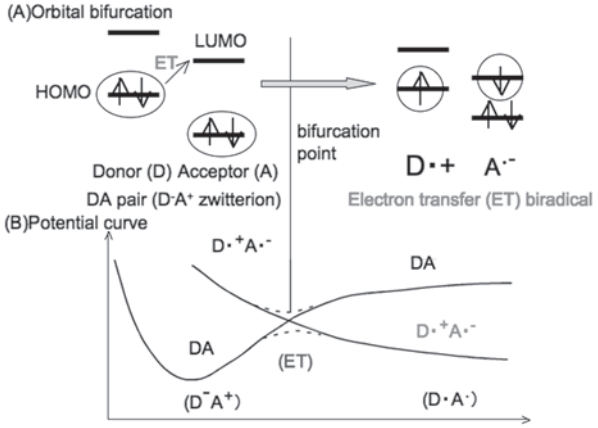


図 2. 閉殻分子軌道の電子移動 (CT) 型不安定性による CT ビラジカル状態の生成機構.

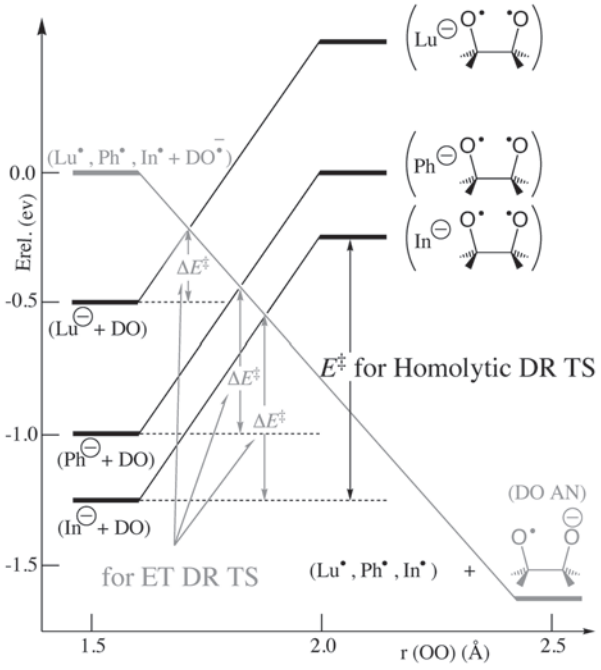


図 3. フェノール (Ph), インドール (In) およびルシフェリン (Lu) モノアニオンとジオキセタン骨格間での電子移動 (CT) 機構を媒介とする酸素—酸素結合の解裂反応のポテンシャル局面と活性化エネルギー.

方法を用いて該当するCTエネルギーが計算されている. その結果, CTエネルギーが大きい中性分子状態では同骨格のO-O結合のホモリシスが優先し, 対称禁制ビラジカル (FR) 機構で反応が進行するが, この場合には発光効率が著しく減少することがわかっている. 一方, 脱プロトン化によりモノアニオンが生成すると, CTエネルギーが小さくなりO-O結合が少し伸びるだけで, CT励起状態の方が中性状態より安定になり熱的にCTビラジカル状態が生成することが結論されている. 図3に当時報告したエネルギーダイアグラムを示した[13)26)]. 図3よりルシフェリンアニオンのCT型遷移状態の活性化エネルギーが低いことが予想される. これらの定性的結論は最近実行したハイブリッド型DFT計算[29)~31)]ともよく整合している.

2. 3. 電荷移動理論とBS理論との相互関係

2. 1. 節で述べたように閉殻分子軌道はHOMO-LUMO間のエネルギーギャップ (ΔE_{orb}) が小さくなると, すなわちヒュッケル法でいえば共鳴積分 (β) が小さくなると (2中心2電子系では$\Delta E_{orb}=2\beta$, 電子間相互作用の効果 (電子間反発効果U) が相対的に重要となるため, 不安定指数 $x=-\beta/U<1/2$ の領域ではその効果を避けるように, (2) 式で示したDODS型の開殻分子軌道 (Molecular orbital; MO) に変形する[1)2)]. 電子移動型 (Charge transfer; CT) 反応の場合には電子供与体 (electron donor; D) のHOMOから電子受容体 (Electron acceptor; A) のLUMO間のエネルギーギャップ (ΔE_{orb}(CT)) が小さくなり不安定性の原因となるので, D-A間のCT励起を取り込むように軌道変形が起こる. 従って, DODS型MOは以下の式により与えられる[23)].

$$\Psi^{+} = \cos\theta_1\phi_D(\mathrm{HOMO}) + \sin\theta_1\phi_A(\mathrm{LUMO}) \quad (5a)$$

$$\Psi^{-} = \cos\theta_2\phi_A(\mathrm{LUMO}) + \sin\theta_2\phi_D(\mathrm{HOMO}) \quad (5b)$$

ここで, θ_1 および θ_2 は軌道混合パラメータでありSCF計算により決定される. 一般にDのHOMOとAのLUMOは軌道対称性が同じであるので両者の混合で得られるDODS型MOの軌道対称性も保持される. しかし, 上向きスピンあるいは下向きスピン軌道はそれぞれDあるいはAに局在する傾向にあるのでビラジカル性は無視できない. したがって, 電子移動型反応は上記分類では対称許容ビラジカル (AR) 機構に相当する.

電子移動型ビラジカルに対応するBS分子軌道解とマリケンのCT理論との関係を明らかにするために (5) 式を分子間CI型波動関数に展開した.

$$\Phi_{CT} = AP|\Psi^{+}\Psi^{-}| = C_0\Phi_0 + C_1\Phi_{ET} \quad (6a)$$

$$C_0 = N\cos\theta_1\sin\theta_2,\ C_1 = N\cos(\theta_1+\theta_2)/\sqrt{2},\quad N = nolmalizingfactor \quad (6b)$$

ここで, APはスピン三重項成分を除く操作を意味する. 其の結果, 一重項波動関数はマリケンのCT理論 (式 (3) と良く対応することがわかる. また, 一電子移動配置 (Electron transfer; ET) の割合と軌道混合軌道混合パラメータの関係は (6b) 式で与えられる. 実際には混合係数の値は使用した近似法により微妙に変化するので注意を要する. 例えば, ハイブリッド型密度汎関数法 (hybrid density functional method; HDFT) など動的および静的電子相関をバランス良く含んだ近似のもとでは電子移動型ビラジカルおける配置混合の割合が妥当なものとなり, 種々の実験値をよく再現する場合が多い. しかし, CT系に対するHDFTの限界も明らかになりつつあり, 長距離クーロン相互作用補正を考慮したCAM (Coulomb-attenuating method) 型DFT法も使用されつつある[31)]. 本シリーズでは遷移状態構造の決定などを両計算手法により行いその妥当性を比較検討した. 一方, (6) 式より明らかなように構造およびエネルギーの定量的議論にはMRCC型計算が望ましいのであるが, 化学発光系のように大きい実在系には現在のところ我々が使用可能な計算機システムでは適用が困難であった. この点は今後の問題である.

2. 4. 化学発光効率のメタおよびパラ選択則に関する電子移動理論

フェノキシドグループを有するジオキセタン誘導体の化学発光効率に関する実験結果によればメタ置換体の発光効率が高いがパラ置換体では小さくなることが知られている. この差異はジオキセタンの分解反応が協奏機構で進行することを仮定すれば説明可能であるという提案がマッカプラによりなされている. 一方, 我々は (4) 式のCT型波動関数を電子移動配置が主要配置になるとの仮定のもとに簡略化すると次式が得られることに着目した[24)~26)].

$$\Phi_1(\mathrm{DA}) = C_G\Psi(\mathrm{DA})_G + C_{ET}\Psi(\mathrm{D^+A^-}) + C_{LED}\Psi(\mathrm{D^*A}) \quad (7)$$

この近似のもとで発光効率を考察すれば一電子移動配置 (Electron transfer; ET) からの逆電子移動により励起状態 (LED) が容易に生成するか, あるいは基底配置 (G) に緩和してしまうか, の判定が重要となる. そのためには, ET配置とLED配置, ET配置とG配置との相互作用項の見積もりが必要となる.

$$W_1(\mathrm{D^*}) = <\Psi(\mathrm{D^+A^-})|H|\Psi(\mathrm{D^*A})> = \mathrm{Const}\times S(\pi^*(C=O)/\mathrm{LUMO(D)}) \quad (8a)$$

$$W_2(\mathrm{D^*}) = <\Psi(\mathrm{D^+A^-})|H|\Psi(\mathrm{DA})> = \mathrm{Const}\times S(\pi^*(C=O)/\mathrm{HOMO(D)}) \quad (8b)$$

ここでSは分子軌道の重なり積分を意味し, $\pi^*(C=O)$ はジオキセタンの分解で生成したカルボニル基のパイ型反結合軌道である. 重なり積分の大きさを見積もるため

に, 式 (8) の軌道相互作用を考慮すると図 4 が得られる. 図 4 より, メタ置換体では π^*(C ＝ O) －LUMO 重なりが大きくなり, パラ置換体では π^*(C ＝ O) －HOMO 重なりが大きくなることが理解される. 従って, メタ置換体では逆電子移動により励起状態の生成が卓越するので発光効率が高くなるが, パラ置換体では基底状態への緩和が優先するので発光効率が低くなることがわかる. これらの理論的予想は実験結果と定性的に一致していることが結論される[26]. 式 (7) より予想されるように, より定量的な量子収率の計算には 3 配置を考慮した RBS CI あるいは, より大規模な MR CI 計算が必要になる. このレベルのポテンシャル面を使用した量子動力学計算による量子収率の計算は今後の問題である.

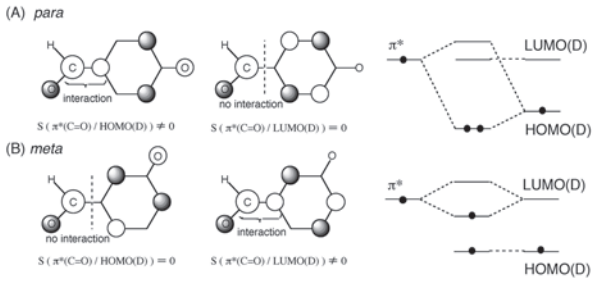


図 4. 電荷移動理論に基づく軌道相互作用による化学発光効率の理論的予測. フェノール誘導体におけるメタ置換体は LUMO—LUMO 相互作用が大きく励起状態が生成しやすく, パラ置換体は LUMO—HOMO 相互作用が大きく基底状態に緩和しやすいことが予測される.

3. 化学発光プロセスの理論計算

3. 1. 生物発光と化学発光に共通する原理

自然界には数多くの化学発光生物が生息しているがその代表例として蛍 (firefly ルシフェリンが発光源) やウミボタル (cipidina ルシフェリンが発光源) が良く知られている. その他にも下村先生のノーベル賞受賞対象になったオワンクラゲ (セレンテラジンが発光源) やホタルイカ (ワタセニアルシフェリンが発光源) が有名である. これらの生物に共通する化学発光過程として 2 章で説明したジオキセタノン骨格に含まれる酸素—酸素化学結合エネルギーの高効率光エネルギー変換が挙げられる. 化学発光は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 (逆電子移動) による励起状態の生成が最も重要なプロセスである. 従ってこの原理を理解すれば生物発光物質に類似の化学発光物質の開発が可能となる. すでに数多くの化学発光物質が合成されており, そのなかのあるものは発光効率が生物系に劣らないものもある. 生物系や人工系に共通する発光色素としてフェノール (PhH), インドール (InH), ルシフェリン (LuH) とそのモノアニオン (Ph^-, In^-, Lu^-) が使用されている. 本稿では電子移動型ビラジカル機構の理論的解析を報告する[24)~31)].

3. 2. ホモリシスおよび電子移動ビラジカル機構の比較

生物発光ではジオキセタノン骨格の酸素—酸素結合の解裂が重要となるが人工系ではジオキセタン骨格の解裂による化学発光が問題となる場合が多い. そこで, 図 5 に示すように生物発光の代表格である firefly ルシフェリン骨格と人工系の典型例であるアダマンタン型骨格を持つジオキセタンの両系を考慮したモデル物質を考察することにした. このモデル系ではフェノール基の脱プロトン化が図 6 に示すように反応機構の変換に寄与する可能性がある. 即ち, 脱プロトン化されない場合には図 3 で示したような CT 励起エネルギーの低下が期待できないので酸素—酸素結合のラジカル解裂 (ホモリシス) が優先し, 図 6 に示すように対称禁制ビラジカル (FR) 機構に相当する遷移状態 (Transition state; TS) が実現することが予想される. 一方, 脱プロトン化される場合には CT 励起エネルギーが低下するので酸素—酸素結合の解裂の途中で電子移動 (CT) が起こり, CT 型遷移状態

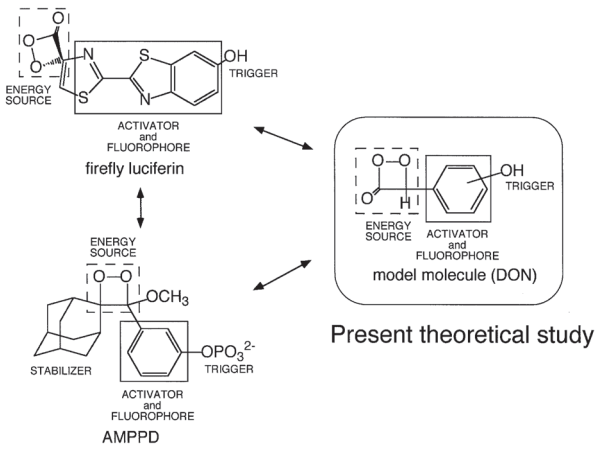


図 5. 化学発光における電荷移動型遷移状態 (CTTS) の理論的解明を目的としたモデル化合物の構築と分子構造 (テキスト参照).

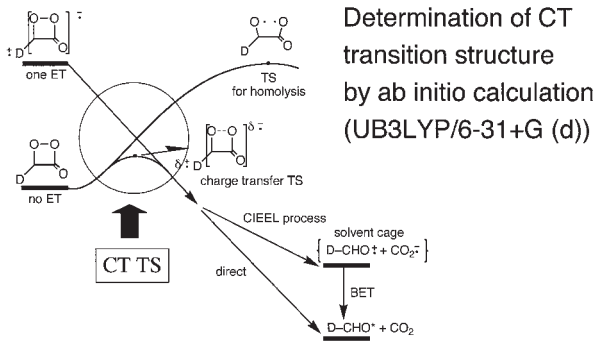
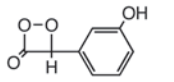
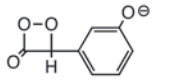
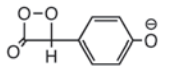
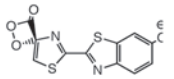
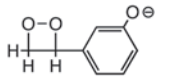


図 6. 化学発光における電荷移動型遷移状態 (CTTS) とホモリシス (ビラジカル解裂) 型遷移状態の UB 3 LYP 法による決定. フェノール基の脱プロトン化反応の寄与が両者の識別に重要である.

表 1. 活性化エネルギーおよび分子構造パラメータ

molecule	$\Delta E^{\ddagger}$+ ZPC[a] / kcal mol^{-1}	r_{OO} / Å	y_{HOMO} / %	ρ_{DON}
	17.0 (16.9)	2.035	20.8	–0.32
	2.7 (0.9)	1.667	0.51	–0.63
	1.4 (0.5)	1.683	0.11	–0.77
	4.0 (1.8)	1.713	1.02	–0.66
	8.0 (6.0)	1.838	3.80	–0.66

[a] Relative energies include zero-point corrections (ZPC). Values in parentheses are after approximate spin projection.

(CTTS) が優先し, 図 6 に示すように対称許容ビラジカル (AR) 機構に従う反応経路が予想される.

本シリーズで紹介してきたように BS 法は比較的大きい分子系の第一原理計算に有効である. ここでは HDFT 法の一種である UB3LYP/6-31＋G(d) 法を用いて, 出発物質, 遷移状態, 生成物の分子構造の full optimization を実行し, 零点エネルギー補正を含めた相対エネルギー値を計算した. 表 1 に計算結果を纏めた. 表 1 よりフェノール基が脱プロトン化していない場合, ラジカル解裂 (ホモリシス), 即ち対称禁制ビラジカル (FR) 機構が優先し活性化エネルギーも 15 kcal/mol 以上になることが結論される. さらに, 遷移状態における O-O 結合距離も 2.0 A 以上になり, ビラジカル性も 20%に達することが理解される. 一方, フェノール基が脱プロトン化しフェノールモノアニオンが生成する場合には活性化エネルギーが著しく低下することが理解される. さらに O-O 結合距離も 1.6-1.7 A 程度にしか伸びていなく, CTTS における CT ビラジカル性も小さいことより early TS の特徴を示している. 一例として図 7 に UB3LYP/6-31＋G(d) 法に基ずくエネルギー勾配法を用いて決定したメタ型フェノール置換体の平行状態と CT 型遷移状態の最適分子構造を示す. CTTS におけるビラジカル性が小さいので AP 法による再最適化計算[29]は省略した. 図 7 より CTTS においては O-O 結合距離の伸びが小さく early TS であることが理解される. 表 1 よりジオキセタン骨格の場合, 活性化エネルギーがジオキセタノン骨格のそれよりも高くなり, 生体系との比較で興味ある結果である. この原因は両構造間の O-O 反結合軌道の電子受容力の差異に求められる. 以上のように, UB3LYP/6-31＋G(d) 法レベルの計算によっても化学発光における脱プロトン化とそれに伴う CT 過程の重要性が解明された. CTTS の場合の活性化エネルギーの定量的計算には MRCC 法の適用が望ましいが今回のレベルの近似計算においても定性的結論は妥当なものであると思われる. 生物発光などでは蛋白場の影響など数多くの場の効果を考慮する必要があるが, 本稿で使用した UB3LYP/6-31＋G(d) 法がこれらの大きい系にも有効に適用可能である. 本稿では紙数の都合でこれらの計算結果の詳細については省略する[24)〜31)]

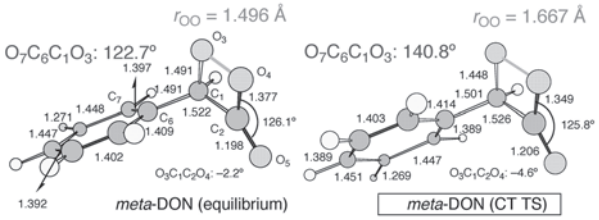


図 7. フェノールのメタ置換体の電荷移動型遷移状態 (CTTS) と平行構造の UB 3 LYP/6-31＋G(d) 法による最適分子構造と最適構造パラメータ.

4. お わ り に

最近, 種々のエネルギー変換プロセスが注目されている. 本稿で考察した化学発光の問題は O-O 結合の熱反応解裂過程で電子移動が起こり CT ビラジカル, 即ちカチオン―アニオンラジカル対が生成し, その中での逆電子移動過程, 即ちホールと電子の再結合過程で励起一重項状態が生成し, その状態からの蛍光発光過程と考えることが出来る. 従って, 化学発光では O-O 化学結合エネルギーがジオキセタン, ジオキセタノンという特異な化学構造を媒介として効率よく光エネルギーに変換されているといえる. また, 化学発光は電子化学的に生成したホールと電子の再結合過程における発光現象である有機 EL と共通の原理で理解される現象であることも理解されよう. この過程でも発光体を形成する分子構造とその集積構造が問題となる. 最後に今回の理論化学計算は特異な分子構造を媒介にした種々のエネルギー変換過程の解明に適用可能であることを示唆するものであることを指摘しておきたい.

文　　献

1) K. Yamaguchi, T. Fueno, H. Fukutome, Chem. Phys. Lett. **22** (1973) 411.
2) K. Yamaguchi, T. Fueno, H. Fukutome, Chem. Phys. Lett. **22** (1973) 466.
3) K. Yamaguchi, in “Molecular Orbital Theory of Organic Reactions (In Japanese) (1973)” p. 293.
4) R. B. Woodward and R. Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry (Verlag Chemie, Academic Press, 1970).
5) K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem. **S14** (1980)

267.
6) K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. **33** (1975) 330.
7) K. Yamaguchi, T. Fueno, I. Saito and T. Matsuura, Tetrahedron Lett. (1980) 4087.
8) K. Yamaguchi, T. Fueno, I. Saito and T. Matsuura, Tetrahedron Lett. (1981) 749.
9) K. N. Houk, J. C. Williams, Jr., P. A. Mitchell and K. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. **102** (1981) 849.
10) K. Yamaguchi, S. Yabushita, T. Fueno and K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **102** (1981) 5043.
11) K. Yamaguchi, S. Yabushita, T. Fueno, Chem. Phys. Lett. **78** (1981) 566, 572.
12) K. Yamaguchi, T. Ikeda and T. Fueno, Tetrahedron, **43** (1981) 3211.
13) K. Yamaguchi, in Siglet Oxygen Reactions vol III, Chapter 2 (A. Frimer Ed., CRC Press, Boca Rayton, Florida, 1985) p. 119.
14) R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 600.
15) R. S. Mulliken and W. B. Person, Molecular Complexes, Wiely Intersceince, 1969.
16) H. Tsubomura and R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 5966.
17) S. Nagakura and J. Tanaka, J. Chem. Phys. **22** (1954) 563.
18) S. Nagakura and J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **32** (1959) 734
19) S. Nagakura, Tetrahedron **19** Suppl. **2** (1963) 361.
20) S. Nagakura, Mol. Cryst, Liq. Cryst., **126** (1985) 9.
21) K. Yamaguchi, Thesis (Osaka University) 1972.
22) K. Fukui, Acc. Chem. Res. **14** (1981) 363.
23) T. Takabe and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. **40** (1976) 321.
24) Y. Yoshioka, S. Yamanaka, S. Yamada, T. Kawakami, M. Nishino, K. Yamaguchi and A. Nishinaga, Bull. Chem. Soc. Jpn., **69** (1996) 2701.
25) Y. Yoshioka, T. Tsunesada, K. Yamaguchi and I. Saito, Int. J. Quant. Chem. **65** (1997) 787.
26) Y. Takano, T. Tsunesada, H. Isobe, Y. Yoshioka, K. Yamaguci and I. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn. **72** (1999) 213.
27) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, J. Shimada, H. Isobe, T. Saito, M. Shoji, Y. Kitagawa and M. Okumura, Int. J. Quant. Chem. **109** (2009) 3745.
28) T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. **483** (2009) 168.
29) H. Isobe, Y. Takano, M. Okumura, S. Kuramitsu and K. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 8667.
30) H. Isobe, S. Yamanaka, S. Kuramitsu and K. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 132.
31) H. Isobe, S. Yamanaka, M. Okumua and K. Yamaguchi, J. Phys. Chem. **113** (2009) 15171.

化学構造および反応経路の自動探索

大野公一* 前田 理**

Automated Exploration of Chemical Structures and Reaction Routes

Koichi OHNO* and Satoshi MAEDA**

Fundamental questions for a given chemical formula, how atoms form chemical structures and how they transform among them, have not been solved on the first principle theoretical grounds, except for very small systems of only a few atoms. Anharmonic downward distortion of potential energy surfaces can be used as a guide to explore equilibrium structures, transition structures, dissociation channels, and reaction pathways among them. Automated global reaction route mapping (GRRM) of these chemical structures has been performed, and a Web-page showing explored chemical structures with 3D-figures and their connections of reaction pathways has been generated by a data handling program. A new approach avoiding huge numbers of useless samplings has opened a novel window looking into the uncultivated chemical world.

1. はじめに

物質の根源は何かという問いは, 人類が物質とのかかわりにおいて, 古くから抱いてきた基本問題である. 遠く紀元前のギリシャ時代には, 多くの哲人たちによってさまざまな仮説が立てられ, その仮説のいくつかは, その後の人類思想の根幹を支えるものとなっていったが, 明確な実験的根拠をもつものではなかったため, ルネッサンス以降の近代科学の勃興とともに, 実証的な物質観によって, 根底から置き換えられてしまう宿命をもつものであった.

物質の根源的要素として, 18 世紀後半に精密な定量実験を踏まえて確立した質量保存の法則に基づき, Lavoisier が「元素」の概念を提唱し, 19 世紀初頭には, 元素の実体として固有の大きさ, 質量, 性質を保有する「原子」の存在を Dalton が原子説として発表した. 原子を物質の根源とする物質観は, その後の実験や理論によって科学が大きく発展した今日, 百種類余りの元素に分類される原子の集団として物質が構成され, それらの組み合わせや立体的な配置の変化により, 物質の世界がきわめて多様なものとなるという認識へと発展している.

物質の根源的要素としての元素・原子概念に立脚すると, 物質は「化学式」を用いて表わされる. 化学式は, 構成要素としての原子が各元素何個含まれるかを表すもので, $C_nN_mO_k$ などのように, 元素記号 C, N, O などに, それぞれの原子の個数 n, m, k を添えて表わす約束になっている. ここで, 個々の化学式に相当する物質がただ 1 つだけならば話は単純であるが, 化学式が同じでも同一の物質であるとは限らず, たがいに相異なる「異性体」が存在しうるところに, 物質の多様性の超越的特徴が潜んでいる.

このような個々の化学式に内在する多様性を量子力学に基づいて根本的に解き明かすことは, 次に述べる難しさのために, 数原子からなる非常に小さな系を除き, これまでほとんどなされてこなかった. 本報告では, この問題に対する筆者らの取り組みについて述べる.

2. 化学の基本問題とその解法の難しさ

それぞれの化学式について, (1) どのような化合物 (異性体) が存在するか, (2) それらがどのような反応経路を経由して相互変換するか, (3) より小さな化学種へとどのように分解するか, 逆に, (4) より小さなものからどのように過不足なく合成できるか. これらは, 化学の世界において「何が可能で何が不可能か (化学の可能性)」を明らかにする「化学の基本問題」であり, 資源・エネルギー・環境の様々な観点から重視されている元素戦略 (元素を無駄にせず有効かつ安全に利用) を進める観点からも非常に重要な問題である.

この問題の全面的な解にはならないが, 実験によって個々の実例を見出す努力は, 実験化学者によって精力的に繰り広げられてきた. 実験には一般にかなりのコストがかかり, 技術的な困難や危険性もともなう. このため,

2010 年 1 月 19 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 日本学術振興会特別研究員

実験によって, 個々の化学式に関する「化学の基本問題」の解を完璧に獲得することは容易でない. 一方, 近年, 量子力学の基本方程式である $H\Psi = E\Psi$ を解く計算精度や計算速度が向上し,「化学の基本問題」を, コンピュータを使って理論的に解き明かすことへの挑戦が可能になってきた.

「化学の基本問題」の解は, $H\Psi = E\Psi$ を解いて得られるエネルギーが, 原子の集団の幾何学的位置関係に対しどのように変化するかを表すポテンシャルエネルギー表面 (PES) の特徴から求められる. 極小点 (平衡構造: EQ) が個々の化合物に相当し, 鞍点 (遷移構造: TS) が反応の遷移状態に相当し, EQ どうしを結ぶ反応経路は TS を介して繋がっている. PES のこれらの特徴を完全に探索できれば,「化学の基本問題」は全面的に解決する.

ところが, PES を完全に探索することは絶望的に困難であると考えられてきた[1]. なぜならば, PES は原子数が N 個のとき $3N$-6 の次元をもち, わずかな原子数でも計算量が膨大になると予想されるからである. 上で述べた EQ や TS の数学的条件を満たす点を, $3N$-6 次元空間の個々の点について調べるやり方をするとしよう. よく行われるやり方としては, 直交座標空間を一定間隔の格子で代表させ, 各格子点をサンプリング点として調べる. 因みに原子数 $N=10$ とし, 各次元 10 個の格子点に限定し, 計算が 1 点 1 秒で済むとしても, 総計算時間は $10^{(3\times10-6)}$ 秒 $= 3\times10^{16}$ 年にもなる. これは, 宇宙が誕生したビッグバンから現在まで (宇宙の年齢) の数百万倍であり, 到底実現可能でないことがわかる. かなり荒っぽいサンプリングでも天文学的に時間がかかるのであるから, このようなサンプリング法で調べることでは,「化学の基本問題」には, まったく太刀打ちできない.

格子点法のどこが非効率かというと, 格子点の大多数は, EQ や TS のような重要な場所とは程遠いところにあり, きわめて膨大なサンプリングがまったく意味のない無駄なものになってしまうところにある. このような難点は, 規則的な格子を断念して, モンテカルロ的にランダムなサンプリングを行ったとしても, 解決しない. 効率をあげるためには, 無駄をなくす手立てを考えなくてはならない.

その答を導き出すためには,「化学の基本問題」の解の性質をよく分析する必要がある. EQ や TS は, 極小点や鞍点といった数学的特徴に加えて, それらが反応経路で結ばれているという重要な特徴をもつ. したがって, 反応経路の特徴を暴きだすことができれば, それをたどることによって, 効率的に反応経路のネットワークと, その要所に存在する EQ や TS をすべて効率的に調べ上げることができると予想され[2)~4)]. この場合は, 的外れな点を膨大に調べる無駄は生じないので, 有限の時間や手数で, 探索を終えられる可能性がある.

それでは,「反応経路の特徴」とは, 何であろうか. よく知られたこととしては, PES 上の鞍点である TS からは, 最大傾斜線に沿ってエネルギーが下がる方向に下る道筋 (Minimum Energy Path: MEP) として, 負の振動固有値をもつ基準振動座標に沿う経路が常に 2 つあり, それらは IRC (Intrinsic Reaction Coordinate)とよばれている[5)]. したがって, もしも TS がみつかれば, 必ずそこを通る反応経路は最大傾斜線に沿い, その先は, EQ または解離断片へと分離する解離チャンネル (DC) につながる. すなわち, もしもすべての TS を知ることができれば,「化学の基本問題」は解決する. しかしながら, TS を知ることは, 一つ見つけるだけでも, 一般に容易でない. TS を見つけられる可能性を秘めた方法は, いろいろ提案され, 市販の量子化学計算プログラムパッケージに搭載されているが, 高々いくつかの TS を見つけることができるだけで, すべてを系統的網羅的に探索することはできない.

EQ の場合は, 一つ見つけるのは簡単である. $3N$-6 次元の空間の任意の一点から, 最大傾斜線に沿って下方に降りて行けば (すなわち MEP をたどれば), かならず一つの EQ か, 解離チャンネル DC に到達する. このような方法を応用して EQ を定める方法を構造最適化というが, いろいろな点 (初期推定点) から出発して構造最適化を行うことで, ある程度多数の EQ を見つけることができる. ただし, どの EQ にたどりつくかは, 初期推定点の選び方に依存し, 何度もこの操作を繰り返すと, すでに見つけた EQ に再び到達する無駄が大量に発生することになる. また, かなり多数の初期推定点から出発したとしても, すべての EQ を見つけ出せるという保証はない. また, 仮にすべての EQ を見つけ出すことができたとしても, EQ から TS を見つけるアルゴリズムがなければ, TS を調べあげることができない. TS と比べて EQ の探索の方が比較的容易ではあるが,「化学の基本問題」をすべて解き明かす方策として, EQ を先にすべて探すやりかたでは, 問題解決までの道のりは遠いと言わざるを得ない.

ここで, 反応経路と PES の数学的性質に関連して, EQ と TS の近傍では, 重要な違いがある. EQ では 2 次微分すなわちヘシアンの固有値がすべて正であるのに対し, TS ではヘシアンの固有値の 1 つだけが負で他はすべて正である. TS では最小固有値となる負の固有値の固有ベクトルが反応経路を表し, それに沿って IRC が下方に伸びて行く. その類推から, EQ の付近でも最小の固有値に着目して反応経路を探す試みが行われてきた. EF 法 (Eigenvector Following 法)[6)]がそれである. EF 法がうまく機能して, EQ から出発して TS が見つかることもあるが, 一般には反応経路とは程遠い見当違いの方向に PES を登って偶然どれかの TS にたどりつく. このこと

は, EQ の周囲で定義される基準振動の性質を考えれば, すぐ明らかになる. EQ におけるヘシアンの最小固有値は, もっともポテンシャルの曲率が小さく, 平衡点に引き戻す復元力の小さな基準振動モードに対応し, 分子振動の場合は, 結合角を変化させる変角振動や結合の周りの内部回転など, 化学結合の組み換えとはおよそ無縁の振動モードに相当している. したがって, EQ でのヘシアンの最小固有値に着目するアルゴリズムは, 結合が組み換わるような化学反応経路の探索には向いていない. EQ を中心とする球面上でのポテンシャルエネルギーの最小値を与える点を探し, 球面を拡大しながら探索をする SO 法 (Sphere Optimization 法)[7]も提案されているが, これもヘシアンの最小固有値に注目する場合と同様に, 最低の固有振動数をもつ基準振動の方向が優先的に探索されることになるため, 結合の組み換えが起こるような反応の探索には, まったく適していない. EF 法や SO 法では, 実際の反応経路とはかけ離れたルートをたどるため, 往々にしてエネルギーの非常に高いところを彷徨する傾向があるため, 膨大な時間を無駄に費やす場合や, PES を求める計算が収斂せずに探索を断念せざるを得ないケースが多く, 反応経路の系統的な全面探索を自動化して行うことには向いていない.

上で述べたように, 反応経路の特徴をうまく利用して反応経路をたどれば,「化学の基本問題」は, 無駄な探索をせずに効率よく全面的に解決するはずであるという考えに基づいて, 筆者らは, 新しい反応経路探索アルゴリズムを見出した[2)~4)]が, それについて述べる前に, 反応経路の全面探索を 4 原子系について報告している研究例について簡略に述べておく.

反応経路そのものを必ず追随できるというわけではないが, EQ や TS の数学的特徴として, PES の勾配が極値をとることに着目し, EQ と TS 以外のところでは, 等エネルギーの曲面上 (3*N*-6 次元の等高線となる一つの方向を除いて他のすべての方向) で勾配が極値をとるとする条件を満たすような点を EQ などの停留点からたどる方法 (Gradient Extremal 法: GE 法) が提案されている[8)]. この GE 法を応用し, 4 原子系である H_2CO の反応経路を全面的に探索したとする報告が Jensen らによって 1996 年に発表された[9)]. その当時は, 他によい方法がなかったため, Jensen は, 計算化学の国際的テキスト[1)]において, GE 法が反応経路の全面探索の最善の方法であると述べている. しかし, GE 法では, 反応経路探索のテスト計算に使用されている 2 次元のモデルポテンシャルにおいて, EQ から隣接する TS に行けずに無限遠方に発散してしまう難点があり[8)], H_2CO での探索結果[9)]を見ても, 隣接 EQ と TS が直接結ばれるのではなく, かなり遠くの TS や EQ を経て, 反応経路とはいえないルートで探索が進行しているところが多数認められる. また, GE 法では, EQ や TS に加えて高次の停留点にも到達するため, 無駄な探索を避けることができず, 探索に要する計算量が膨大になる. このため, 5 原子以上への適用は, いまだに行われていない. また, 筆者らの方法の発表後, Jensen は前出の計算化学のテキストを改訂し[10)], GE)法に関する記述を全面的に削除するとともに, 筆者らの方法[2)~4)]によって反応経路の全面探索が成し遂げられたことを述べている.

4 原子系の H_2CO について反応経路の全面探索をしたと報告している研究例には, Quapp らの研究がある[11)12)]. Quapp らは, GE 法を改良した方法として RGF 法 (Reduced Gradient Extremal 法) を提案し, 1998 年に H_2CO の反応経路の全面探索結果を発表した[11)]. RGF 法も GF 法と同様に, 停留点から 2(3*N*-6) 個の座標軸方向を初期の探索方向として PES を探索するため, 反応経路ではないルートを多数追跡する無駄を大量に含む. このため, 5 原子以上への適用例はほとんどなく, 実用的な反応経路探索法として確立するには至っていない. その後, Quapp らは, RGF 法の発展形として NT 法 (Newton trajectory 法) を提唱している[12)]. NT は勾配が常にある一定方向を向いている点のつながりであり, Quapp らは NT を用いて反応経路を定義することを試みており, H_2O や H_2CO の反応経路の全面探索に応用している. ただし, EQ や TS をすべて調べあげるためには, NT を定義する勾配の方向をいろいろ変えて (基本的には 3*N*-6 次元のすべての方向について) 調べなければならず, 5 原子系以上に対する全面探索の報告はなされていない.

現在,「化学の基本問題」の解答を与える系統的かつ実用的な反応経路探索法は, 次に詳しく述べる筆者らの手法[2)~4)]のみである.

3. ポテンシャルの非調和下方歪みに基づく超球面探索法

EQ の周囲にある 3*N*-6 次元の空間に存在するほとんど無数の方向の中から, 反応経路を見つけ出すにはどうしたらよいであろうか. PES の勾配である一次微分は EQ ではどの方向もすべて 0 であるから役に立たない. 2 次微分であるヘシアンは, 基準振動の固有値の大小に応じて平衡点に引き戻す復元力において違いを示すが, すでに述べたように, 振動数の低いソフトモードが反応経路を示すことは稀であり, これも役には立たない. したがって, EQ の周囲の数学的特徴に基づいて化学反応経路の特徴をみつけだすとなると, PES の 3 次以上の項の寄与, すなわちポテンシャルの非調和性に着目しなければならないということになる[2)~4)].

そこで, 筆者らは, PES 上の化学反応経路の特徴について, 次のような考察を進めた. 図 1 のように, 平衡構造 EQ から反応が進む場合のポテンシャル (実線) の特徴を

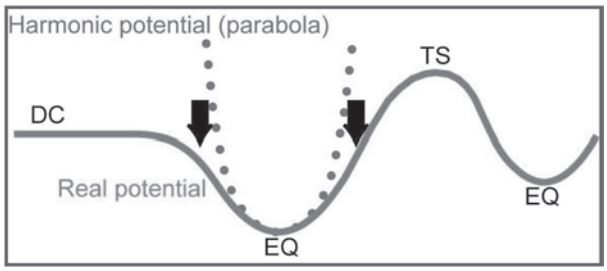


図 1. 化学反応ポテンシャルの特徴と非調和下方歪み (下向き矢印)
EQ: 平衡構造 (安定構造), DC: 解離チャンネル, TS: 遷移構造 (遷移状態)

明らかにするために, その非調和性を浮き彫りにするレファレンスとして調和ポテンシャル (点線) を導入すると, EQ から結合が解離する反応経路 DC (Dissociation Channel) でも, EQ から遷移構造 TS を越えて結合が組み換わり別の EQ に到達する反応経路でも, どちらにおいても, EQ からずれるにしたがって, 実際の反応ポテンシャルは調和ポテンシャルよりも必ず下側に歪んでおり, 非調和下方歪み ADD (Anharmonic Downward Distortion) が発生する. すなわち, ADD が化学反応経路の進行方向を指し示す, いわば「羅針盤」の働きをしていることがわかる[2)~4)].

図 1 は, PES を模式的に示したものであり, 図の横軸は反応の進行方向を表す反応座標を意味しているから, より一般の PES に対して, どのように考えればよいかについての考察が必要である. 図 1 を念頭において, 反応経路からずれた方向のことを考えてみると, それらの方向では, 反応経路に沿う場合と比べて, よりエネルギーが高くなるはずである. 一方, 調和ポテンシャルは, 振動固有値 λ でスケールした座標 $q = \lambda^{1/2}Q$ を用いると, ヘシアンの値がすべての基準振動モードで全部等しくなるので, どの方向に対してもポテンシャルの形がまったく同じになる. そうすると, 調和ポテンシャルの形はどの方向も同じになるので, 結局, 反応経路は, 調和ポテンシャルと比べて最も ADD の大きな方向に沿うものであると結論することができる.

EQ の周囲には, 一般に反応経路が複数あるので, EQ の周囲の ADD の極大もそれに対応して複数あることになる. EQ の周囲に存在する ADD の極大をすべて見つけるには, どうすればよいかを, 図 2 に模式的に示す. 上述したように振動固有値でスケールした基準座標を用いると, 調和ポテンシャルの等エネルギー面は, まん丸の超球面になる. もしも, ポテンシャルが完全に調和的ならば, このような超球面上のどの場所でもポテンシャルエネルギーは同一の値をとるが, 実際の PES では, 非調和性があるので, ADD が極大となるような場所では, 超球面上での実際のポテンシャルは極小を示すはずである. この特徴を利用すれば, 反応経路は, EQ を中心とする超球面上での実際のエネルギーの極小点を, 超球面の大きさを変えながら追跡することによって, すべて求めることができるはずである. これが, ADD に基づく超球面探索法 (Scaled Hypersphere Search (SHS) 法) であり, これによって, EQ の周囲の反応経路を漏れなく見つけ出し追跡することが可能となった[2)~4)].

なお, ここで, 振動固有値でスケールしていない通常の基準座標を用いて図 2 と同様に実際のエネルギーの極小点の追跡を行うと, それは SO 法[7)]に帰着し, 最も低振動数のソフトモードの方向に引きずられるだけで, EQ の周囲の反応経路をことごとく追跡することはできない.

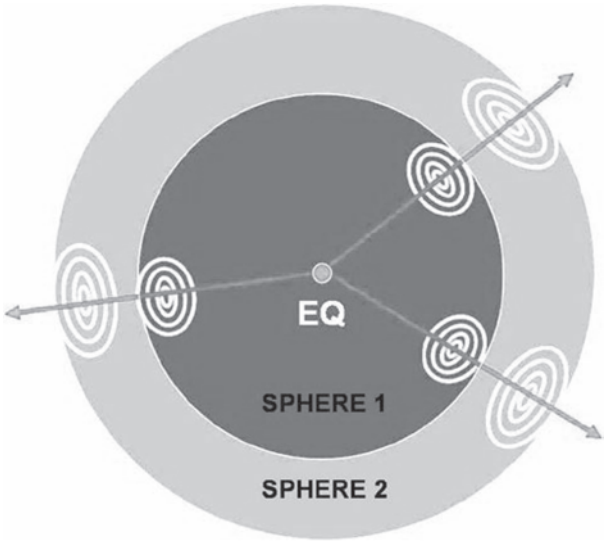


図 2. 超球面探索法 (SHS 法) による平衡構造 EQ の周囲の反応経路の追跡

超球面上での極小値を求める部分は SHS 法の根幹をなす. この作業は, 半径一定の超球面上に拘束された最適化問題であり, その次元は, $3N$-6 より 1 つだけ下がってはいるものの, $3N$-7 という次元をもつ. ここでも, 格子点法やランダムなサンプリングをする方法は, 既に述べたように非効率であり, 望ましい方法ではない. 超球面上での極小点を効率的に探索する方法については, 次節で詳しく述べる.

ここで図 1 に戻って考えると, ADD の大きな方向を追跡した結果として, DC または TS に到達するはずである. それらを, どのようにして見極めるかについては, 次のようにすればよい.

DC は結合が切れて解離した状態に相当するので, 位置がずれてもほとんどエネルギーが変化しないという特徴と, 原子の集団が互いに距離の離れたいくつか集団に分かれるという特徴がある. DC の判定は, これらの特徴のどちらを用いても行うことができるが, エネルギーがほぼ一定という特徴を使う場合は, かなり遠方まで追わ

ないと, エネルギー一定の確認がしにくいため, いわば深追いをして, 無駄な計算時間を費やす危険性があることと, このような解離のポテンシャルを正しく記述するには, RHF 法では不適切で UHF を用いる必要があり, また計算レベルをなるべく高くして慎重に取り扱う必要があり, さらにファンデルワールスクラスターのように弱い力で結ばれた系の場合は, ほとんど平坦な PES 上にわずかなエネルギー的くぼみとして多数の EQ が存在しうるので, DC の判断をエネルギーだけで行うのは得策でない.

筆者らは, 化学結合の結合原子間距離やファンデルワールスクラスターの構成要素間距離を念頭において, 解離判定の敷居値を個々の原子対ごとにあらかじめ定め, その敷居値を越すとその原子対は互いに離れていると判定している. 逆に敷居値以内ならば繋がっていると判定する. 探索対象の系に含まれる原子どうしは, たがいに繋がっているかどうかで分類し, たがいに繋がった仲間どうしを間接的に繋がったものも含めて 1 つの断片に帰属し, その断片に含まれない原子が存在したら, さらにそれらの中から同じ断片に含まれるものを探し出し, この操作を続けることで, 解離断片をすべて見つけ出すことができる. よって, このような断片が複数存在すれば解離した DC に相当することがわかり, 断片が 1 つしか存在しなければ解離していないと判定することができる.

PES 上の 1 点が TS であるかどうかを確定させるためには, まず, 勾配がすべての方向について 0 であること, そして, その点でのヘシアンを対角化して固有値を求めて, 1 つが負で他はすべて正であることを確認しなくてはならない. この作業を, SHS 法による反応経路の追跡過程で逐一行うとすると, 勾配に加えてヘシアンを求めて対角化までする手間がかかる. ここで, TS は反応経路上の最高点となる特徴があることに注目すると, SHS 法における反応経路は, 最高点には到達する直前まで登坂過程であって, 登坂中は, めんどうな確認作業の必要はない. 筆者らは, SHS 法で反応経路を追跡していく過程で, エネルギーが上昇から下降に転じたことを, 反応経路に沿う方向の勾配が進行方向に対して正 (上り) から負 (下り) に転じたことで検知し, その近傍で, TS の確認作業を行っている. こうすることで, 無駄な計算を極力軽減し, 反応経路探索の効率を上げることができる.

以上のような操作を経て, EQ の周囲に存在する反応経路をすべてたどり, EQ の周囲にある TS や DC に到達することができる.

4. 超球面上の極小点を効率的に調べつくす方法

既に述べたように, 格子点法やランダムなサンプリングを用いて超球面上の極小点を探索するのは効率がよくない. $H\Psi = E\Psi$ を解いてエネルギーを得る計算に, かなりの時間を要するため, サンプリング点を多数導入することができないからである. しかし, サンプリングをせずに極小点を探すのも容易ではない. そこで, できる限り少ないサンプリング点を用いて, 補間法で任意の点のエネルギーを推定する方法を検討した. 補間を効果的に行うには, スプライン補間等を利用しやすいよう円環状にサンプリング点を配置する必要がある. 一方, 超球面上にできるだけ均等にサンプリング点を配置することが, 無駄なくサンプリング点を配置するために重要な条件である. 筆者らは, この条件を近似的に満たし, かつ, 必要に応じてサンプリング点の密度を調節できる手法として, 超球面補間法を開発した[13]. これによって, 最初の超球面探索法に基づく反応経路の全面探索を行うことができた[2].

EQ を中心とする一定半径の超球面上に限定された探索であるとはいえ, 原子数が多くなると, 次元が高くなり, 超球面補間法を用いても, 一種の格子点法であるため, サンプリング点が膨大になってしまい, 実質的に探索が不可能になる.

ここで注目されることは, EQ の周囲に存在する反応経路の数は, 原子数 N と同程度のオーダーであるということである. したがって, それをみつける探索は, $O(N)$ 程度の手数でできる可能性がある. もしも, 超球面上に 1 つしか極小点がないとすれば, 任意の 1 点から極小点を求める構造最適化法を適用すれば, 容易にその極小点にたどりつけるはずである. 多数極小があるとしても, 最初の一つを見つけるのは同様に簡単である. 問題は二つ目以降をどうやって探すかである. ここでもしも, 最初に見つけた極小点が消えてくれたらどうであろうか. そうなれば, 二つ目の極小は, 構造最適化法で容易に見つかる. そうなるためには, 極小を一つ見つけたらそれを消すことができればよい. それは, 不可能ではない. もしも, 極小を示すへこみの形がわかっていれば, その形にあわせて, その極小のへこみを埋めてしまえばよい. 極小の形がどうなるかは, ポテンシャルの非調和下方歪みに由来するということに基づけば, 推定がつく. 非調和項の最小次数の項は 3 次の項であるから, 超球面上の極小がある方向からのずれの角度を θ とすると, その角度に対する極小の形は $\cos^3\theta$ に比例するはずである. この形を用いて構造最適化で極小が見つかるごとにその極小を埋めてしまえば, 高々原子数のオーダーの構造最適化を繰り返すだけで, 超球面上の極小点をすべて見つけ出すことができる. これは, 遂次に最適化して極小を消去する方法であり, 遂次最適化消去 (Iterative Optimization Elimination: IOE) 法とよぶことができる[3)4)]. IOE 法によって, SHS 法による反応経路探索が, 原子数 N と同じオーダーの手続きを繰り返すことで実現できるようになった.

EQ を中心とする最初の超球面上で構造最適化を行う出発点は, まったく任意の点からでよいが, 適当な基準座標軸を選んでそこから行うことで問題ない. 超球面の半径を少し大きくした 2 度目以降については, すでに見つかった極小点 (反応経路) を EQ に対して外側にまっすぐ延長した点を推定点として用いることで, 効率よく探すことが可能になる.

なお, SHS 法の基本原理と操作手順の説明では省略したが, 複数の反応経路が接近して個々の反応経路に対応する ADD が独立したものとはならず, 重なってしまった場合はどうするかという問題がある. 既に述べたように, 反応経路の数は, 原子数 N と同程度であるから, このような ADD の重なりは常に起こるわけではないが, もしも重なってしまったら, 上に示した基本操作のままでは対応できないことが危惧される. しかし, IOE 法では, 極小を見つけたら, それを穴埋めするので, もしもその極小と重なって別な極小が隠れていたとすると, 穴埋めしたあとに, その隠れていた極小が出現することになり, ADD に重なりがあったとしても IOE 法を使うと, 重なった ADD を難なく一つずつ掘り起こすことができる. 分光学において, スペクトルピークが重なったときに, いわゆるデコンボルーション法で各ピーク成分をうまく取り出すことが行われているが, IOE 法では, そのような ADD のデンコンボルーションが自動的にできるようになっている[3)4)].

5. 反応経路の全面探索を自動的に行う GRRM (Global Reaction Route Mapping) 法

一つの EQ の周囲の反応経路をすべてたどって周囲の TS や DC を見つけ出す SHS 法と, すでによく使われている技法とを組み合わせると, 次のようにして, 個々の化学式に関する反応経路の全面探索 GRRM (Global Reaction Route Mapping) を PES の量子化学計算に基づいて自動的に行うことができる[2)~4)]. そのプロセスの概要を以下にまとめる.

(1) 問題とする化学式に相当する任意の幾何構造 (初期構造) から構造最適化法を用いて, 安定構造 EQ を求める. 初期構造として, 原子の集団が明らかに解離していたり, 極端に原子どうしが接近し過ぎていたりすると, PES を求める量子化学計算が収斂しないなどの不都合を生じる場合があるが, そのような特殊な初期構造を取らない限り, かならず安定構造 EQ が一つ決まる. どのような EQ がここで得られるかは, 初期構造の推定のしかたに依存するが, 最終的な GRRM の結果は, 後で述べるように, 初期構造の選び方には依存しない.

(2) 求めた EQ について, 基準振動解析を行い, その結果得られる基準座標を用いて, EQ を中心とする超球面に対し SHS 法を適用する. 図 2 のように, 超球面上での PES の値の極小点を, 超球面の半径を大きくしながら追跡し, EQ の周囲の反応経路をすべて見つける. SHS 法で反応経路を追跡すると, 個々の反応経路は DC または TS に到達する.

(3) TS に到達したら, TS から 2 方向に IRC の追跡を行う. 2 方向の IRC の一つはこの TS を見つける SHS 操作の出発点となった EQ に戻り, EQ-TS 経路の確認ができる. もう一つの IRC は, EQ または DC に到達する. ここで到達する EQ は, 内部回転など, 例外的にスタートした EQ 自身と一致することもあるが, 多くの場合は別の EQ である.

(4) 見つかった TS や EQ は, それ以前に得たものと比較して, 同じものがまだ得られていなければ, TS リスト, EQ リストにそれぞれ登録する.

(5) 以上の (2)–(4) の操作を, SHS 法をまだ適用していない EQ に適用し, 未処理の EQ がなくなるまで, 図 3 のようなダイアグラムにしたがって続ける.

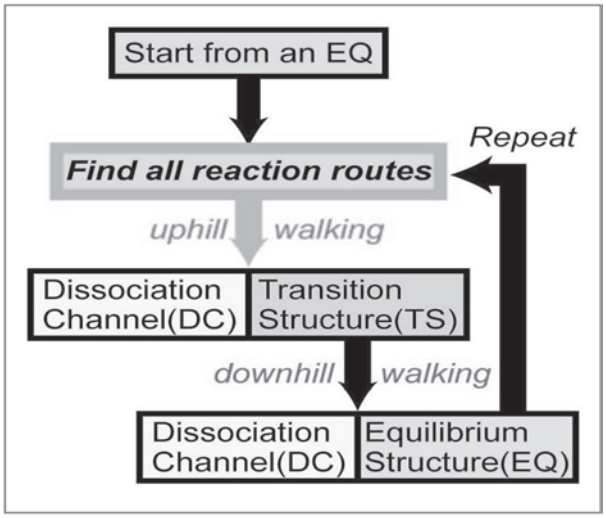


図 3. 反応経路の全面探索 (GRRM) 操作手順のフローチャート

(6) 以上の手続きにより, TS を介して IRC で結ばれた反応経路が芋蔓式に見つけられるとともに, 解離のチャンネル DC も得られ, 取り扱った化学式に関するグローバルな反応経路地図 GRRM が自動的に求められる. すべての EQ や TS が得られた GRRM に含まれるので, 結果は最初の EQ としてどこからスタートしても同じものが得られる. 以上のようにして, 化学反応経路の全面探索を自動的に行う方法を GRRM 法という[4)].

6. 化学反応経路自動探索の高速化と適用範囲の拡大

上述の GRRM 法によって, 従来, わずか 4 原子系までしか解決していなかった「化学の基本問題」の解が得られるようになったが, GRRM を得るための計算量は, 原

子数の増加とともに急激に増大する.

N 個の異なる原子が鎖状に並んだものを考えると, 順列組み合わせにより, $N!$ 個の EQ が存在することになる. 対象とする化学式に, 同種原子が, n 組, m 組, k 組含まれるとすると, 鎖状構造の数は, $N!/(n!m!k!)$ のように, かなり少なくはなるが, それでも, N が大きくなれば EQ の数は膨大になって行く. TS は EQ の周囲に原子数 N のオーダーで存在するため, TS の数は, EQ よりさらに膨大になる. ただし, 計算時間の大半は, 各 EQ の周囲で反応経路を探索するプロセスにかかる. したがって, GRRM 法のおおまかな計算量は, EQ の数に比例している.

GRRM 法には, 並列化によって高速化できるところがある. GRRM 法を行うときの初期構造は任意であるという特徴を利用して, 探索を, 1 つの初期構造から開始することに限定せずに, 多数の初期構造から出発し, 得られる EQ リストや TS リストを共有して重複する探索を行わないようにすると, 独立な EQ に収束する初期構造の数だけ, 高速化することができる. また, GRRM 法で繰り返し EQ の周囲で反応経路探索を行うが, 個々の EQ の周囲に関する探索は, 別個に並列化して行うことが可能である. これらの並列化を進めて行けば, 計算時間は, 原子数 $N!$ ではなく, 原子数 N に比例する程度まで, 高速化できる可能性がある.

このような GRRM 法の究極的な高速化を達成するためには, 非常に多数の cpu を同時に働かせるこのとのできるクラスター計算システムを利用する必要が生じる. また, 上記からわかるように, EQ リストや TS リストを cpu 間で共有またはデータ転送して利用しなければならないので, それを迅速かつ効率的に行うことのできるクラスター計算機システムの開発が必要である. 計算ハードウエアとともに, GRRM 法の計算プログラム自身も, 上述した並列化に対応して改良を進める必要がある.

全体的な GRRM 法の高速化とは別に, 必要な情報に応じて, 探索範囲を限定することで, 目的とする情報をより効率的に得ることも重要である. GRRM 法による全面探索で出てくる TS の中には, 目的によっては重要でないものも少なくない. たとえば, 非常に高エネルギーの状態の場合, 通常の実験条件では考慮する必要のないことが多い. また, 通常の反応では, 多数ある TS の中で, 最もエネルギーの低いものだけが重要であるということが少なくない. EQ にしても, よりエネルギーの低いものほど, 平衡が成り立つ場合にその状態をとる可能性が高くなる. したがって, EQ の周囲の反応経路探索に SHS 法を適用するとき, ADD の極大方向をすべて追跡するのではなく, 大きな ADD を優先的に追跡し小さな ADD の追跡を省略する LADDF 法 (Large ADD following 法) が, 合理的な方法である[14]. 図 1 の反応経路の特徴からも, ADD が大きいほど, TS は低くなり, それを経てつながる EQ も低くなると考えてよい. これは, より安定な生成物につながる TS ほどエネルギー的に低いことを主張する Bell-Evans-Polanyi の原理[15][16]からも支持される. この LADDF 法を用いることで, クラスターのように, 非常に多数の EQ が予想される系のエネルギー的に低い構造を効率的に探索できるようになった[14][17][18].

化学結合の組み換えが起きるとき, その中心となる「反応中心」と, そこから離れた部分とは, 重要性に大きな違いが生じる. PES のエネルギー値を求める計算コストを軽減するために, 反応中心以外の部分の計算に低コストの計算法を利用することで, 全体の計算コスト (計算時間) を, 大幅に軽減することができる. それを行う手法として, QM/MM 法が種々開発されており, なかでも ONIOM 法[19]は, GRRM 法で利用するのに適している. このような方法を用いるとともに, 上で述べた LADDF 法を併用することで, 現実に利用されている触媒の作用機構を明らかにし, 新触媒設計への応用の道が開かれた[20][21]. また, GRRM 法と ONIOM 法との連携において, うまく変数変換することで, 反応中心部分の外側が常に最適化された条件を満たしつつ, 反応中心座標に関する探索を行うことができるようになり, 原子数が数百を超える系の反応経路探索への応用も可能になりつつある[22].

ここまでは, 問題とする系の最も安定な基底状態の PES を念頭に置くものであったが, GRRM 法は, 励起状態にも拡張して用いることができる. 励起状態では, 種々のポテンシャル表面が交差することによる円錐交差点 (Conical Intersection: CI) や交差線 (Seam) が存在し, 非断熱遷移理論によると, それらのうちエネルギー的に極小となる場所がとくに重要である[23]. このような場所の探索は, GRRM 法を基礎として若干の改良加えることで効率的に見つけ出すことができ, 光化学過程の研究に重要な情報を与えるが, その詳細については省略する[24].

7. GRRM 探索結果の自動解析

GRRM の探索では, EQ, TS, DC および IRC の情報が, 構成原子の 3 次元座標のセットとそれに対応するエネルギー値としてリストされ, EQ とその周囲の連結関係, TS とその隣の隣接関係の情報がリストされる. EQ と TS の総数が数十個程度以内ならば, 手作業でも, それほど時間を要さないが, 数百を超えるようになると, 膨大な時間をデータの整理や解析に要するようになる.

そこで, GRRM の出力データを読み込み, 次のように再整理されたデータを自動生成するプログラムを開発した.

(1) EQ はエネルギーの低い順に番号付する.

(2) TS は, 関連する EQ の番号の組み合わせの若い者から順に番号付する.

(3) DC は, EQ からエネルギーの高い方に登って到達する UDC (upward DC) と TS からエネルギーの低い方に下って到達する DDC (downward DC) とに分類し, それぞれ, EQ および TS の番号の若いものに関連する順に番号付する.

(4) 量子化学計算で得られるエネルギー値は通常原子単位である **Hartree** 単位になっているので, これを **kJ/mol** に換算し, 最安定の EQ からの相対値で示す.

(5) EQ, TS, DC の構造を可視化し, 立体画像として観察しやすいようにするために, 汎用画像表示ソフトに対応した座標データを自動的に生成する.

(6) 個々の化学式について, 探索された EQ, TS, DC およびそれらの連結関係を, 簡便に一覧できる Web ページを自動的に生成する. (5) で生成する座標データと汎用画像表示ソフトにより, 各構造を Web ページ上で立体画像として視察できるようにする.

図 4 に, GRRM の探索結果を自動的に Web 表示として作成した結果の一例を示す. これは, 化学式 $H_4C_2O_2$ で表わされる系について探索して得られた最安定構造 EQ0 とその周囲の連結関係を示したものである. この構造は, 酢酸 CH_3COOH であり, その構造の周囲には, 14 種類の反応経路があって, それぞれ TS0 から TS13 までの順番が付けられている. カッコ内の数値は, EQ0 のエネルギーを基準にした各 TS のエネルギーを **kJ/mol** 単位で示したものである. また, その右側には, 各 TS を越えて反対側に下ったときに行きつく構造が示されている.

最初の 3 つの TS が, 同じ EQ0 に戻る経路上の TS であり, TS0 は CC 結合周りの内部回転であるためエネルギー障壁は非常に低い. TS 1 は, OH 基の水素がもう一つの O 原子への転位である. TS2 は, メチル基の水素原子の配置の再編過程である. 各 TS の情報は, 該当する TS の番号をクリックすると, その情報を表示している場所に即座に飛んで表示されるので, 各 TS の構造を容易に確かめることができる. TS をへて結ばれる構造の情報にも, 同様にリンクをクリックすることで容易にアクセスできる. 図 4 の TS4 は, EQ1 へと結ばれており, この EQ1 をクリックすると, その構造が酢酸の OH の向きが反転した異性体であることがわかる. 調べたい構造の情報は, リンクだけでなく, Web ブラウザの検索機能を用いると, ただちにその場所に移動するので便利である.

リンクをたどったり, 検索機能を用いたりすることで, この化学式で表わされる系のさまざまな EQ や TS の構造が調べられ, また, 興味深い反応経路が多数見出される. とくにこの場合, 酢酸が関係しているが, 酢酸は有機化合物の中でもとりわけ重要であり, 工業的な合成経路が種々考案され, 利用されている.

その一つとして Monsanto 法ではメタノール CH_3OH と一酸化炭素 CO から Rh を含む触媒を用いて酢酸が合成されており, 最近では Ir を含む触媒が用いられている. また, ケテン $H_2C=C=O$ と水 H_2O から酢酸を作る方法もある. このような酢酸合成が, 触媒なしの原料のみで可能かどうか, 興味がもたれる. GRRM の探索結果によると, これらの酢酸合成反応は, どちらも触媒なしで可能であり, それぞれ, 図 5 および図 6 のように進行する可能性があることが見出された.

図 5 の CO と CH_3OH の場合は, CO の C が OH 基の O につながったあと, OH の H が CO の O へと転位してできる CH_3-O-C-O-H(EQ21) を中間体とし, 一旦, CH_3 基

[EQ 0]
ENERGY＝0 kJ/mol (－227.817920586569 Hartree)
CONNECTIONS:
TS 0(2.4) EQ0
TS 1(206.0) EQ0
TS 2(512.9) EQ0
TS 3(57.2) EQ1
TS 4(393.0) EQ8
TS 5(528.9) EQ17
TS 6(503.1) EQ21
TS 7(618.3) EQ22
TS 8(805.3) EQ59
TS 9(824.2) EQ59
TS 10(416.7) DDC0
TS 11(494.7) DDC1
TS 12(505.5) DDC2
TS 13(549.7) DDC3

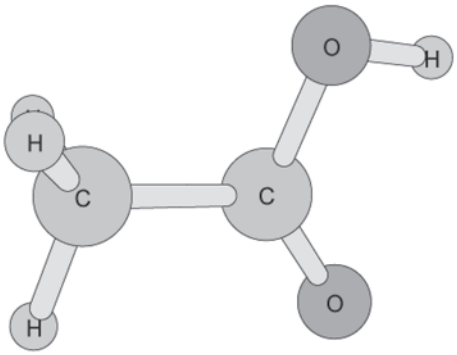


図 4. 化学反応経路全面探索 (GRRM) 結果の Web 表示例
$H_4C_2O_2$ の最安定構造 EQ0 とその周囲の反応経路上の TS0-TS13 および各 TS の先の構造 EQ0-DDC3 へのリンク (クリックすると各構造に関する表示に移動する)

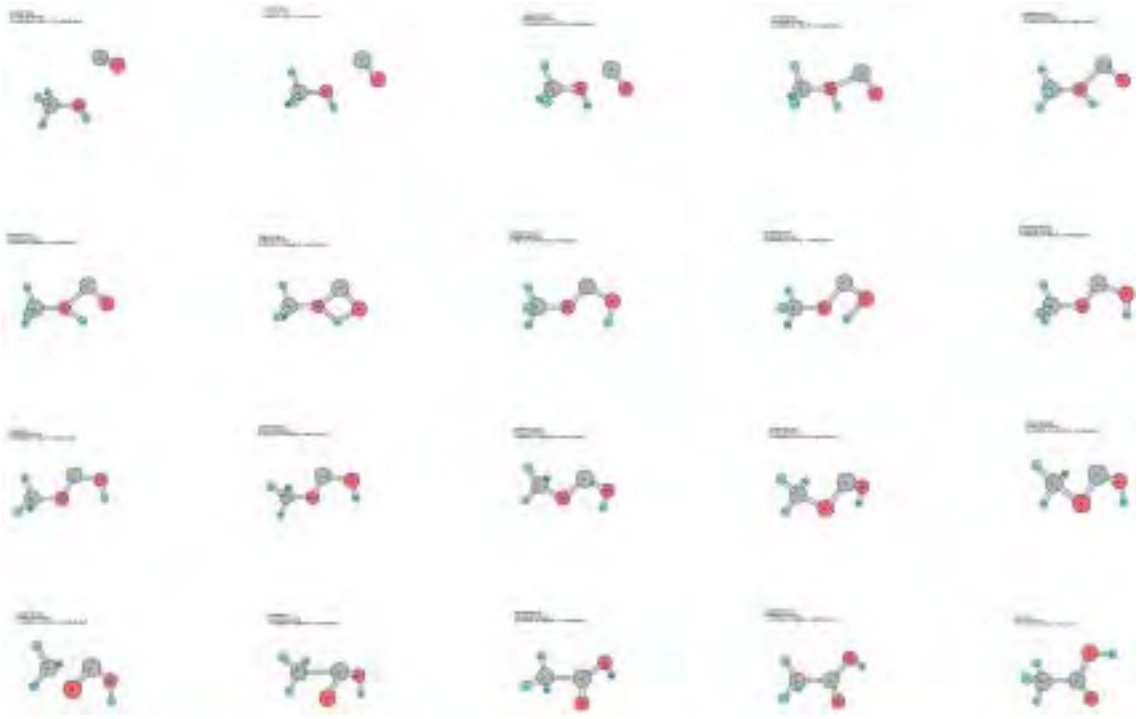


図 5. CO と CH_3OH (左上) から CH_3COOH (右下) が過不足なく合成される無触媒反応過程 (左上→右上→2 段目左…左下→右下の順)

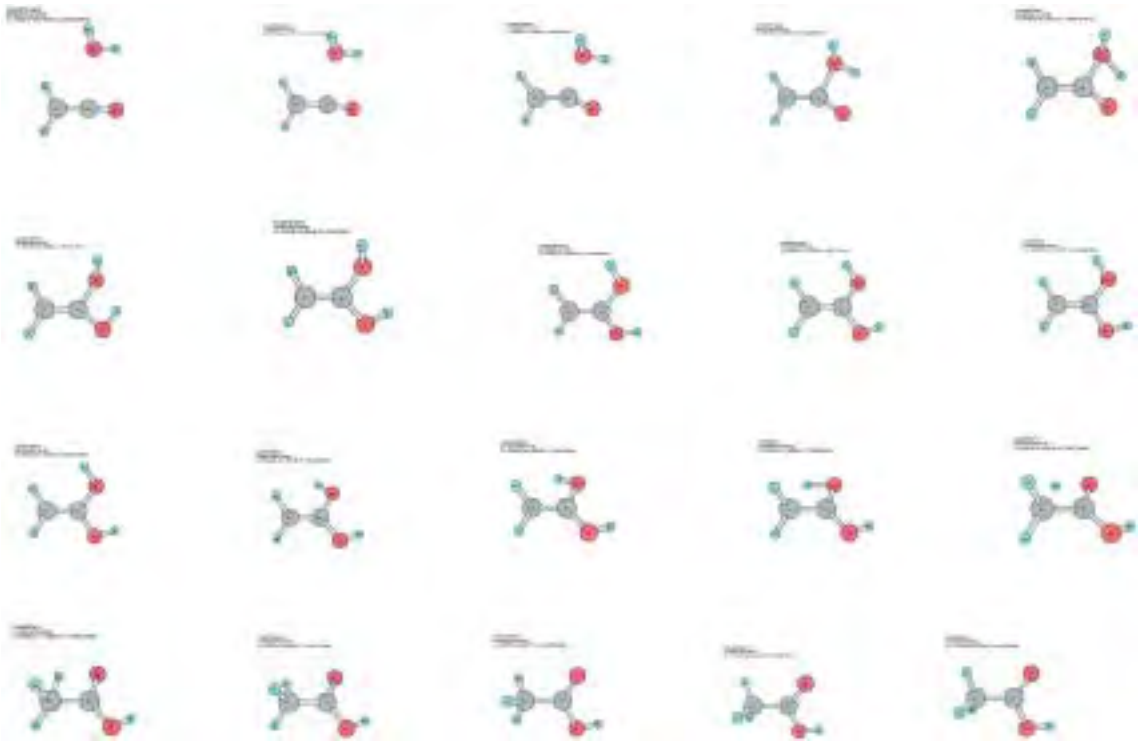


図 6. H_2O と CH_2CO (左上) から CH_3COOH (右下) が過不足なく合成される無触媒反応過程 (左上→右上→2 段目左…左下→右下の順)

がはずれかけながらもともと CO の C のところへ転移して C-C 結合が生じ, 形をととのえて, 酢酸 CH_3COOH になる.

図 6 の H_2O と H_2CCO の場合は, H_2O の O が H_2CCO の C=O 部分の C につながった後 H_2O の H の一つが H_2CCO の O に転移して, OH 基を 2 つもつ平面形の中

間体 $H_2C=C(OH)_2$ (EQ8)を経て，OH 基の H が一つ H_2C 基の C へと転位して CH_3 基ができ，形を整えて酢酸 CH_3COOH となる．

どちらのプロセスも，2 つの分子から，触媒なしに中間体を一つ経由するだけで，余計な副産物を出さずに酢酸が合成される．わずか 8 原子の系であるが，格子点法で探索すると，$10^{(3\times8-6)}$ 秒＝3×10^{10} 年もの計算時間がかかってしまう．GRRM 法によって，これまでおよそ不可能であった探索が現実に行えるようになり，これまで不明であった反応経路を，詳しく調べることが可能になった．

8. お わ り に

化学の基本問題を解き明かすために，個々の化学式について，化学構造と反応経路を第一原理計算に基づいて全面探索しようとすると，メッシュを張ったサンプリングやランダムなサンプリングをする通常のやり方では，宇宙の年齢以上の時間をかけても探索を完了できる見通しのない非常に難しい問題であり，これまでほとんど行われてこなかった．

本研究では，筆者らが最近開発した方法によって化学構造と反応経路を効率的に自動探索できるようになったことを踏まえ，さらにその効率を高めて適用範囲を拡大するとともに，獲得される膨大な情報の解析・整理を，手作業ですることを回避し自動的に行うデータ処理プログラムを開発した．これによって，第一原理計算で問題を解き明かす見込みが原理的にはあっても，宇宙の年齢をも超える長大な計算時間が予想されるため，ほとんど手つかずであった未開領域の化学情報を，手軽に獲得する道を切り開くことができた．今後さらなる改良・改善により，未知の化学への応用に期待がもたれる．

謝辞　本研究は，筆者らが東北大学において科学研究費補助金により導入したいくつかのコンピュータを引き続き使用し，さらに，平成 21 年度科学研究費補助金，基盤研究 (B) (課題番号 21350007) および挑戦的萌芽研究 (課題番号 21655002) の配分を受けて行った．また，豊田理化学研究所において種々のサポートを得て展開した．計算プログラムのインストールなど計算機関連の作業を東北大学の大学院生である長田有人氏に手助けしていただいた．また，豊田中央研究所には，クラスター計算機の設置運用に関連し多大な援助をしていただいた．本研究は，以上の援助により進められたものであることを，ここに厚く感謝申し上げる．

文　　献

1) F. Jensen, “*Introduction to Computational Chemistry*”, John Wiley & Sons, New York (1999).
2) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett*. **384**, (2004), 277.
3) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem*. A **109**, (2005), 5742.
4) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem*. A **110**, (2006), 8933.
5) K. Fukui, *Acc. Chem. Res*. **14**, (1981), 363.
6) J. Pancíř, *Collect. Czech. Chem. Commun*. **40**, (1975), 1112.
7) Y. Abashkin and N. Russo, *J. Chem*. Phys.**100**, (1994), 4477.
8) J. -Q. Sun and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys*. **98**, (1993), 9707.
9) K. Bondensgård and F. Jensen, *J. Chem. Phys*. **104**, (1996), 8025.
10) F. Jensen, “*Introduction to Computational Chemistry*”, John Wiley & Sons, New York, 2nd Ed. (2007).
11) W. Quapp, M. Hirsch, O. Imig, and D. Heidrich, *J. Comput. Chem*. **19**, (1998), 1087.
12) M. Hirsch and W. Quapp, *J. Mol. Struct*. (*Theochem*) **683**, (2004) 1.
13) S. Maeda and K. Ohno, K. *Chem. Phys. Lett*. **381**, (2003), 177.
14) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **111**, (2007), 4527.
15) R. P. Bell, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **154**, (1936), 414.
16) M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc*. **77**, (1955), 334.
17) Y. Luo, S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. *A* **111**, (2007), 10732.
18) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **112**, (2008), 2962.
19) M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma, *J. Phys. Chem*. **100**, (1996), 19357.
20) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **111**, (2007), 13168.
21) S. Maeda and K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc*. **130**, (2008), 17228.
22) S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Compt.* **5**, (2009), 2734.
23) F. Bernardi, M. Olivucci and M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev*. **25**, (1996), 321.
24) S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **113**, (2009), 1704.

カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズムの解明

元　島　栖　二*

Resolution of Growth Mechanism of Carbon Microcoils (CMC)

Seiji MOTOJIMA

Why vapor grown carbon fibers (VGCF) is successively curled, twisted or coiled to form "carbon coils" are very interesting in the theoretical and scientific point of view. The growth mechanism of the carbon microcoils or nanocoils has proposed by those researches as well as the establishment of the preparation processes of the carbon coils. However, these proposed mechanisms are presumptive idea without experimental data or theoretical consideration. In this work, the growth mechanism of double-helix and single-helix carbon microcoils (CMCs) were examined. The ruptured cross section of double-helix CMC suggests that the CMC grow by an anisotropic growth mechanism. It was suggested from in-situ observation of a growing coil that the tip part of the CMC rotates by 60 rpm. Control of coiling-chirality (coiling direction) of double-helix CMC could not attained by using a catalyst of a Ni(100) single crystal.

1. は じ め に

アセチレンなどの炭化水素や CO ガスなどを金属触媒存在下で熱分解すると, 極細のカーボンファイバー (気相成長炭素繊維; Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF) が得られる. 一般に得られる VGCF は直線状あるいは多少カールした形状をしている. しかし, 高度に制御した反応条件下では, コイル状に一定のコイル径とコイルピッチで規則的に巻いたカーボンマイクロコイル (CMC) やカーボンナノコイル (CNC) が得られる. しかし, ① 本来直線状に成長する VGCF が, 合成条件によっては, なぜ, 連続的にカールしてコイル状に巻くのか? ② コイリング・キラリティ (右巻き, 左巻き) は何によって決まるのか? ③ なぜ, 二重コイルになるのか? ④ コイル径が小さなコイル (ナノコイル) では, なぜ, 巻き方向が反転することがあるのか? などの多数の疑問点がある. これらの疑問点に対して, これまで, 多くのコイル形成メカニズムが提案されている. 例えば, Fonseca-Dunlop's Mechanism[1)2)]では, 完全に Graphite 化したナノコイルのコイル化メカニズムについて,「2 本の直線状ファイバーが, ある角度で Knee を形成し, 六角網目構造中に 5 角形 (Knee の外側) と 7 角形 (内側) が挿入されるため」としているが, 実証データはなく, また多くの非晶質コイルについては言及していない. Li`s Mechanism[3)] では, ナノコイル状に巻く駆動力は鉄触媒粒子からの炭素析出速度のミスマッチであるとしているが, これを裏づけるデータは示されていない. Amelinck`s Mechanism[4)] では, Co 触媒粒子からの炭素の析出速度の空間的速度の異方性 (spatial-velocity hodograph) であるとしているがそのデータは示されていない. またこのメカニズムは 2 次元的でありシングルヘリックスには適応できても通常のダブルヘリックスコイルについては適応できない. Chesnokov`s Mechanism[5)] では, Butadiene-1,3, を 450℃で, Ni-Cu/MgO 触媒を用いて熱分解して得られるカーボンコイルの成長メカニズムについて, 触媒粒表面で Ni_3C を形成され, Ni/Cu 合金の (111) 面が最もグラファイト核形成に有利 (両者は対称性と格子間距離が近い) で, 拡散パスの違いからカールして巻くとしているが, 内側からの拡散パスを考慮に入れておらず, またそれらのデータは全く示されていない.

著者らは, Ni 単結晶を用いてコイル合成を行い, コイル収率の検討を行った[6)]. その結果コイル収率は (100), (111) 及び (110) の各結晶面に対して, それぞれ 10.2%, 6.7%, 及び 3.2% であった. また多結晶の Ni 板を用いた際のコイル収率は 4.8% であった. これらの結果とダブルヘリックス CMC の詳細な成長パターンなどの観察結果から, CMC は触媒の各結晶面の触媒活性の異方性が駆動力となってコイル状に巻きながら成長するという異方性に基づく成長メカニズム (図 1) を提案した[6)~9)]. 一般に 1 個の単結晶触媒粒から 2 本のファイバーが互いに反対方向に成長する. 触媒粒が 6 面の結晶面からなると

2010 年 1 月 15 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー

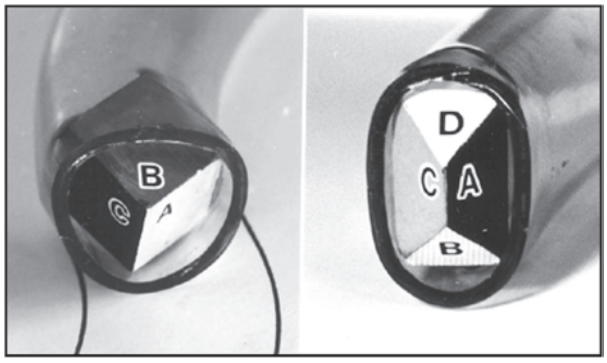


図 1. 触媒活性の異方性に基づく CMC の成長メカニズム[9].

すると, 1 本のファイバーは, 3 つの異なる結晶面 (図 1 において A〜C) から析出した炭素で構成されることになる. それぞれの結晶面の炭素析出に対する触媒活性は異なると考えられるので, 触媒活性の高い面 (図 1 においては A 面) から析出した炭素が外側になるようにカールしながら成長し, 2 本のファイバーが互いに巻きつきながら成長してダブルヘリックス CMC を形成すると考えられている. その他, 多くの研究者により成長メカニズムが提案されている[10]. しかし, いずれの提案も, 定性的で下記のような疑問点やデータ不足があり, これらの疑問点には十分納得できるメカニズムは示されていない.

1) 触媒粒からの炭素析出の異方性を示す下記のようなデータがない.
   - 速度論, 触媒活性
   - 触媒結晶面の種類の同定と触媒活性の異方性
   - 触媒結晶表面の化学組成
   - 不純物の影響 (S, O, etc.)
2) 多元系触媒の場合の各元素の役割 (偏析効果)?
3) ダブル・ヘリックスになる理由?
4) シングル・ヘリックスになる理由?
5) コイリング・キラリティ (右巻き・左巻き) の発生する理由?
6) 成長途中でコイリング・キラリティ (右巻き・左巻き) が変化する理由?
7) 非晶質/結晶質になる理由?
8) ファイバー断面が扁平になる理由? 9) その他

そこで, 本研究では, なぜ CMC が気相成長するのか? その成長メカニズムは何か? コイリング・キラリティ (巻き方向) を決定する要因は何か, なぜ二重巻きコイルになるのか? など, CMC の成長メカニズムを解明することを目的とする. この目的を達成するために, 本年度は, 先ず CMC の成長パターンと触媒粒のコイル中での挙動について, 詳細な検討を行った. また, CMC の成長状況を長焦点レンズを用いてその場観察し, 成長パターンを検討した.

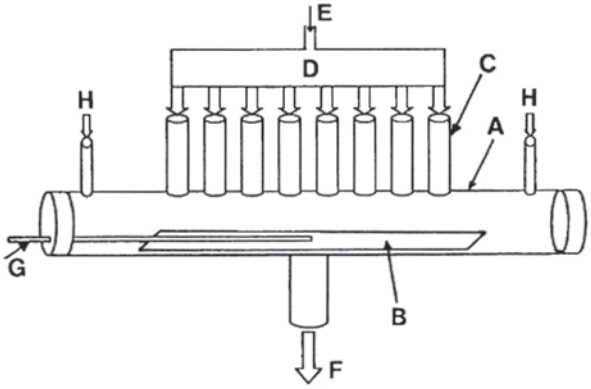


図 2. 反応管概略図: (A) 石英製反応管 (30 mm. I.D.), (B) 基板 (グラファイト板), (C) 原料ガス導入口, (D) マニフォールド, (E) 原料ガス ($C_2H_2+H_2+H_2S+N_2$), (F) 排気ガス出口, (G) CA 熱電対, (H)N_2.

2. 実 験 法

用いた反応管の概略図を図 2 に示す. 反応管として外部加熱した横型透明石英管 (30ϕ×600 mm) を用い, 反応管中央上部より原料ガスを基板に垂直に導入し, 下部より排出した. 基板としてグラファイト板を用い, その上に触媒を塗布した. 触媒として特に断らない限り Ni 粉末 (平均粒径: 5μm) を用いた. 標準的なガス量は, C_2H_2=60 sccm, H_2=200sccm, H_2S=0.2 sccm, 反応圧力は常圧, 反応時間は 1 秒〜1 時間とした.

3. 実 験 結 果

3. 1. CMC のコイル形態

図 3a に標準的なダブルヘリックス CMC のコイル形態を示す. CMC は根本から先端までほぼ一定のコイル径 (平均 5 μm) で規則的に, 左巻きあるいは右巻きに巻

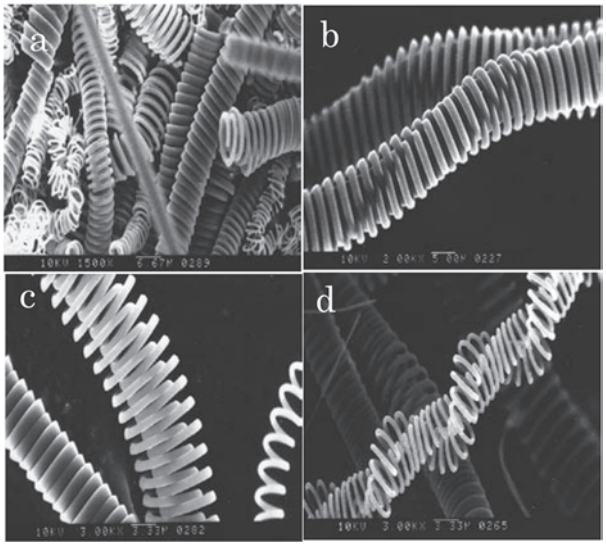


図 3. ダブルヘリックス CMC のさまざまな形態.
(a) 全体像, (b) 2 本のコイルの直径が同一のもの, (c) コイル軸がずれたもの, (d) コイル径が異なるもの.

いている. ダブルヘリックス CMC においては, 巻き方向は変化しないが, コイル径が小さなシングルヘリックス CNC では, 途中で巻き方向が変化する場合が観察された. マイクロコイルにおける左巻きと右巻きのコイルの数の比は, ほぼ 1 : 1 であった. ダブルヘリックスコイルを構成している 2 本のシングルヘリックスコイルのコイル径とコイル軸は通常は同一であるが, 2 本のコイルのコイル径がずれかかったもの (b), 2 本のコイルのコイル軸が大きくずれたもの (c), あるいは 2 本のコイルのコイル軸は同じであるがコイル径が異なるもの (d) など, 様々なコイルが観察される. これらはコイルの成長メカニズムと密接に関係していると考えられる.

3. 2. ダブルヘリックス CMC の触媒部分

Ni 触媒を用い, 標準的な反応条件で反応を行うと, 得られる CMC はほとんどが, DNA と同様なダブルヘリックス構造をしており, 一般にその先端中央部には用いた触媒粒が観察される. 触媒粒の種々の形態を図 4 に示す. 規則的なひし形のダイヤモンド状 (a), 不規則形状或いは二次的に触媒粒が分裂して細分化したような形状 (b〜c) など, 様々な形のものが観察される. 触媒粒は, SEM 像では一般に白く明るいコントラストとして観察される. 触媒粒の大きさとファイバー直径は, 一般にほぼ同程度であるが, 小さいためにファイバー中にうずもれてしまい明瞭には観察されない場合もある (d). 図 b〜c のような触媒形態は, 反応時には図 4a のように規則的な単結晶状であったものが, 反応停止時の急激な温度低下の際に分裂・体積膨張して表面に噴き出したものと考えられる.

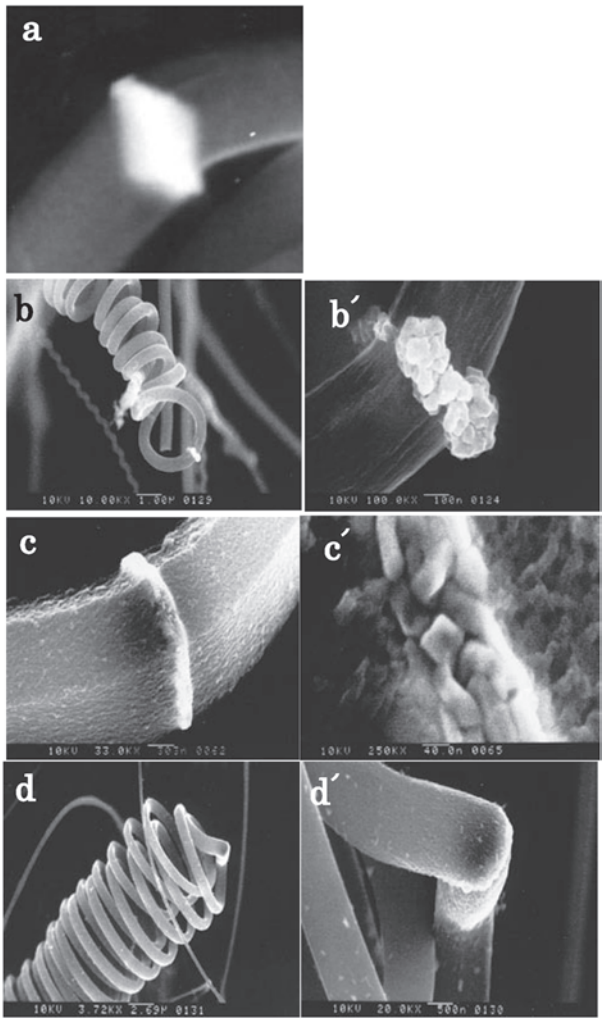


図 4. ダブルヘリックス CMC の先端の触媒粒部分の形状. (a) 規則的な菱形ダイヤモンド状, (b〜c) 不規則形, (d) 不明瞭形.

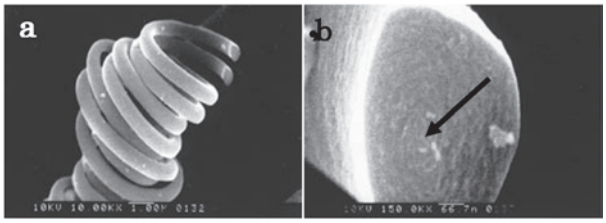


図 5. ダブルヘリックス CMC の破断面.

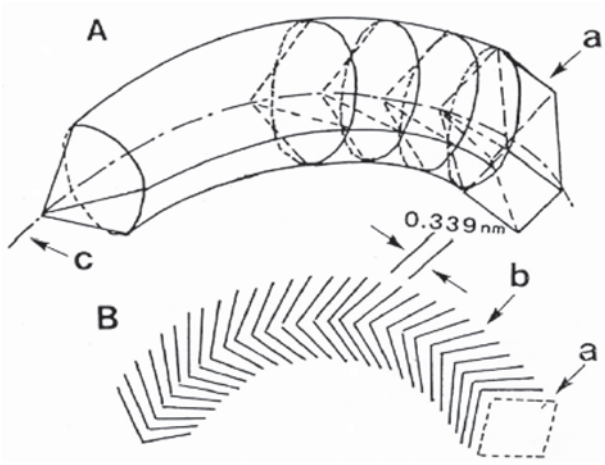


図 6. グラファイトコイルの構造モデル[11].
A) 3 次元モデル, B) 2 次元モデル. a) 触媒粒 (単結晶), b) グラファイト層, c) ファイバー軸.

図 5 にダブルヘリックス CMC の破断面及びその拡大写真を示す. 全体的に数十 nm の炭素粒が同心円状に中心部分まで析出している. その中心部分はコイル内側 (左側, 矢印) に偏心している. これは, 炭素析出量がコイルの外側となる部分 (右側) の方が内側 (左側) より多く, そのため成長したカーボンファイバーは手前左側方向にカールしてコイルを形成する理由となっていることを示している.

図 6 に as-grown CMC を $CO+CO_2$ 雰囲気下, 3000 ℃で熱処理して得たグラファイトコイルの構造モデル[11]を示す. ファイバーの中心部は, 触媒 (a) の 3 つの結晶面からなる一つの頂点と一致し, これが図 5b の矢印部分に相当していると考えられる. すなわち, 三つの結晶面の炭素析出に対するオーバーオールの触媒活性は, カールしているファイバーの外側になる結晶面が最も高く,

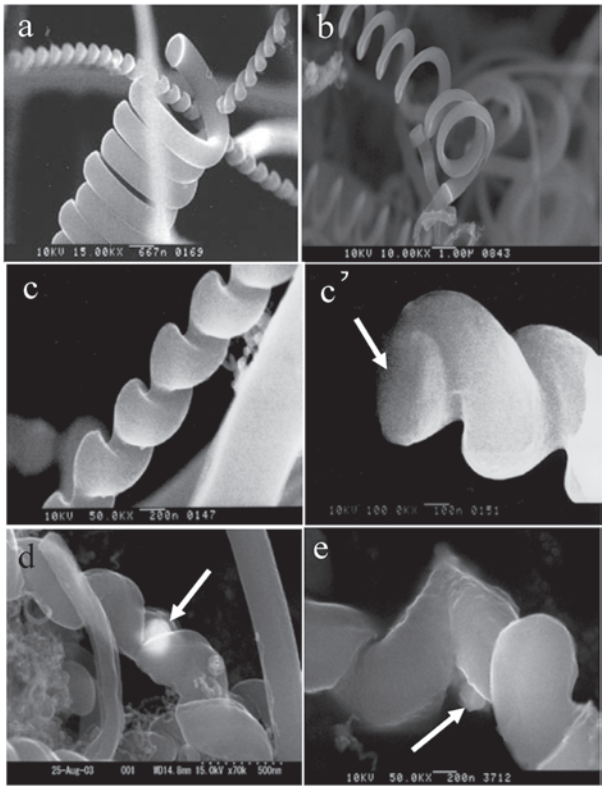


図 7. シングルヘリックス CMC の形状と触媒部分.
(a〜b) スプリング状シングルヘリックス CMC, (c) ツイスト状 CMC, (c') ツイスト状 CMC の先端部分, (d〜e) ツイスト状 CMC の中心の触媒部分.

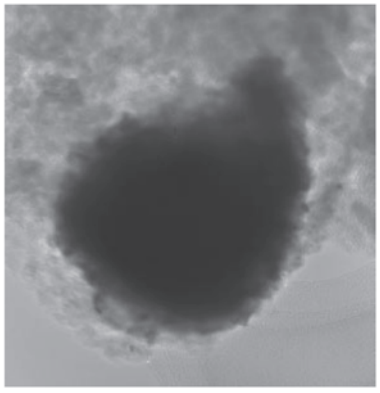


図 8. シングルヘリックス CMC の触媒部分 (図 7 e の矢印) 部分の TEM 像.

従って単位時間当たりの炭素析出量も多いので, 外側になるものと考えられる.

3. 3. シングルヘリックス CMC の触媒部分

シングルヘリックス CMC には, スプリング状に巻いたコイル (図 7a〜b) と, ファイバーが単にねじれた形状をしたもの (ツイスト状 CMC) (図 7c〜d) とが観察される. コイルとしての弾力性は, スプリング状 CMC は優れているが, ツイスト状 CMC は全くない. スプリング状のシングルヘリックス CMC のコイル径は一般に数 μm で, 触媒粒はコイルの先端部分にある場合と中間部分にある場合とがある. 後者の場合, 触媒粒から両方向にシングルコイルが成長している形となる (図 7b) が, 一方, ツイスト状 CMC のコイル径は数百〜数十 nm で, 触媒粒はコイル先端には観察されず (図 7c), ほとんどの場合コイルの中心部に観察される (図 7d). この場合, コイルは触媒粒が成長点となり両方向に成長しているものと考えられる. SEM で中間部分に触媒粒が観察されない場合でも, TEM によると, ほとんどの場合触媒粒の存在が観察される. 図 8 に図 7e の矢印部分の TEM 像を示す. 明らかに触媒粒が観察される.

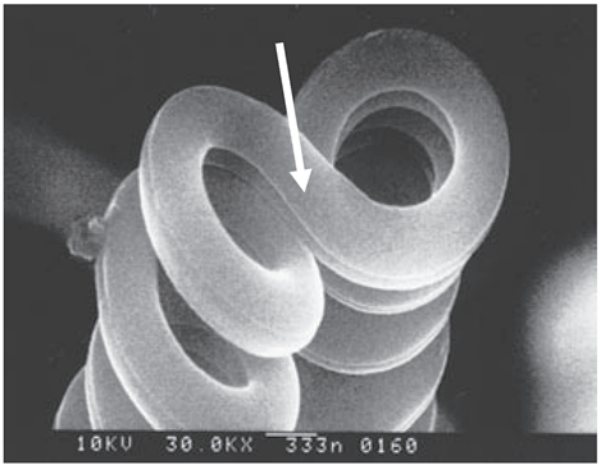


図 9. 特異的形状のシングルヘリックス CMC.

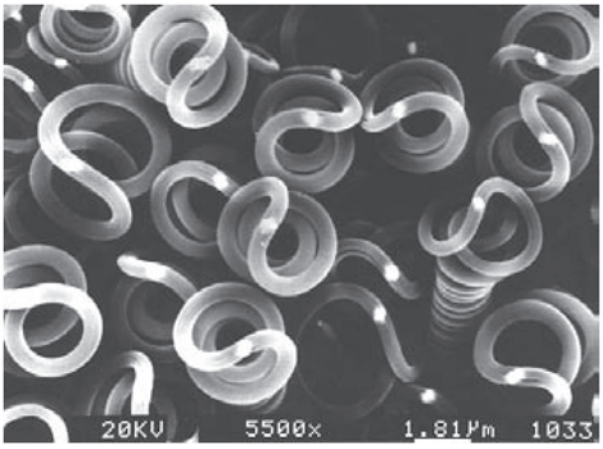


図 10. ダブルヘリックス CMC の成長初期の先端部分[12].

図 9 に特異形状のペアーとなったシングルコイルを示す. 両方のコイルとも左巻きであるが, コイルの中心部 (矢印) には触媒粒は観察されない. 図 10 に成長初期のダブルヘリックス CMC の先端部分[12]を示す. この場合には, 先端の中央部に触媒粒が観察され, これが成長点となり, これから成長した 2 本のファイバーが同一方向にカールし, 互いに巻きつきながら成長してダブルヘリックスを形成している. したがって, 図 9 のシングルヘリックス CMC は, ダブルヘリックス CMC とは異なるメカニズムで成長しているものと考えられる.

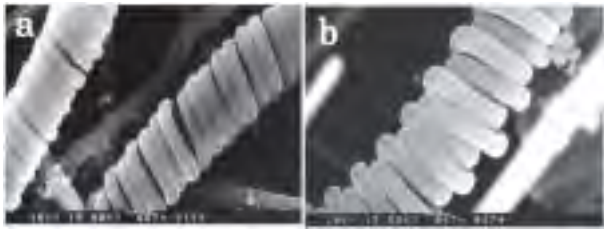


図 11. Ni(100) 単結晶触媒で得られた CMC.
(a) 左巻き CMC, (b) 右巻き CMC.

表 1. Ni 単結晶を触媒/基板とした際の全炭素析出量及びコイル収率[6].

	結晶面			
	Ni(100)	Ni(111)	Ni(110)	Ni 板
全炭素析出量 (mg/cm^2)	32	23	19	23
コイル収率 (mol %)	10.2	6.7	3.2	4.9

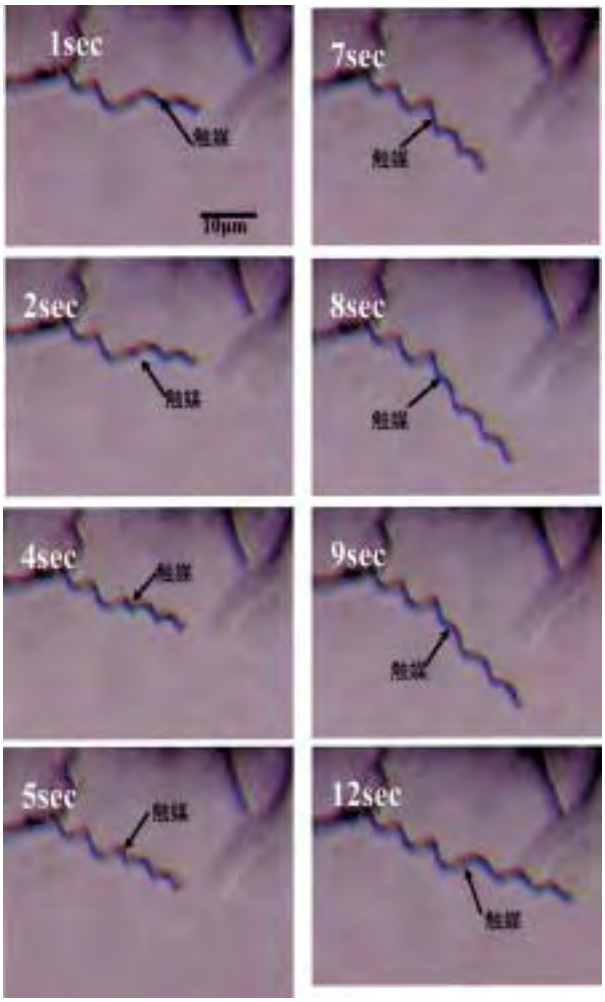


図 12. シングルヘリックス CMC の成長パターンのその場観察.

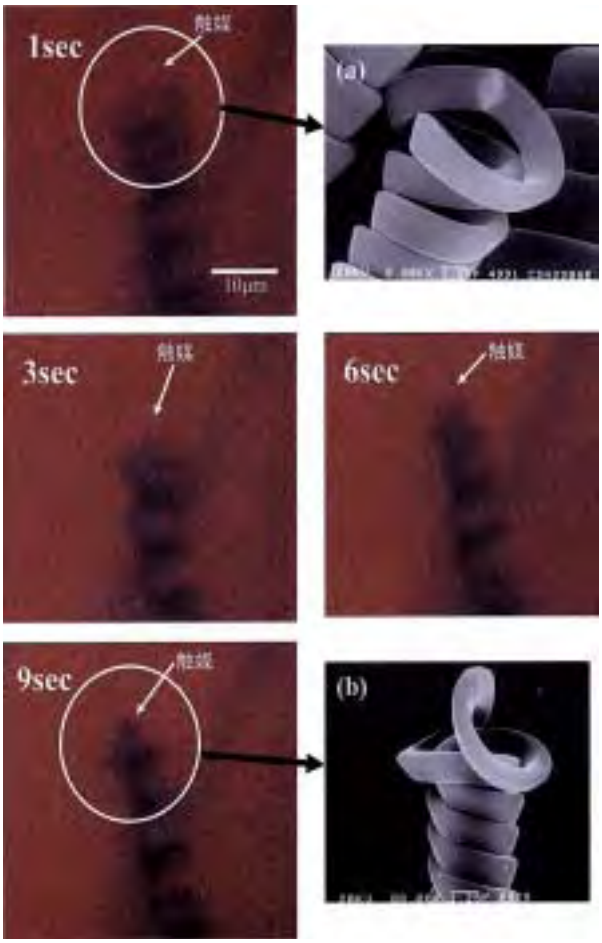


図 13. ダブルヘリックス CMC の成長パターンのその場観察.

3. 4. Ni(100) 単結晶触媒による CMC のコイリングキラリティ

Ni 単結晶を触媒兼基板として用いた場合のコイル収率は, Ni(100), Ni(111) 及び NI(110) の各結晶面に対して, それぞれ 10.2%, 6.7%, 及び 3.2%である. また多結晶の Ni 板を用いた際のコイル収率は 4.8%である (表 1)[6]. すなわち結晶面によりコイル収率に明らかな差が認められる. しかし, 得られた CMC のコイリングキラリティ (巻き方向) の検討を行われていない. 単結晶触媒から成長する CMC では, 多結晶質で種々の結晶面を持つ粉末触媒と異なり, 原料ガスに接している結晶面は一定であるので, コイリングキラリティも一定のものが得られると期待できる. そこで, まず Ni(100) 単結晶 (2×2 mm^2) を用いて CMC の合成を行った. しかし, 右巻きと左巻きコイルの数はほぼ同数であった. 得られた CMC の代表例を図 11 に示す. 今後 Ni(111) 及び Ni(110) 単結晶を用いた検討を行う予定である.

3. 5. CMC 成長のその場観察

CMC の成長のその場観察は, シングルコイルについては Dr. R. T. K. Baker (USA) により行われている[15].

Baker 氏は電子顕微鏡内に小型反応管をセットし, 差動排気により常圧反応管内のコイルの成長の様子をビデオ観察した. コイルは触媒粒を中心とし両方向に成長し, 触媒及びコイルの両方が回転しながら成長している. 本研究で得られたシングルコイルの成長のその場観察結果を図 12 に示す. Baker による観察と同様に, 触媒粒から両方向にシングルコイルが成長していることが確認される.

一般に得られる CMC はほとんどがダブルコイルであり, 触媒粒はその先端部分のみ存在し, 中間部分には存在しないので, シングルコイルの場合と異なる成長パターンで成長しているものと考えられる. そこで, CMC の成長パターンを光学顕微鏡を用いてその場観察の予備実験を行った. 観察には長焦点レンズを用い, 通常の反応管で成長している CMC の先端を 9〜12 秒間観察し, 1 秒ごとに連続写真を撮影した. 結果を図 13 に示す. 今回は被写体とレンズの距離が 150 mm くらいあり, 明瞭な写真撮影はできなかった. しかし 1 秒後の先端部分のコントラストと 9 秒後のコントラストは異なり, これを先端部分を回転した SEM イメージ図[13)14)] (今回長焦点レンズで撮影したコイルとは異なるコイル) と対応させると, 先端部分は回転しているものと推定される. 反応時間とコイル長及びコイルピッチから計算されるコイル巻き数との関係から, コイルの回転速度は約 60 rpm と推定される. コイルは 60 rpm の速度で回転し, また反応ガス流の影響で振動しており, さらにレンズとの距離が大きかったため明瞭な写真は得られなかった. 今後これを改良して明瞭な写真・ビデオ撮影を行う予定である.

3.6. ま と め

触媒活性化 CVD (化学気相析出) 法によると, DNA と同様のダブルヘリックス構造のカーボンマイクロコイル (CMC) が得られる. 本研究は, 本来直線状に成長するはずの気相成長炭素繊維が, 条件によってはなぜくるくると巻きながらコイル状に成長するのか? その成長メカニズムは何か? コイリング・キラリティ (巻き方向) を決定する要因は何か, なぜ二重巻きコイルになるのか? など, CMC の成長メカニズムを解明することを目的とする. 本年度は, 先ず CMC の成長パターンと触媒粒のコイル中での挙動について, 詳細な検討を行った. また, CMC の成長状況をその場観察し, 成長パターンを検討した. CMC の多種多様な形態の形成は, その成長メカニズムと密接に関係していることが示唆された. また, 破断面から触媒粒の各結晶面の触媒活性の異方性が示唆された. 長焦点顕微鏡を用いた成長パターンのその場観察から, 先端部分の触媒粒は回転していることが示唆された. 多結晶粉末触媒を用いると右巻きと左巻きのコイルの数はほぼ同じである. 一方, 単結晶触媒では巻き方向 (コイリングキラリティ) 制御が期待されるが, Ni(100) 単結晶触媒を用い予備実験では右巻きと左巻きのコイルの数はほぼ同数であった.

謝辞 CMC の合成は, 主として (株) CMC 総合研究所飯田研究所において行い, 平岩祥平氏のご協力を頂いた. CMC の合成, SEM・TEM 観察は, 東京理科大学理工学部の陳 秀琴博士及び楊 少明博士のご協力を頂いた. また CMC 成長のその場観察は, 岐阜大学工学部の竹内浩太郎氏のご協力を頂いた. CMC 合成装置の組み立て及び実験全般について豊田理化学研究所テクニカルスタッフの石黒睦雄氏及び川合祐三氏に全面的な支援をして頂いた. 記して厚く御礼申し上げます.

文 献

1) A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, and Ph. Lambin, A. A. Lucas, Carbon, **33** (1995) 1759.
2) A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, P. H. Lambin, and A. A. Lucas, Synthetic Metals, **77** (1996) 235.
3) W. Li, S. Xie, W. Liu, R. Zhao, Y. Zhang, W. Zhou, G. Wang, and L. Qian, J. Mater. Sci. **34** (1999) 2745.
4) S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, and J. B. Nagy, Science, **265** (1994) 635.
5) V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, and R. A. Buyanov, J. Mole. Catal. A: Chemical, **158** (2000) 267.
6) S. Motojima, S. Asakura, T. Kasemura, S.Takeuchi, and H. Iwanaga, Carbon, **34** (1996) 289.
7) M. Kawaguchi, K. Nozaki, S. Motojima, and H. Iwanaga, J. Cryst. Growth, **118** (1992) 309.
8) S. Motojima and X. Chen, J. Appl. Phys. **85** (1999) 3919.
9) X. Chen T. Saito, M. Kusunoki, and S. Motojima, J. Mater. Res., **14** (1999) 4329.
10) S. Motojima and X. Chen, "Encyclopedia of Nanosci. and Nanotech"., (Ed. by H. S. Nalwa, American Science Publisher), **6** (2004) 775–794.
11) X. Chen, W.In-Hwang, S. Shimada, M. Fujii, H. Iwanaga, and S. Motojima, J. Mater. Res., **15** (2000) 808.
12) S. Motojima, S. Asakura, M. Hirata, and H. Iwanaga, Mater. Sci. Eng., **B34** (1995) L 9.
13) S. Motojima, X. Chen, W. In-Hwang, T. Kuzuya, M. Kohda, and H. iwanaga, Electrochem. Soc. Proc., **2000-13** (2000) 379.
14) X. Chen, S. Motojima and H. Iwanaga, J. Cryst. Growth, **237-239** (2002) 1931.
15) R. T. K. Baker, 未発表.

回転する超流動 ^{3}He-A 相の Texture と固有角運動量の検出

水崎隆雄*　高木丈夫**

Texture of Rotating Superfluid ^{3}He-A Phase and Detection of Intrinsic Angular Momentum

Takao MIZUSAKI* and Takeo TAKAGI**

The Textures of superfluid ^{3}He-A phase in cylindrical samples have been studied. Experimentally, three types of Textures, Disgyration, Mernin-Ho(axial) and Mermin-Ho(hyperbolic) were found. We study theoretically the stability conditions for those Textures and calculated the spin-wave frequency localized at the soft core of the Mermin-Ho Textures. We extend the calculation to the rotation-speed dependence of the spin-wave frequency of the M-H Texture and found that the spin-wave frequency increases as the rotation speed ω increases. Experimentally we found the spin-wave frequency decreases as ω increases. The discrepancy is attributed to the existence of the intrinsic angular momentum of the Cooper pair, which is oriented along the orbital order parameter $\boldsymbol{l}$.

1. は じ め に

超流動や超伝導は, ボース粒子 (^{4}He の場合[1]) やフェルミ粒子 (金属の超伝導の場合は伝導電子, ^{3}He の超流動の場合[2)3)]は ^{3}He 原子) が 2 個対をつくった Cooper 対がボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) を起こした状態であり, 超流動 (伝導) 状態を表すオーダーパラメターは巨視的な波動関数で記述される. 超流動や超伝導では巨視的な波動関数の存在が, 超流動で粘性のないことや超伝導のマイスナー効果の性質の本質である. また超流動を回転させた時 (超伝導の場合は磁場を印可した時) に見られる量子化した渦 (量子渦) は, 巨視的な波動関数が存在することの証拠である.

豊田研究報告 No. 61 に, Aerogel 多孔質中の異方的超流動 ^{3}He を回転することによって見い出される量子化された渦の運動や[4], スピン超流動に起因する巨視的にコヒーレントな磁化の運動[5]について報告した. 特に, 後者の問題は, 超流動 ^{3}He では Cooper 対の核スピンの状態が 3 重項状態であり, スピンの自由度が生きていることに起因した問題である. その結果, 条件が整えば, 質量流と独立にスピンに関する巨視的波動関数の位相差に比例したスピン超流動 (散逸機構がない) が流れ, コヒーレントに位相が揃った核スピンの運動を可能にしている.

本稿では, ^{3}He の巨視的波動関数が外的パラメター (温度, 磁場, 流れ, 容器との境界条件) でどのように制御されるか, 一番簡単な形状である円筒容器中の超流動 ^{3}He について述べる. 次に, 円筒試料を回転させた時のオーダーパラメターの応答から, ^{3}He で長年の懸案になっている Cooper 対の固有角運動量の検出を行った. その結果, 超流動 ^{3}He の A 相において巨視的な固有角運動量を検出することに成功したので, 報告する.

2. 異方的超流動 ^{3}He について

^{3}He は, 1972 年に Osheroff, Richardson と Lee[6] によって超流動になることが発見されたが, 超流動転移温度は約 1 mK という超低温度であった. ^{3}He 超流動については, 理論的には Vollhard と Wolfle[3], 実験的には Dobbs[2] の教科書に詳しく出ているので, 参照されたい. ^{3}He が超流動になる機構は金属電子が超伝導になる BCS 機構と全く同じものあり, フェルミ粒子が 2 個対になって Cooper 対を組み, Cooper 対が BEC を起こすことで ^{3}He が超流動に転移する.

従来の金属の BCS 超伝導で Cooper 対を作る電子間の引力は格子振動 (フォノン) を通じてのものであり, Cooper 対の軌道の対称性は S 波 ($L=1$) である. 対の波

2010 年 2 月 10 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
(京都大学名誉教授, 福井大学客員教授)
** 福井大学工学部, 応用物理学教室

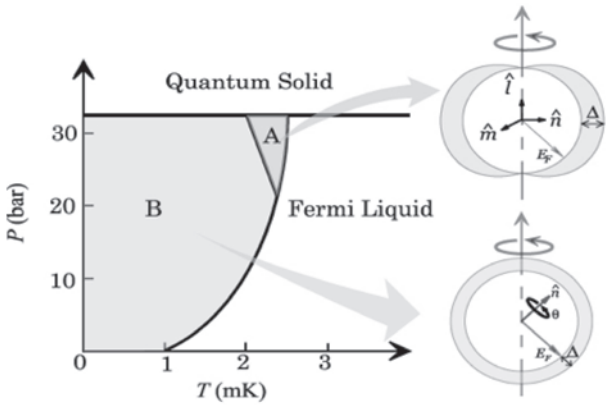


図 1. 超流動 ^{3}He の相図と A 相と B 相の秩序パラメター (A 相の $\boldsymbol{l}$ と B 相の $(\boldsymbol{n},\Phi)$)と超伝導ギャップの模式図.

動関数の軌道部分が粒子交換に対して対称であるので, スピン部分は交換に対して奇関数であり, S＝0 の一重項である. 一方, ^{3}He の超流動の場合は, 原子間に短距離力で強い反発力が働くため S 波の対形成が不利になり, P 波 (L＝1) 対が形成される. 軌道部分が P 波であれば, 核スピン (I＝1/2) に対する対の状態は S＝1 のスピン三重項である. 超流動 ^{3}He は三重項 P 波超流動であることが特徴になっているが, 強相関電子系において UPr_3 や Sr_2RuO_4[7] など幾つかの物質で三重項 P 波超伝導を示唆するものが見つかっている.

まず, 三重項超流動 ^{3}He の基本的事項, 特に巨視的波動関数 (オーダーパラメター) について概略しておく[3]. 図 1. はバルクの超流動 ^{3}He の相図である. 超流動転移温度 T_c は液体の圧力により変化する. 三重項 P 波超流動のオーダーパラメター (巨視的波動関数) は, 軌道 L＝1 (P 波) の 3 成分とスピン S＝1 の 3 成分 (三重項) の自由度をもつ 3 行 3 列のマトリックス (複素数であるので 18 成分) で表され, 多自由度超流動である. 多自由度超流動の現れとして, 図 1. に示されるように, 高温, 高圧側に A 相, 低温, 低圧側に B 相と云う二種類の超流動が存在する. これに磁場を掛けると新しいもう一つの相, A_1 相が出現するので, 現在までに見つかっている超流動 ^{3}He は 3 種類である.

図 1. に A 相と B 相のオーダーパラメターと超流動ギャップを模式的に示している. A 相は超流動のエネルギーギャップが異方的で, 両極にノードを持つ. また, スピン部分は $|\downarrow\downarrow>$と$|\uparrow\uparrow>$対からなり, $(|\downarrow\uparrow>+|\uparrow\downarrow>)$対はなく, Equal Spin Pairing 状態 (EPS) といわれている. A 相は軌道部分のギャップの両極間をつなぐ異方性軸 $\boldsymbol{l}$ とスピン部分の異方軸 ($|\downarrow\downarrow>$と$|\uparrow\uparrow>$の量子化軸) に関係した $\boldsymbol{d}$ の二つの単位ベクトルによってオーダーパラメターが表される. 一方, B 相はエネルギー・ギャップは等方的であり, またスピンの状態は$|\downarrow\downarrow>$, $|\uparrow\uparrow>$と $(|\downarrow\uparrow>+|\uparrow\downarrow>)$ 対を等しく含んでいる. B 相のオーダーパラメターは, 軌道とスピンの空間を相対的に $\boldsymbol{n}$ ベクトルの周りに ϕ だけ回転させる回転マトリクス R $(\boldsymbol{n},\phi)$ で表される. 超流動状態は A 相では $(\boldsymbol{l},\boldsymbol{d})$, B 相では $(\boldsymbol{n},\phi)$ に対して完全に縮退しているが, 双極子相互作用, 境界条件, 磁場, 流れ等によって縮退がとけ, 境界条件とその他の縮退を破る相互作用との競合により, $(\boldsymbol{l},\boldsymbol{d})$ および $(\boldsymbol{n},\phi)$ が空間的に非一様な織り目模様 (Texture) が出来る. 超流動 ^{3}He の Texture は液晶と似たものであるが, オーダーパラメターの内部自由度が大きいため, 大変興味深い Texture が出現する. $(\boldsymbol{l},\boldsymbol{d})$ および $(\boldsymbol{n},\phi)$ が量子化された渦の構造をきめることになり, 磁場, 回転速度, 温度等を変えるとそれに応じて多彩な量子渦が出現する[2)3)].

本報告では, 種々の条件下での巨視的波動関数がどのように制御されるのかを最も単純は円筒容器中の A-相で考察し, NMR の実験から決定する. またそれを回転させた時に Texture がどのように変形するのかを考察し, その結果から Cooper 対の持つ固有角運動量 (Intrinsic Angular Momemtum. IAM) を検出する.

これ以後は, 超流動 ^{3}He の A 相についてのみ扱う.

3. 超流動 ^{3}He の A-相の Cooper 対の固有角運動量

固有核運動量の問題は, 超流動 ^{3}He が見いだされて以来議論されてきた問題である. BCS 状態は, フェルミ球の表面近傍の 2 対のフェルミ粒子が弱い引力を受けて Cooper 対を形成した状態であるが, 対とフェルミ球の内部の関係がどうなっているかという問題, つまり, フェルミ球の底の粒子はペアなのかどうかという問題である. BCS 状態の比熱, 熱伝導などの熱的な性質やギャップの測定では, 対を組んでいる数は測定には出てこないので, フェルミ球の底までペアを組んでいるかどうかという事には依存しない.

固有角運動量 (IAM) とは, Cooper 対が持つ固有の角運動量のことで, BCS 理論では超流動 ^{3}He の A 相では, 対一個当たりの固有角運動量は $\hbar$ であり, 角運動量の向きは前の章で定義した $\boldsymbol{l}$-ベクトルの方向である. マクロな N 個の粒子から成る系の A 相の固有運動量を $\boldsymbol{L}_0$ で現すと,

$$L_0 \approx \left(\frac{N}{2}\right)\hbar\left(\frac{\Delta}{E_F}\right)^n \qquad (1)$$

ここで Δ は超流動ギャップ, E_F はフェルミエネルギーである. 式中の 2 は Cooper 対は ^{3}He 2 個からなるために付けた. $(\Delta/E_F) \sim 10^{-3}$ 程度であるから, Cooper 対の数, $(N/2)\cdot(T_c/T_F)^n$ は指数 n によって大きく異なる. 多くの理論家が n について考察しているが, 大別して n＝0, 1 と 2 に分かれている. 指数 n＝0 の立場[8)~13)]では,

当然フェルミ面の底までの全ての粒子がペアを組んでいると考える. 指数 $n=1$ の立場[14)15)]では, 対が実際に形成されるのは全体の（Δ/E_F）程度であり, その他の粒子はフェルミの基底状態を占めているだけであり, 対形成に寄与しないという考え方である. $n=2$ の立場[15)~24)]では, 対の波動関数がコヒーレンス長 ξ_0 程度に広がっているので, 巨視的スケールでは固有角運動量はキャンセルされて, 最終的に残るのはキャンセル出来ない $(a/\xi_0)^2$ 程度であるという事である. ここで a は粒子間の平均距離で, $\xi_0 \sim \hbar v_F/\Delta$ の関係を用いると (1) 式の $n=2$ に対応する. 非常に多数の理論の論文が出ているので全部を網羅する事は出来ないが, 一部は夫々の場合に分けて文献を挙げておいた.

実験的検証は, 唯一 Manchester 大学の Hall 等[25)]のよって行われた. 彼らは, 超流動 ^{3}He 中のダイアフラムの固有振動の測定から, 回転によって導入された渦による慣性モーメントの変化をもとめ, 渦の角運動量を推定し, (1) 式の n は 2 である事を示唆した. この結果は本報告書の結果と一致しないが, Hall 等は渦の構造が異なる事や測定量がダイヤフラムの慣性モーメントに対する間接的なレスポンスから出しているが, 固有角運動量は測定量と方法に依存しているのかも知れない.

4. 円筒容器中の超流動 ^{3}He の A-相の Texture

巨視的波動関数は種々の外部変数によって制御される. A 相のオーダーパラメター, $\boldsymbol{l}$- と $\boldsymbol{d}$-ベクターが空間的に変化する時は Texture と言われ, 多様な Texture がある. ここでは, 通常の実験で場合にみられる円筒容器中の A 相の場合について議論しよう. まず, $\boldsymbol{l}$-ベクトルの境界条件は, $\boldsymbol{l}$ がギャップのノードの方向である事から推測されるように, $\boldsymbol{l}$ は容器の壁に垂直になる. この境界条件は対当たりギャップのオーダーのエネルギー変化が伴うので, 他の外場の影響と比べて非常に強い拘束条件である. 円筒試料では, $\boldsymbol{l}$ は表面に垂直になるので, 中心部には必ず位相欠陥が生じる.

図 2 に 3 種類の Texture の構造を示す. いずれも Texture も中心分に $\boldsymbol{l}$ のつじつまを会わせるために, 特徴的な位相欠陥を持つ. 詳しい構造は各種の異方性エネルギ (式(3)) の議論の後で述べる. 本論文では, 特異点の存在しない A 相のオーダーパラメターの連続的な変形で出来る構造である Mermin-Ho Texture (M-H)[28)] について考察する. 特異点が無く, 連続的な変形が可能なこの構造は IAM を議論する最適な系といえる. この章と 5 章で, M-H を回転させて, IAM が存在するとした場合と, 存在しないとした場合について構造の応答を計算する. さらに, 得られた渦構造に局在した固有のスピン波 NMR 共鳴振動数を求め, 6 章で実験と比較する.

A 相の秩序変数は, 軌道部分の j とスピン部分の μ に

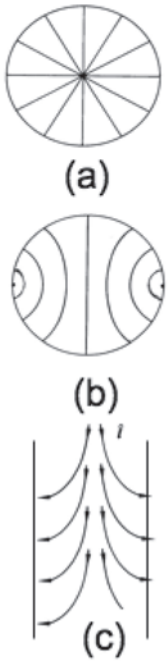


図 2. 円筒容器中の A 相の 3 種の $\boldsymbol{l}$-Texture
(a) Disgyration 型, (b) Pan-Am 型, (c) Mermin-Ho 型

対する 3 行 3 列の行列の成分, $A_{\mu j}$ で表され,

$$A_{\mu j} = \Delta d_\mu (m_j + n_j) \tag{2}$$

で与えられる. ここで. Δはギャップの大きさ, 前述の軌道 $\boldsymbol{l}$ は $l = m \times n$ で与えられる. 超流動 A 相を半径 $\boldsymbol{R}$ の円筒容器に閉じ込め, 円筒軸を z-軸にとり, それに沿って系を速度 ω で回転させる. 磁場 $\boldsymbol{H}$ は円筒軸に沿って印加し, その強度はダイポール相互作用よりも充分大きいとする ($H \gg 2$ mT). このとき, $\boldsymbol{d}$-ベクトルは基本的に xy-平面内に拘束される. 全自由エネルギー密度 $f_{\rm tot}$ [30)]は, 双極子相互作用のエネルギー $f_{\rm dip}$, 磁気エネルギー $f_{\rm mag}$, 運動エネルギー $f_{\rm kin}$ [30)]および IAM からの寄与 $f_{\rm IAM}$ の和となる.

$$f_{tot} = f_{dip} + f_{mag} + f_{kin} + f_{IAM} \tag{3}$$

各エネルギーの具体的な表記は, $\boldsymbol{l}$ と $\boldsymbol{d}$ を用いて

$$f_{dip} = -\frac{g_D}{2}(l \cdot d)^2 \tag{4}$$

$$f_{mag} = \frac{g_M}{2}(H \cdot d)^2 \tag{5}$$

$$\begin{aligned} f_{kin} = \frac{1}{2}[&\rho_\perp v^2 + (\rho_\parallel - \rho_\perp)(l \cdot v)^2 + 2Cv \cdot (\nabla \times l) \\ &- 2C_0(v \cdot l)(l \cdot \nabla \times l) + K_s(\nabla \times l)^2 + K_t(l \cdot \nabla \times l)^2 \\ &+ K_b |l \times (\nabla \times l)|^2 + K_5 |(l \cdot \nabla) d|^2 \\ &+ K_6 \sum_{i,j} \left| (l \times \nabla)_i d_j \right|^2] \end{aligned} \tag{6}$$

である. ここで $\boldsymbol{v}$ は超流動成分の速度 v_s と常流動成分の速度 v_n の差で, m_3 を ^{3}He 粒子の質量として,

$$v = v_s - v_n = \frac{\hbar}{2m_3}\sum m_j \nabla v_j - \omega \times r \qquad (7)$$

と表される. 式 (4)–(6) の各係数は, 弱結合の場合に与えられる (文献 3) の (6. 101), (6. 115), (7. 21), (7. 22) を参照). 以下の計算では, 弱結合極限のものを用いる. 常流動は回転数 ω の剛体回転をしている. また IAM が存在すれば (式 (1) で n＝0 の場合), 回転下での IAM の自由エネルギー密度への寄与 f_{IAM} は, 式(1)を用いて,

$$f_{IAM} = -\omega \cdot L_0 = -\omega \cdot \rho_{\parallel} \frac{\hbar}{2m_3} l \qquad (8)$$

である. IAM の寄与の有無は, この項を加えるか除去するかによりなされる. 式 (6), f_{kin}, の第 1 項から第 4 項までは流れのエネルギー, 第 5 項から第 9 項までは波動関数の空間変化に伴う, いわゆる Bending エネルギーである.

式 (3) を外部パラメターの下で極小化する事により $\boldsymbol{l}$ と $\boldsymbol{d}$ の Texture が決まる. 1) 流れのエネルギーの効果により, $\boldsymbol{l}$ は $\boldsymbol{v}$ に平行 (又は反平行) になる傾向がある. 2) 双極子相互作用を表す式 (4) が, 唯一軌道空間とスピン空間を結びつける相互作用であり, $\boldsymbol{l}$ と $\boldsymbol{d}$ の間の相対的角度に関係し, ^{3}He 超流動において重要な役割を果たす. F_{dip} により, $\boldsymbol{l}$ と d は平行 (あるいは反平行) になる傾向がある. 3) 式 (5) は磁化を $\boldsymbol{M}$ とすると, $-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}$ の項であり, $\boldsymbol{d}\perp\boldsymbol{M}$ で定義されるので, 平衡状態では $\boldsymbol{d}$ は $\boldsymbol{H}$ に垂直になる. 4) $\boldsymbol{l}$ の境界条件 (試料壁) は, $\boldsymbol{l}\perp$ 壁である.

これらの $\boldsymbol{l}$ と $\boldsymbol{d}$ の向きを決める効果が競合するので, 超流動 ^{3}He には幾つかの特徴的な長さがある. 双極子相互作用と Bending エネルギーをバランスさせたときに出てくる双極子ヒーリング長 ξ_{D} $((g_{\mathrm{D}}/\mathrm{K})^{1/2}$ で, 温度変化なし), 磁気エネルギーと Bending エネルギーのバランスで決まる磁気ヒーリング長 ξ_{H} $((g_{\mathrm{H}}/KH^2)^{1./2} \backsim 1/H)$, 超流動のコヒーレンス長 $\xi(T)$ がある. $\xi(T) = \xi_0(1-T/T_c)^{-1/2}$ で表され, ξ_0 は圧力によるが 10^2-10^3 nm である. ξ_{D} は大体 10 μm である.

図 2 は, 半径 R が ξ_{D} の数倍より大きい円筒試料で考えられる Texture の $\boldsymbol{l}$ の様子の様子である. 磁場がなければ, 双極子相互作用 (式(4)) を最小にするために, $\boldsymbol{d}$ は $\boldsymbol{l}$ に平行になり, d の Texture は図に示された $\boldsymbol{l}$ の Texture と全く同じである. (a) は Disgyration 型[26], (b) は Pan-Am 型[27], (c) は Mermin-Ho 型 (M-H)[28]と言われる. いずれも円筒試料容器の表面で, $\boldsymbol{l}$ は垂直になっている. (a) と (b) は面内(x-y 面)2 次元構造をしており, (a) においては中心に A 相の超流動がつぶれた特異点 (線), (b) においては円筒試料容器の両サイドに特異点 (線) が

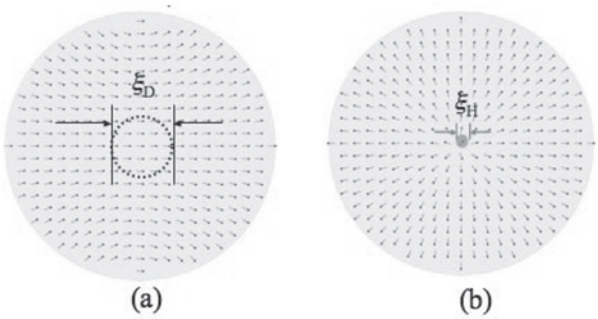


図 3. 磁場中の 2 種類の Mermin-Ho の $\boldsymbol{d}$-Texture

ある. この特異点は Δ 程度のエネルギーの損失を伴うので, 特異点のコアーの大きさ (半径) は ξ(T) 程度である. (c) の図は軸方向の断面を示したものであるが円筒対称性をもつ 3 次元構造を持ち, 壁では $\boldsymbol{l}$ は面内を向いているが, 中心では $\boldsymbol{l}$ が z-軸に平行になり, 至る所連続で, Flare-out Texture である. 従って中心部を soft-core vortex を言う. 磁場 (≫25 mT) が円筒試料の z-軸方向に印可されると, $\boldsymbol{d}$ は面内に強く拘束されるので, $\boldsymbol{d}$ の Texture を考慮すると 2 種類の M-H (M-H(axial)と M-H(hyperbolic)[29]) が出現する. 2 種類の M-H の $\boldsymbol{d}$-Texture を図 3 に示す.

M-H(axial) の $\boldsymbol{d}$ は $\boldsymbol{l}$ に平行を保ち, コアーの所で磁気エネルギーで損をしているので, コアーの大きさは大体 ξ_{H} である. 一方, M-H(hyperbolic) は $\boldsymbol{d}$ が面内に拘束されているので, コアー付近では双極子エネルギーの損があり, コアーのサイズは大体 ξ_{D} である. M-H (hyperbolic) の $\boldsymbol{d}$-Texture はコアーの所では一様であり, コアーの近傍の $\boldsymbol{l}$-Texture は図 2 に示す通りである.

M-H Texture の興味深い特徴は, 式 (7) の第 1 項の $\boldsymbol{v}_{\mathrm{s}}$ を計算すると, 試料を回転させなくても静止状態で, コアーの内側では零であるが, 外側で超流動の自発的な流れが存在し, 超流動の流れは $r = R$ では渦度 1 に対応する. 渦度の向きは中心の $\boldsymbol{l}$ の向きと一致し, 上向きと下向きが縮退している. 回転下では, この縮退が解けるので, 後に述べる実験では, 回転下で M-H をつくり, 中心での $\boldsymbol{l}$ の向きを制御する.

5. Mermin-Ho Texture と Spin 波の計算

Texture の構造と (a)-(c) の安定性を調べるために, 夫々の Texture に対して, 単位長さ当たりの自由エネルギー,

$$F_{tot}[d(r), m(r), n(r)] = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^R r dr \, f_{tot}[d(r), m(r), n(r)] \qquad (8)$$

を秩序変数 $\underline{\boldsymbol{d}}$, $\boldsymbol{l}=\boldsymbol{n}\times$m の変分問題として解き, 夫々の Texture の構造とそのエネルギーを求めて比較する. 空間のスケールは ξ_{D} で, 回転速度は量子化された渦度を単位量変化させるため の回転角速度 ω_0,

$$\omega_0 = \hbar/2m_3R^2 \qquad (9)$$

で規格化する. 以下の計算では $\xi_D = 10\ \mu$m, 我々の用いたサンプルの円筒試料の半径 $R = 50\ \mu$m に対して ω_0 は 4.2 rad/sec である. ξ_D, ω_0 が共に温度変化しないので, 計算は温度に依存しない. ここでは実験に併せて $B = 26.7$ mT とする. Disgyration (図 2 (a)) や Pan-Am は singular なコアーを持つので, T_C の極く近傍で $\xi(T)$ が発散して, $\xi(T) > \xi_D$ の場合を除いて M-H (図 2 (c)) が安定である. 以下 M-H に限って議論する.

z-軸周りに正の循環を持つ Mermin-Ho Texture の秩序変は, $\boldsymbol{l}$ の極角 β と方位角 α を用いて,

$$\begin{aligned}\hat{m} + i\hat{n} = \frac{1}{2}\exp(i\beta(r))[&(\cos\beta(r)\cos\alpha(r)\\ &- i\sin\alpha(r))\hat{e}_x\\ &+ (\cos\beta(r)\sin\alpha(r) + i\cos\alpha(r))\hat{e}_y\\ &- \sin\beta(r)\hat{e}_z] \end{aligned} \qquad (10)$$

ここで, $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{n} \times \boldsymbol{m}$ の関係を満たす. 図 3. に示した通り, スピン空間の秩序変数である $\boldsymbol{d}$ には, 2 通りのトポロジーが異なる配置がある. 一つは, (b) に示す M-H(axial) で, $\boldsymbol{d}$ が軸対称であり, 変分の初期状態として, $\boldsymbol{d}//\boldsymbol{l}$ とする. もう一つは, (a) に示す M-H(hyperbolic) で, $\boldsymbol{d}$ が双曲線型であり, 初期状態として, $\boldsymbol{d} = \hat{e}_x$ (面内一様) とする. $\boldsymbol{d}$ は磁場に垂直な面内ではどちらを向いていても良いが, 面内の対称性の破れる方向は, NMR の高周波磁場が掛かっている方向 (y-軸) に対して $\boldsymbol{d}$ は x-軸に向く. 二種類の Mermin-Ho Texture に対して, いろいろな回転速度を与えた状態で, 自由エネルギーを極小とする Texture $(\boldsymbol{l}(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{d}(\mathrm{r}))$ を変分問題として求める. この変分問題は Thuneberg によって開発された局所的滑降法[31]を用いて解く.

静止下 ($\omega = 0$) における M-H(axial) と M-H (hyperbolic) に対して式 (7) の自由エネルギーを R/ξ_D の関数として図 4 (a) に示す. $R/\xi_D < 8$ では M-H(hyperbolic) が安定, $R/\xi_D > 8$ では M-H(axial) が安定である. 実験で用いたサンプルは $R/\xi_D \sim 5$ であるので, 計算結果から最も安定な Texture は M-H(hyperbolic) が期待される. 図 4 (b) に後述する NMR 共鳴信号の計算手法 (式(15)) により求めた 2 種類の Mermin-Ho 構造のコアー部分に局在したスピン波の NMR 共鳴振動数のサイズ依存性を示す. ここでスピン波の周波数シフト $R_t^2 = (f - f_L)/(\Omega_A^2/\omega_L)$, $f_L = \omega_L/2\pi$ は Larmor 周波数である. 両者の共鳴振動数は明確に異なり, これを観測することで, 系の Texture を同定することができる.

図 5 に, $R/\xi_D = 5$, $\omega = 0$ の場合, M-H (hyperbolic) の $\boldsymbol{l}$-(図 (a))と $\boldsymbol{d}$-Texture (図 (b). 図 3 (a) と同じ) を示す. この場合は $\boldsymbol{d}$ は面内に拘束されている. $\boldsymbol{l}$-Texture は中心部の半径 ξ_D 程度で, $\boldsymbol{l}$ が面に大体垂直になっているが,

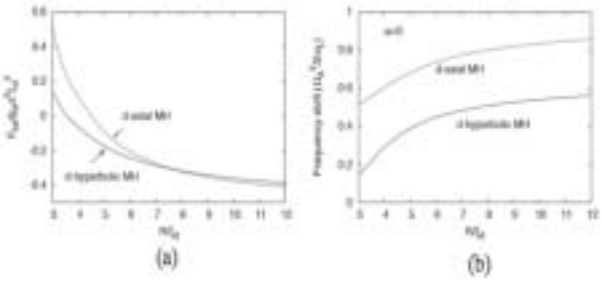


図 4. 2 種類の M-H Texture, M-H(axial) と M-H(hyperbolic). (a) Free energy vs R/ξ_D, (b) コアーに局在したスピン波の周波数 R_t^2 vs. R/ξ_D

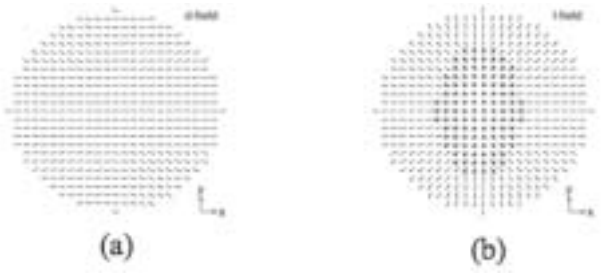


図 5. $R/\xi_D = 5$, $\omega = 0$ での M-H(hyperbolic) の (a) $\boldsymbol{d}$-Texture と (b) $\boldsymbol{l}$-Texture

$\boldsymbol{d}$-Texture の非対称性を反映して y-軸方向に多少のびた楕円形のコアーをしている. 一方 $\boldsymbol{d}$-Texture は面内であるので, $\boldsymbol{l}$-Texture のコアー部分と y-軸方向の狭い範囲で $\boldsymbol{d}//\boldsymbol{l}$ の双極子ロックからはずれており, 双極子ポテンシャルが- $g_D(1-(r/\xi_\Delta)^2)$ の様に変化し, スピン波のモードがこのポテンシャルにトラップされ局在する.

ここで, このような Texture の NMR のスペクトルについ述べる. 一様な Texture を持つ超流動 ^{3}He の磁化 $\boldsymbol{M}$ の運度方程式は, Leggett[32] によって提示され, スピン空間の秩序変数 $\boldsymbol{d}$ と双極子相互作用 (式 (4)) を通じて非線形に結合した微分方程式で与えられる. Leggett 方程式[32]の $\boldsymbol{M}$ と $\boldsymbol{d}$ の平衡状態の周りの微小変化として解くと, NMR の横磁化共鳴周波数 $f = \omega/2\pi$ は,

$$\omega = \omega_L + \frac{\Omega_A^2}{2\omega_L}\cos\beta \qquad (11)$$

で与えられる. 横磁化共鳴とことわったのは, 超流動 ^{3}He では, 磁場方向に NMR の高周波磁場を掛けても共鳴吸収がおこり, これを縦共鳴と言う. ここで Ω_A は A 相における双極子相互作用の大きさで, $\Omega_A^2 = 6\gamma^2 g_D/5\chi_A$, γ は ^{3}He の磁気回転比, χ_A は A 相の核帯磁率である. ここで取り扱う非一様場な Texture の NMR では, $\beta(\boldsymbol{r})$ の空間変化が ξ_D に比べて緩やかな場合は, 局所的に決まる双極子のトルクを Leggett 方程式に入れる近似が用いられ, 式 (11) の β に $\beta(\mathrm{r}, \phi)$ を入れると良い. 一方, M-H の中心分のコアーの所は, 空間変化のスケー

ルが ξ_D で決まるので, 上記の様な局所近似は適用出来なくて, 双極子相互作用のポテンシャルにトラップされて局在したスピン波の近似が適用出来, NMR の共鳴周波数はスピン波の固有周波数に等しい. 高周波磁場を y-軸方向に加え時の $\boldsymbol{d}$-ベクトルの振動振幅を $g(x, y)$ とすると, *NMR* の *Lagrangian* は, 以下のように与えられる[33].

$$L(g_x^*(r), (r), g(r)) = \int dr^2\{\delta^2 f_{kin}[g_x^*, g_y^*, g] + \delta^2 f_{pot}[g]\} \quad (12)$$

$$\delta^2 f_{kin} = K_6(g_x^2 + g_y^2) + (K_5 - K_6)(l_x^2 g_x^2 + l_y^2 g_y^2 + 2l_x l_y g_x^* g_y^*) \quad (13)$$

$$\delta^2 f_{pot} = \left[(l\cdot d)^2 - (l\cdot e_0)^2 + \xi_D^2\{K_5|(l\cdot\nabla)d|^2 + K_6\sum_{i,j}[l\times\nabla)_i d_j]^2\}\right]g^2 \quad (14)$$

ここで, $g_x^* \equiv \partial g/\partial x$ など, $e_0 = e_z \times dl/|e_z \times d|$ は $\boldsymbol{d}$ の振動方向をあらわす単位方位ベクトルである. 共鳴振動数とスピン波関数, g は, 変分方程式を壁面で, 法線方向へのスピン流が存在しないという境界条件のもとで解くことで得られる. 有限要素法 (FEM) により解いて得られた基底状態の共鳴振動数 (スピン波の周波数シフト, $R_t^2 = \Delta\omega/(\Omega_A^2/2\omega_L)$) は,

$$R_t^2 = min\left[\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 dr\left\{\left(\frac{\xi_D}{R}\right)^2 \delta^2 f_{kin} + \delta^2 f_{pot}\right\}\right] \Big/ \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 drg^2 \quad (15)$$

で与えられる. 回転速度 $\omega = 0$ の場合に, この方程式をいろいろな容器径に対して解いて, 図 4(b) に示した. M-H(axial) と M-H(hyperbolic) は $\boldsymbol{l}$-Texture はほとんど同じであるが, $\boldsymbol{d}$-Texture と双極子相互作用が異なるので, スピン波の周波数 R_t^2 は, 異なることに注意する. 因に, $R/\xi_D = 5$ の場合は M-H(axial) では $R_t^2 = 0.7$, M-H(hyperbolic) の場合は $R_t^2 = 0.4$ である.

この計算を回転数 ω の場合に拡張することは簡単であるがその前に, 今までの $\omega = 0$ の計算と実験で得られた NMR のシグナルを比較して, Texture を同定する.

6. 円筒容器中の超流動 ^{3}He-A 相の NMR の実験

図 6 に回転する円筒試料中の超流動 ^{3}He に実験に用いたサンプル・セルを示す. 円筒容器は “D = 100 μm cell” で示されているように, 内径 50 μm, 長さ 15 mm プラスチックのチューブを約 100 本束ねたもので, チューブとチューブの間の空間は Stycast で埋められている. 回転軸と NMR 用の磁場 (H = 26.7 mT) は円筒容器の軸方向である. ^{3}He サンプルの圧力は 31.5 bar で, 図 1. に示されたように, 温度を下げていくと, T_c = 2.46 mK で

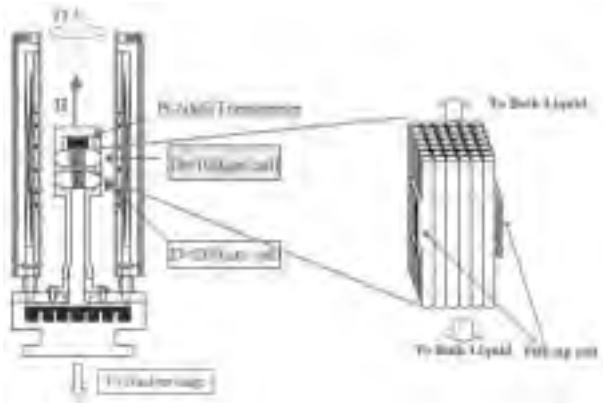


図 6. 回転する円筒試料中の A 相のサンプル・セル

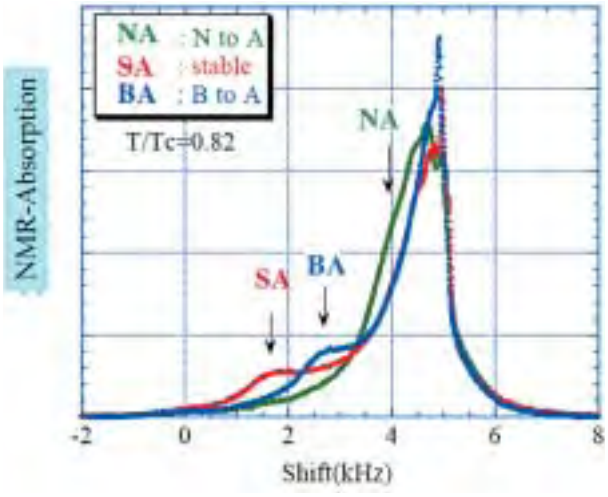


図 7. 3 種類の Texture の NMR スペクトル

A 相に, T/T_c ～0.75 で B 相に転移する. 尚, D = 200 μm で示したサンプルは, 内径 100 μm の円筒サンプルで, 渦の生成, 消滅に実験に用いられたもの[34]で, 本報告書では触れない. サンプル・セルは核断熱消磁冷凍機によってサブ mK 領域まで冷却可能である. サンプル全体が回転し, 最大 1 回転/秒まで回転させた.

図 7. は, T/T_c = 0.82 で観測された, 静止状態の A 相の NMR の吸収スペクトルである. 横軸のシフトのゼロは Larmor 周波数 f_L である. 冷却過程の違いにより, 3 種類のシグナルが観測された. NA (ミドリのライン) で示されるものは, 常流動状態から, T_c を通って A 相に冷却した直後のものであるが, 大きな擾乱を与えなければ, 安定であるが, ヘリウムの継ぎ足しや急激な温度変化 (バルクの ^{3}He にヒートパルスをいれる) があると, SA (赤色のライン) に転移する. BA (青色のライン) は初めに B 相から出発し, 温度上を上げて A 相にしたときに観測されるシグナルである. このシグナル BA も, NA と同様に大きな擾乱が入ると SA に転移する. 一度 SA に転移すると逆向きの転移がないので, この温度では SA

が安定な Texture である.

NA のシグナルの特徴は,主たるシグナル (シグナルのピークの部分) は大きなシフトを示し, バルクの $\Omega_A(T)$ の値を用いて R_t^2 を求めると, $R_t^2 = 1$ である. シグナルはピークから低周波側に緩やかに減少しており, コアーに局在したスピン波の寄与がない. この事から, NA は図 2(a) に示された Disgyration 型の Texture のシグナルである. Disgyration 型のコアーのサイズは ξ_0 (T) であるが, T_c で発散しているので T_c 通過時にこの Texture が出来て, 過冷却したものである. この温度では ξ_0 は 10 nm のオーダーであり, コアーからの NMR のシグナルはない.

BA のシグナルは NA と同じような主たるシグナル ($R_t^2 = 1$) に加えて, $R_t^2 = 0.5-0.6$ の所に明確なスピン波のピークが観測される. このピークは M-H のソフト・コアーに局在したスピン波のシグナルである. 図 2(b) に示したように, M-H(axial) の方はスピン波の R_t^2 が大きく, 今のサンプルの大きさ (R/ξ_D-5) の計算で予言される R_t^2 が 0.7 であることから, BA は M-H(axial) であると推定される. B 相から A 相にしたときに, M-H(axial) が生成する理由は不明であるが, B 相の ***n***-Texture が Flare-out Texture である事 (文献 3) の 7.9.2 章参照) と関連していると考えられる.

SA はエネルギー的に最も安定な Texture である. $R_t^2 = 0.3$ の所に, ソフト・コアーに局在したスピン波のシグナルが見える. 図 4(a) の結果から M-H(hyperbolic) がエネルギー的に最も安定である事や (b) の R_t^2 の計算の結果から, SA は M-H(hyperbolic)である.

7. Mermin-Ho(hyperbolic)のスピン波周波数の回転速度依存性と固有角運動量

SA は M-H(hyperbolic) 型であることが分かったので, M-H(hyperbolic) 型のスピン波の周波数の回転速度依存性の計算結果を示す. IAM の項は式 (8) の形で取り入れているので, IMA は静止状態 ($\omega=0$) では Texture の形には影響しない. 式 (15) を用いて, 固有角運動量の項を入れた場合 (実線)と, 入れなかった場合 (点線)について, 幾つかの R に対して R_t^2 vs. ω を図 8. に示す. $\omega=0$ では両方の場合が縮退している. ξ_D の値は正確には分かっていないので, ここでは 10 μm としているが, 観測された $R_t^2 = 0.35$ に会わせるためには 12.5 μm ぐらいが良い.

M-H のコアーに局在するスピン波の周波数の回転速度依存性の計算方法は 5 章で説明した通りであるが, 物理的描像と固有角運動量の効果をを明確にするために次のモデルを示す. ***l***-Texture と ***d***-Texture は図 5.に示す通り d-Texture の x-y 面内の非対称性を反映して, コアーの形は円筒対称ではないが, 図 9.に示すように円筒対称性なコアーを近似する.

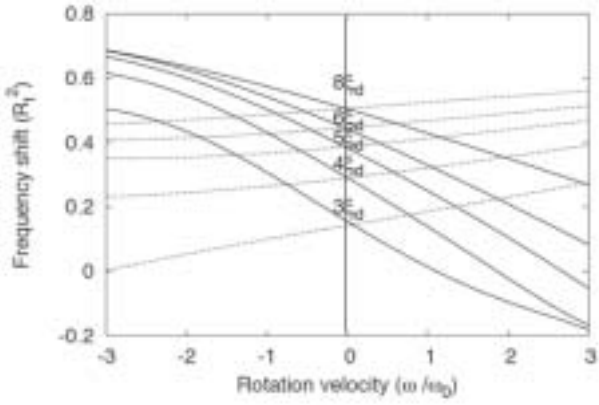


図 8. スピン波周波数の回転速度依存性.
幾つかの $R = n\xi_D$ について, 実線は固有角運度量 (式(8)) を入れた場合, 点線は入れなかった場合.

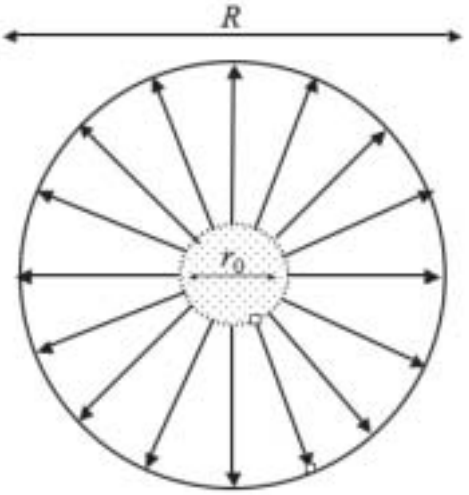


図 9. M-H(hyperbolic) の近似的な ***l***-Texture

コアーの半径を r_0 とし, $R > r > r_0$ では ***l*** は完全に面内で flare-out Texture, $r_0 >$ r では完全に ***l*** は面に垂直とする. 式 (6) を変形して ω の 1 次に比例する項を括り出し, ω の 2 次を無視すると, 式 (3) は,

$$F_{tot}(\omega) = F(0) - L\cdot\omega - L_{int}\cdot\omega \qquad (16)$$

$$L = r\times\Big[\rho_\perp v_s + (\rho_{/\!/}-\rho_\perp)(l\cdot v_s) + C(\nabla\times l) - C_0 l[l\cdot(\nabla\times l)]\Big] \qquad (17)$$

式 (17) の L は Texture の空間変化からくる超流動流の角運動量であり, 図 9. の様な ***l***-Texture ではコアーの所 ($r<r_0$) は超流動流がないのでゼロ, コアーの外 ($r<r_0$) では一様に単位面積あたり $\rho_{/\!/}\hbar/2m_3$ である. 一方, $L_{int} \propto l$ であるので, コアーの外から ω ・ L_{int} への寄与はなく, コアー内の L_{int} が効く. 回転下では式 (16) を最小に, 即ち $(L+L_{int})_z$ を最大にするように Texture は

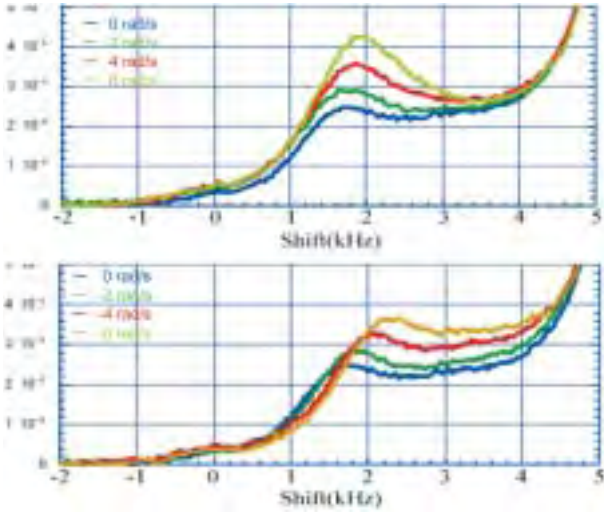


図 10. M-H(disgyration) の NMR スペクトル (スピン波の部分の拡大図) の回転速度依. 上は正回転, 下は負回転のデータ.

変形する. 双極子相互作用のロックはコアー部分と y 軸方向の狭いライン上の部分は外れているが, それを無視して,

$$\Delta F_{tot} = F_{tot}(\omega) - F_{tot}(0) \approx -\pi(R^2 - r_0^2)\omega L + (L_{\rm int}\omega + g_D)\pi r_0^2 + K \qquad (18)$$

$\omega = 0$ の場合, 式 (18) を最小にする r_0 は,

$$r_0^2(0) = K/\pi g D \approx \xi_D^2,$$
$$r_0^2(\omega) \approx \xi_D^2\left(1 - \frac{\omega\cdot\Delta L}{2g_D}\right) \qquad (19)$$

ここでは, $\Delta L = L - L_{\rm int}$ で, Texture からくる単位体積当たりの $\boldsymbol{L}$ と IAM の $L_{\rm int}$ の差である. コアーの大きさに対する回転の効果は $\Delta L = L - L_{\rm int}$ の負号に依存し, $r_0^2(\omega)$ は増減する. スピン波は式 (20) で近似される双極子相互作用にトラップされた波である.

$$V_{pot} \approx -g_D\left(1 - (r/r_o(\omega))^2\right) \qquad (20)$$

ここで, 式 (20) の括弧の前の係数が, コアーの中心部では $\boldsymbol{l} \perp \boldsymbol{d}$ であるので, g_D である事に注意する (ω に依存するのは $r_0(\omega)$ だけ). このポテンシャルのスピン波の周波数は式 (15) で与えられるが, 近似的に,

$$R_t^2 \propto \sqrt{\frac{g_D}{r_o^2(\omega)}} = R_t^2(0)\left(1 + \frac{\omega\cdot\Delta L}{4g_D}\right) \qquad (21)$$

ここの議論から分かるように, $L_{\rm int}$ がなければ, ΔL が正になり, 図 8. の点線で示されるように $R_{\rm t}^2$ vs. ω の傾きが正になり, $L_{\rm int}$ を入れて初めて傾きが負になる事を注意しておきたい.

M-H(Disgyration) 型の Texture を得るには, NA またが BA のシグナルが見える状態から初めて, 回転状態

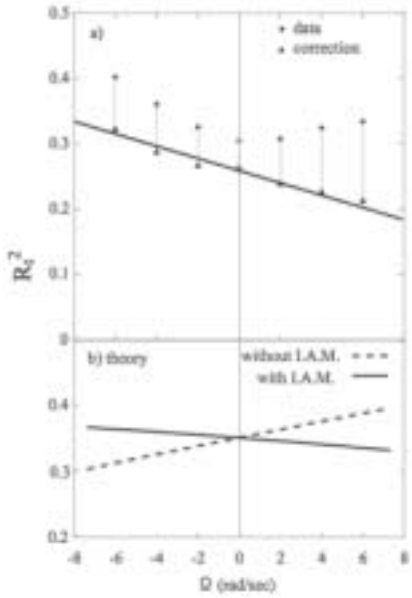


図 11. スピン波の周波数 ($R_{\rm t}^2$) の回転速度依存性
(a) ダイヤモンドは実測値, 三角はバックグランドのシグナルを差し引いて補正した. 下の図は, 図 8. の $R = 5\xi_{\rm D}$ の場合のグラフと同じ.

でバルクの ^{3}He に熱パルスを入れる事が重要である. ヒート・パルスによってサンプルのチューブに熱カウンター流 $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_{\rm s} - \boldsymbol{v}_{\rm n}$ が生じ, 式 (6) の第 1 項と 2 項の効果により $\boldsymbol{l}$ は $\boldsymbol{v}$ の方向に平行あるいは反平行に向くことが, Texture の転移を引き起こしていると考えられる. M-H はコアー部分で $\boldsymbol{l}$ が上向きと下向きが縮退しているので, 回転下で NA 又は BA を M-H に転移させる事により M-H の $\boldsymbol{l}$ を一方向に揃えることが出来る. 実験では転移させた時の回転の方向を正回転と定義する. 図 10. は, $T/T_{\rm c} = 0.75$ で M-H の $\boldsymbol{l}$ の向きを揃えたサンプルの SA のスピン波のシグナルの拡大図を示す. 上の図が正回転, 下が負回転のスペクトルである. 明らかにスピン波のスペクトルは正負の回転に対して非対称である.

図 11. はスピン波の共鳴周波数 ($R_{\rm t}^2$) vs. 回転速度 (ω) を示す. 観測されたスピン波にピークの周波数 ($R_{\rm t}^2 = (f - f_{\rm L})/\Omega_{\rm A}^2/2\omega_{\rm L}$) をダイヤモンドで示す. 下部のグラフは図 8. の $R = 5\,\xi_{\rm D}$, $\omega_0 = 4.2$ rad/s とした理論の計算結果である (図 8. の $R = 5\,\xi_{\rm D}$ と同じ). 注意するべきことは, スピン波の強度は r_0^2 に比例するが (全体の強度に 1/25 程度), $r_0^2(\omega)$ は回転速度によってそれほど大きく変化することはないので, 観測されたスピン波の強度はメインのスペクトルの裾野と一部バルクの A 相のシグナルから来ている事は明らかである. 今, 最も簡単なバックグランドの補正として, スピン波の強度が, $y_{\rm sw} = -ax^2 + {\rm h}(0)$, バックグランドのシグナルを線形近似して $y_{\rm bg} = 2{\rm b}x$ で与えられるとすると, 観測しているは, $y = y_{\rm sw} + y_{\rm bg} = -a(x - {\rm b/a})^2 + ({\rm b}^2/{\rm a} + {\rm h}(0))$ である

として, 係数 a とスピン波のピークの高さ ($b^2/a+h(0)$) から, 真のピークの位置の補正, b/a を測定値だけで求めることができる. 三角の点はそのような補正をして得られた R_t^2 の値である. このようなバックグランドの補正はそれほど正確なものではないが, R_t^2 の非対称性以外に $\omega=0$ の近傍のデップを良く説明する. 従って補正された R_t^2 に最小二乗フィットにした直線の傾きと下の図の理論と比較する. 明らかに R_t^2 の ω に対する傾きは負であり, 固有角運動量の存在を強く示唆している. 実験で求めた傾きの大きさは, IAM 有りとした理論と良く一致している.

6. ま　と　め

円筒試料容器の超流動 ^{3}He-A 相の Texture を理論的, 実験的に調べた. 3 種類の Texture の制御し, 観測する事が出来た. 3 種類の Texture は, SA は M-H (hyperbolic), BA は M-H(axial) と NA は Disgyration と同定した. M-H Texture は中心にソフト・コアーを持ち, スピン波が局在する. スピン波の周波数はソフト・コアーの構造 (大きさ) を反映して, 回転速度 ω に依存する. 観測されたスピン波の周波数の回転速度依存性から, 固有角運動量が存在する事を結論づけた.

謝辞　この研究は東京大学物性研究所, 久保田実, 石本英彦, カリフォーニア大学バークレー校の Richard Packard, 京都大学, 佐々木豊, 山下穣, 大阪市大, 石川修六, 東京理科大, 石黒亮介各氏との共同研究である. 実験は, 物性研の超低温回転冷凍機を用いて行った. 本報告書で述べた小さな円筒試料の A 相の Texture と固有角運動量の研究以外に, 大きな円筒試料での量子渦の生成消滅[34], 平行平板試料の渦とフレデリック転移[34], 多孔質 Aerogel 中の ^{3}He の渦のダイナミクス[4]やコヒーレントな磁化の運動の安定化の研究[5]等, 長年に亘り回転下の超流動 ^{3}He の量子流体力学の共同研究を行って頂いた. 謝意の述べたい.

引 用 文 献

1) J. Wilks, The properties of Liquid and Solid Helium, ClarendonPrss, Oxford (1967).
2) E. R. Dobbs, Helium Three, Oxford University Press, Oxford (2001).
3) D. Vollhard and P. Wolfle, The Superfluid Phases of Helium 3, Taylar & Fransis, London (1990).
4) M. Yamashita *et al*. Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 75301.
5) T. Sato *et al*. Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 055301.
6) D. D. Osheroff, R. C. Rechardson and D. M. Lee, Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 885.
7) A. P. Mackenzie and Y. Maeno, Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 657.
8) M. Ishikawa, Prog. Theor. Phys. **55** (1976) 2014, **57** (1977) 1, **57** (1977) 1836, and **63** (1980) 338.
9) M. Ishikawa, K. Miyake and T. Usui, Prog. Theor. Phys. **63**, (1980) 1083.
10) M. G. McClure and S. Takagi, Phys. Rev. Lett. **43**, (1979) 596.
11) T. Kita, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 664.
12) M. Stone, A. Grag and P. Muzikar, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2328.
13) N. D. Mermin and P. Muzikar, Phys. Rev. **B21** (1980) 980.
14) P. W. Anderson and P. Morel, Phys. Rev. **123** (1961) 1911.
15) A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331.
16) M. C. Cross, J. Low Temp. Phys. **21** (1975) 525 and **26** (1977) 165.
17) G. E. Volovik, JETP Lett. **22** (1975) 108 and **22** (1975) 198, and **44** (1986) 185. J. Low Temp. Phys. **67** (1987) 31. JLTP **58** (1985) 301.
18) G. E. Volovik and V. P. Mineev, Sov. Phys. JETP **54** (1981) 52.
19) A. V. Balatskii and V. P. Mineev, Sov. Phys. JETP, **62** (1985) 1195.
20) A. V. Balatskii, JETP lett. **44** (1985) 663.
21) R. Combescot *et al*. Phys. Rev. **B18** (1978) 3139, **B18** (1978) 6071 and **B33** (1978) 79.
22) I. A. Fomin, Phys. Lett. **66A** (1978) 47.
23) H. E. Hall and J. R. Hook, Progress in Low Temp. Phys. Vol. 9 (1986) P. 143.
24) K. Nagai, J. Low Temp. Phys. **55** (1984) 233.
25) A. J. Manninen *et al*. Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 5086.
26) P. G. de Gennes, Phys. Lett. **44A** (1973) 271.
27) K. Maki, J. Low Temp. Phys. **32** (1978) 1.
28) N. D. Mermin and T. L. Ho, Phys. Rev. Lett. **36** (1976) 594.
29) K. Maki and T. Tsuneto, J. Low Temp. Phys. **27** (1977) 635.
30) M. C. Cross, J. Low Temp. Phys. **21** (1975) 525, ibid **24** (1975) E 261.
31) E. M. Thuneberg, Czech. J. Phys. **46** (1996) 2934.
32) A. L. Leggett, Ann. Phys. (NY) **85** (1974) 11.
33) K. Maki, Phys. Rev. **B11** (1975) 4264, K. Maki and P. Kumar, Phys. Rev. **B16** (1977) 182.
34) R. Ishiguro *et al*. Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 125301.
35) M. Yamashita *et al*. Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 025302.

ジアリールエテン単結晶のフォトメカニカル機能—2

入　江　正　浩*

Photomechanical Effect of Diarylethene Single Crystals—2

Masahiro IRIE

Rod-like mixed crystals of 1-(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-2-(5-methyl-2-*p*-tolyl-4-thiazolyl)perfluorocyclopentene (2) and 1,2-bis(5-methyl-2-*p*-tolyl-4-thiazolyl)perfluorocyclopentene (3) with size ranging from micrometer to mm were found to exhibit rapid, reversible and fatigue resistant bending upon irradiation with UV (365 nm) and visible ($\lambda > 500$ nm) light. The crystals could repeat bending cycles over 1000 times and any crystal surface damage was not discerned even after 1000 cycles. Upon continuous irradiation with UV light the crystal curls and the curled crystal returns back to the initial straight shape upon irradiation with visible light.

1. はじめに

これまでに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. しかし, それらの動きは溶液中においてNMR等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)2)]. 生物において, アクチンー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, 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. そのため, 人工系において分子の動きをマクロな力へ変換するための指針は, 五里霧中である. 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, 昨年に引き続き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試みを述べる[3)]. 今年度は, 実際の応用に向けて耐久性の向上に努めた.

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. 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構成分子の幾何構造がわずかでも変化すれば, 分子結晶バルクの形状も変化すると期待される[4)]. 分子の大きさ (1 nm 程度) の変形を, マクロな結晶外形 (1 mm 程度) の変形に繋げると言うことは, 長さ方向で100万個の分子の動きを制御することになる. 平面では, 10^{12} 個の分子が規則正しく動くことが要求される. もし, 一部の分子集団において不規則な動きがあれば, マクロな結晶外形の変形は誘起されず, 結晶は破壊することになる. 1000回以上の繰り返し変形を可能にするには, 結晶にある程度の柔軟性が要求される. 柔軟性を与える目的で, 混晶の作製を試みた.

2010年2月5日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
(立教大学理学部)

2. 結果と考察[5)6)]

アリール部にチアゾール基をもつ下記のジアリールエテン (1) の板状単結晶は, 図1に示すように, 紫外線 (UV) と可視光線 (Vis.) の照射によりその長さ方向が伸縮することが認められている.

この分子 (1) は, ヘキサンからの再結晶により, 板状結

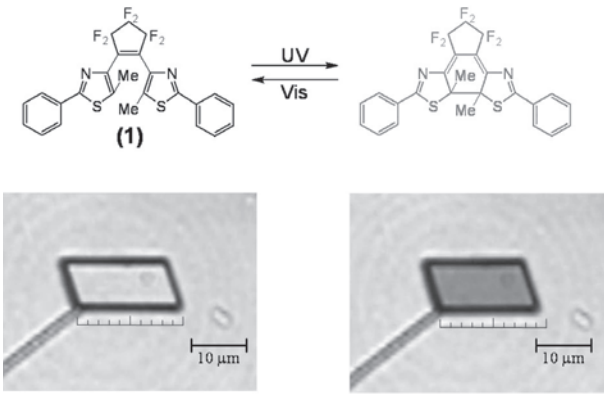


図1. ジアリールエテン (1) の板状結晶の光誘起変形

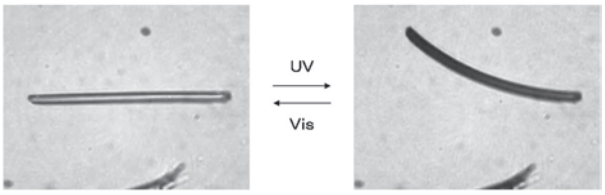


図 2. ジアリールエテン (1) の棒状結晶の光誘起屈曲

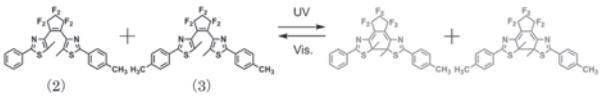


図 3. ジアリールエテン (2) および (3) の分子構造と光異性化

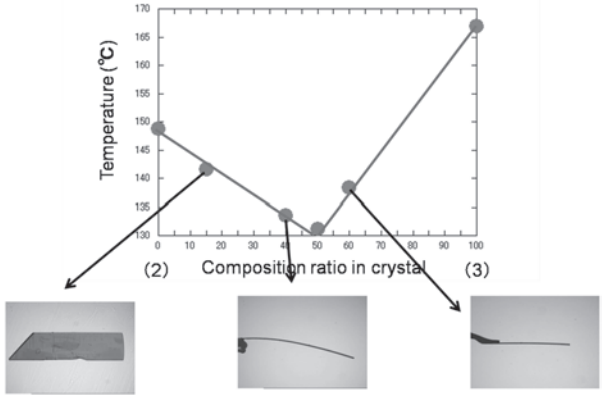


図 4. ジアリールエテン (2) とジアリールエテン (3) の混晶の形態

晶のみならず棒状の結晶も与える. この棒状結晶は, 紫外線と可視光線の交互照射により屈曲現象を示す (図 2).

この屈曲は, 結晶が不均一に光反応することに起因する. 結晶上部から紫外線を照射すると, 上部表面が優先的に閉環反応する. 結晶の厚みが 10μm 以上あるために, 光は結晶下部にまでとどかず光反応は表面のみにとどまる. 図 1 に示したように, 紫外線照射によりジアリールエテン (1) が光閉環反応するとその部分は収縮することから, 表面は収縮し, 下部はそのままの状態にとどまる. そのため, バイメタルのように屈曲することになる. 光屈曲した棒状結晶は, 可視光線の照射により, 元のまっすぐな形にもどる. この可逆変形は, 紫外線, 可視光線の交互照射により繰り返しが可能であるが, その繰り返し回数は 100 回程度に制限される. 100 回を超えると, 表面が劣化してひび割れが生じ破壊する. 実用に供するにはこの破壊を防ぎ, 耐久性を向上させることが求められる.

耐久性を向上させるために, 混晶を用いることを試みた. 適切な混晶は柔軟性をもち耐久性の向上することが期待される. 図 3 の 2 つのジアリールエテン (2) および (3) を合成し, それらの混晶について光誘起変形を検討した.

図 4 に混晶の組成とその光変形の様子を示した. ジア

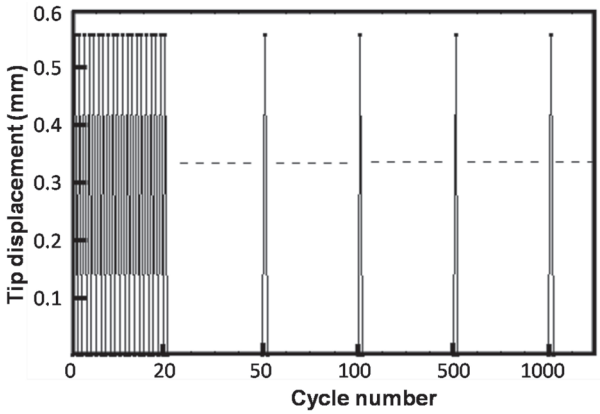


図 5. 棒状結晶の繰り返し屈曲耐久性

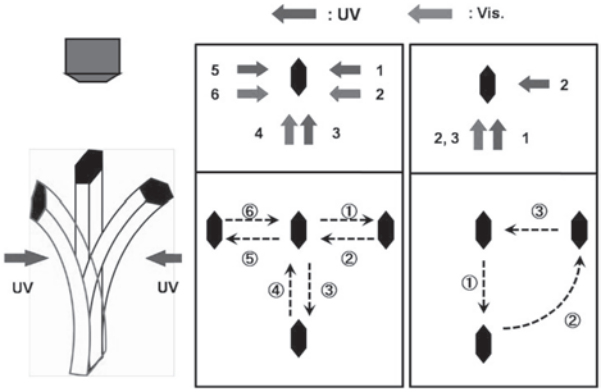


図 6. 棒状結晶の光誘起屈曲

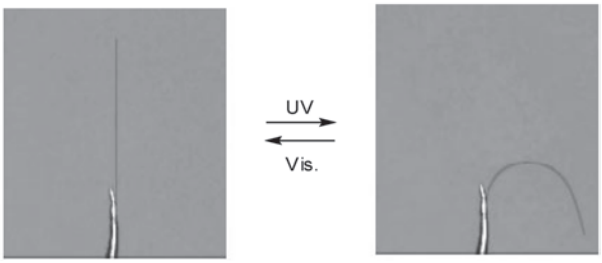


図 7. 大きな光誘起屈曲

リールエテン (2) 単独の板状結晶では, 紫外線照射により表面にひびが入り, 光誘起変形は観測されなかった. ジアリールエテン (3) の組成を増やしていくと, 板状結晶から棒状結晶へと変化した. ジアリールエテン (2) : ジアリールエテン (3)＝63 : 37 の組成の棒状結晶は, 大きな屈曲変形を示した. ジアリールエテン (3) の組成が更に多い棒状結晶では, 光誘起変形は小さくなり, ジアリールエテン (3) 単独の結晶では光誘起変形は見られなくなった. 以下に, 大きな変形の見られた (63 : 37) の組成の棒状結晶の光誘起変形について詳細を述べる.

この棒状結晶は, 紫外線照射により, 光源の方向に向かって屈曲した. 屈曲を多数回繰り返すことが可能であり, 1000 回屈曲を繰り返しても結晶表面にひびが入る

ことはなかった (図 5).

棒状結晶の断面は 2 辺が長い変形 6 角形であったが, 屈曲変形はその形に寄らず, いずれの場合も光源方向に屈曲した. そのため, 紫外線と可視光線の強度を制御することにより, 図 6 に示すように, 棒状結晶先端に円形運動を誘起させることも可能であった.

この棒状結晶の特異性は, 極端に大きな光誘起変形を示す点にある. 図 7 に, その 1 例を示す. 棒状結晶の右側から紫外線を照射すると, 右方向に 180 度まで屈曲した. 可視光線を照射すると元の真直ぐな状態へもどった. ついで, 左側から紫外線を照射すると, 同様に 180 度まで屈曲し, 可視光線により元の状態へ回復した. このような大きな変形をした後も結晶表面にはひび割れはなく, 多数回この変形を繰り返すことが可能であった.

混晶を用いることにより, 耐久性の高い分子結晶アクチュエーターを作製することができた. この分子結晶アクチュエーターは, 配線を必要とせず光で駆動することから, 将来, MEMS あるいは生物, 医療分野において活躍することが期待される.

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) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*, **446** (2007) 778.
4) M. Irie, S, Kobatake, M. Horichi, *Science*, **291** (2001) 1769.
5) M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **81** (2008) 917.
6) M. Irie, M. Morimoto, *Pure Appl. Chem*, **81** (2009) 1655.

生細胞におけるセカンドメッセンジャー

梅　澤　喜　夫*

Second Messengers in Living Cells

Yoshio UMEZAWA

This is the second year of the Toyota fellow report. In this review, second messengers, e.g. 1) nitric oxide and 2) phosphatydyl inosytol-3,4,5-trisphosphate are reported.

We have developed a cell-based indicator to visualize picomolar dynamics of NO released from living cells. The cell-based indicator, named Piccell, exhibited exceptional sensitivity, selectivity, reversibility, and reproducibility. The outstanding sensitivity of Piccell led us to uncover the oscillatory release of picomolar concentrations of NO from hippocampal neurons. Piccell, which is placed outside NO-releasing cells, allows the simultaneous imaging of the released NO and other cellular signaling processes. Phosphatidylinositol-3,4,5-trisphosphate ($PtdInsP_3$) regulates diverse cellular functions, including cell proliferation and apoptosis, and has roles in the progression of diabetes and cancer. However, little is known about its production. Here, we describe fluorescent indicators for $PtdInsP_3$ that allow a spatiotemporal examination of $PtdInsP_3$ production in single living cells.

INTRODUCTION

We report a novel cell-based indicator that is able to visualize picomolar dynamics of nitric oxide release from living cells. Cells from a pig kidney-derived cell line (PK15) endogenously express soluble guanylate cyclase (sGC), which is a receptor protein for the selective recognition of NO. Binding of NO by sGC causes the amplified generation of guanosine 3',5'-cyclic monophosphate (cGMP). To make the PK15 cells into NO indicators, the cells are transfected with a plasmid vector encoding a fluorescent indicator for cGMP and fluorescence resonance energy transfer is recorded at 480±15 and 535±12.5 nm upon excitation of the cells at 440±10 nm. The cell-based indicator exhibits exceptional sensitivity (detection limit of 20 pM), selectivity, reversibility, and reproducibility. The outstanding sensitivity of the present indicator has led us to uncover an oscillatory release of picomolar concentrations of NO from hippocampal neurons. We present evidence that Ca^{2+} oscillations in hippocampal neurons underlie the oscillatory NO release from the neurons during neurotransmission. We also have succeeded in visualizing the extent of diffusing NO from single vascular endothelial cells. The present cell-based indicator provides a powerful tool to uncover picomolar dynamics of NO that regulates a wide range of cell functions in biological systems.

$PtdInsP_3$ levels increased to a larger extent after ligand stimulation at the endomembranes (that is, the endoplasmic reticulum and the Golgi) than at the plasma membrane. This increase was found to originate from *in situ* production at the endomembranes, a process stimulated directly by receptor tyrosine kinases endocytosed from the plasma membrane to the endomembranes. The demonstration of $PtdInsP_3$ production through receptor endocytosis addresses a long-standing question about how signalling pathways downstream of $PtdInsP_3$ are activated at intracellular compartments remote from the plasma membrane.

1. NITRIC OXIDE

Nitric oxide is a small uncharged free radical that plays a key role in many biological processes[1)~3)].

2010年1月19日 受理
*豊田理化学研究所フェロー

The physicochemical property of NO allows it to act as a diffusible intercellular messenger like paracrine factors including cytokines and neurotransmitters[1]. It is thus of essential importance to analyze the spatiotemporal dynamics of NO release from the cell for the understanding of biological processes of NO. However, convincing methods are not available for the detection of NO release that provide the spatiotemporal information. If indicators become available for the detection of NO release from living cells, such a spatiotemporal dynamics of NO release may be visualized. Here we developed a novel cell-based indicator for NO with fluorescence readout.

The present cell-based indicator is in contrast to the existing fluorescent molecular indicators for NO, such as the genetically encoded indicator (NOA)[4] and organic indicators including diaminofluoresceins (DAFs)[5], diaminocyanines (DACs)[6], and a copper-based fluorescent indicator (CuFL)[7]. These molecular indicators are introduced in NO-releasing cells and provide information inside the cells. On the other hand, the present cellbased indicator is placed outside the NO-releasing cell and thereby detects the NO release from the cells. We further show that the cell-based indicator exhibits exceptional sensitivity to picomolar concentrations of NO and is superior in the selectivity, reversibility, reproducibility, and experimental feasibility. The present cell-based indicator thus revealed picomolar dynamics of NO release from vascular endothelial cells and from hippocampal neurons, respectively.

PK15 cells were transfected with a plasmid vector encoding the genetically encoded fluorescent indicator for guanosine 3',5'-cyclic monophosphate (cGMP) using LipofectAMINE 2000 reagent. Transformants permanently expressed with the cGMP indicator were selected using 0.8 mg/mL of geneticin. A fluorescent clone, named Piccell, was used for experiments.

Piccell was cultured in Eagle's minimal essential medium (MEM) supplemented with 10% fetal calf serum, 100 units/mL penicillin, 100 μg/mL streptomycin, 1 mM sodium pyruvate, 0.1 mM MEM nonessential amino acids (Invitrogen, Carlsbad, CA), and 0.8 mg/mL geneticin at 37℃ in 5% CO_2/95% air. Primary hippocampal neurons were prepared from Wistar rat embryos (embryonic day 17) and cultured in Neurobasal medium supplemented with 2% B27 supplement and 0.5 mM glutamine at 37℃ in 5% CO_2/95% air. Vascular endothelial cells were cultured in Eagle's minimal essential medium supplemented with 20% fetal calf serum, 100 units/mL penicillin, 100 μg/mL streptomycin, 1 mM sodium pyruvate, and 0.1 mM MEM nonessential amino acids at 37℃ in 5% CO_2/95% air.

To prepare saturated NO solution (2 mM), PBS was bubbled with argon gas for 1 h and then bubbled with NO gas for 1 h. Solutions containing various concentrations of NO were prepared by diluting the saturated NO solution with the deaerated PBS. CO-saturated solution (1 mM) was prepared by bubbling the deaerated PBS with CO gas for 1 h. Solutions containing various concentrations of CO were prepared by diluting the saturated CO solution.

The culture medium was replaced with a Hank's balanced salt solution supplemented with 20 mM HEPES, pH 7.4. The cells were imaged at 25℃ on a Carl Zeiss Axiovert 200 microscope with a cooled CCD camera CoolSNAP HQ (Roper Scientific Inc, Tucson, AZ), controlled by MetaFluor (Universal Imaging, West Chester, PA). Upon excitation of cyan fluorescent protein (CFP) at 440±10 nm, fluorescence images were obtained through a 480±15 nm filter for CFP and 535±12.5 nm filter for yellow fluorescent protein (YFP) with a 40 oil immersion objective (Carl Zeiss, Jena, Germany). All filters and dichroic mirror (455 DRLP) were obtained from Omega Optical (Brattleboro, VT).

The caged NO and caged ATP were transiently uncaged by photolysis at 365±12 nm from a xenon lamp to stimulate cells with NO and ATP, respectively. The local uncaging of the caged NO at a diameter of 20 μm was achieved by inserting a pinhole, the diameter of which is 100 μm, at the field diaphragm of the fluorescence microscope. After the uncaging of the caged NO or caged ATP, we observed CFP/YFP fluorescence resonance energy transfer (FRET) in Piccell at 480±15 and 535±12.5 nm upon excitation at 440±10 nm. Because the caged NO and caged ATP are water-soluble, they may be cellimpermeable and confined in the extracellular space.

Soluble guanylate cyclase (sGC) is a receptor

protein for the selective recognition of NO in the cell[8] (Figure 1a). sGC consists of α- and β-subunits and a heme group, to which NO binds. After binding of NO to the heme group, the cyclase activity of sGC is stimulated up to 400-fold, resulting in the generation of cGMP in the cell[9]. Many cell types including a pig kidney-derived cell line (PK15) endogenously express the α- and β-subunits of sGC (Fig. 1b). To develop a cell-based indicator for NO, we permanently expressed, in the PK15 cell, a genetically encoded molecular indicator for cGMP, which we have previously reported[10] (Fig. 1a and c). The cGMP indicator having a donor (CFP) and acceptor (YFP) for FRET emits cGMP-dependent FRET signals. The PK15 cell expressing cGMP indicator thus emits FRET signals in response to NO through the generated cGMP (Fig. 1a). As to the sensitivity of this cell-based indicator, because a single NO molecule stimulates the generation of cGMP at the rate of ～6000 molecules/min, it provokes FRET signals from a large number of the cGMP indicators in the cell-based indicator. This provides a molecular basis for the outstanding sensitivity of the present cell-based indicator. We confirmed that all the individual cell-based indicators emit the identical FRET signal in response to an NO stimulation (Fig. 1d). Each independent and identical response of the individual cell-based indicators reminds us of each pixel of CCD cameras. We named this cell-based NO indicator “Piccell”.

When we added 100 pM NO to Piccell, an emission ratio of CFP to YFP, which is a measure for FRET in the expressed cGMP indicator, immediately decreased and then recovered up to the initial level in 150s. The recovery of the decreased emission ratio disappeared when Piccell was pretreated with an inhibitor of phosphodiesterases that hydrolyze cGMP, 1 mM IBMX. The NO-induced transient change in the CFP/YFP emission ratio, however, was completely blocked by pretreating Piccell with an inhibitor of sGC, 100 μM NS 2028. The result indicates that sGC generates cGMP in Piccell upon NO stimulation, and cGMP is hydrolyzed by endogenous phosphodiesterases. The expressed fluorescent indicator for cGMP detects the NO-induced change in the cGMP concentrations in Piccell. To examine dose-response relationships, we added various concentrations of NO to Piccell. The averaged peak response of Piccell at each NO concentration. The result indicates that Piccell detects picomolar concentrations of NO (detection limit of 20 pM). We also examined the selectivity of Piccell. Carbon monoxide, atrial natriuretic peptide (ANP), C-type natriuretic peptide (CNP), and L-glutamate are, respectively, candidates for possible interfering factors. This is because CO is a weak activator for sGC: ANP and CNP activate their transmembrane receptors that generate cGMP: L-glutamate stimulates the production of adenosine 3',5'-cyclic monophosphate (cAMP), and the cGMP indicator has a weak affinity with cAMP[10]. However, Piccell exhibited no significant responses to these factors up to 100 μM. Piccell was thus found to be highly selective to NO.

We confirmed the reversibility and reproducibility of Piccell using caged NO, *N,N'*-bis(carboxymethyl)-*N,N'*-dinitroso-*p*-phenylenediamine[11]. UV irradiation photolyzes the caged NO and generates NO during the irradiation. Piccell was incubated with the caged NO and irradiated at 365±12 nm for 1 s. We monitored the CFP/YFP emission ratio of Piccell before and after the transient NO release. Single UV irradiation induced a transient sharp response of Piccell. Repeated UV irradiations every 5 min induced repeated sharp responses of Piccell. The result confirms that Piccell reversibly detects NO and has enough reproducibility. The reversible response of Piccell is caused by the reversible binding of NO to sGC and phosphodiesterases that immediately hydrolyze cGMP after the removal of NO by its oxidation, volatilization, or both. Taken together, Piccell is an indicator having exceptional sensitivity to picomolar concentrations of NO, high selectivity, reversibility, and reproducibility.

We cocultured the cell-based indicator Piccell with vascular endothelial cells. Piccell visualizes the NO release from the endothelial cell adjacent to the Piccell. Endothelial cells endogenously express G-proteincoupled purinergic receptors[12]. When the endothelial cell was stimulated with 100 nM adenosine 5'-triphosphate (ATP), Piccell visualized an ATP-induced transient NO release from the endothelial cell. The peak response of Piccell indicates the release of 40 pM NO from the endothelial cell. Upon subsequent stimulation with 1 μM ATP, the

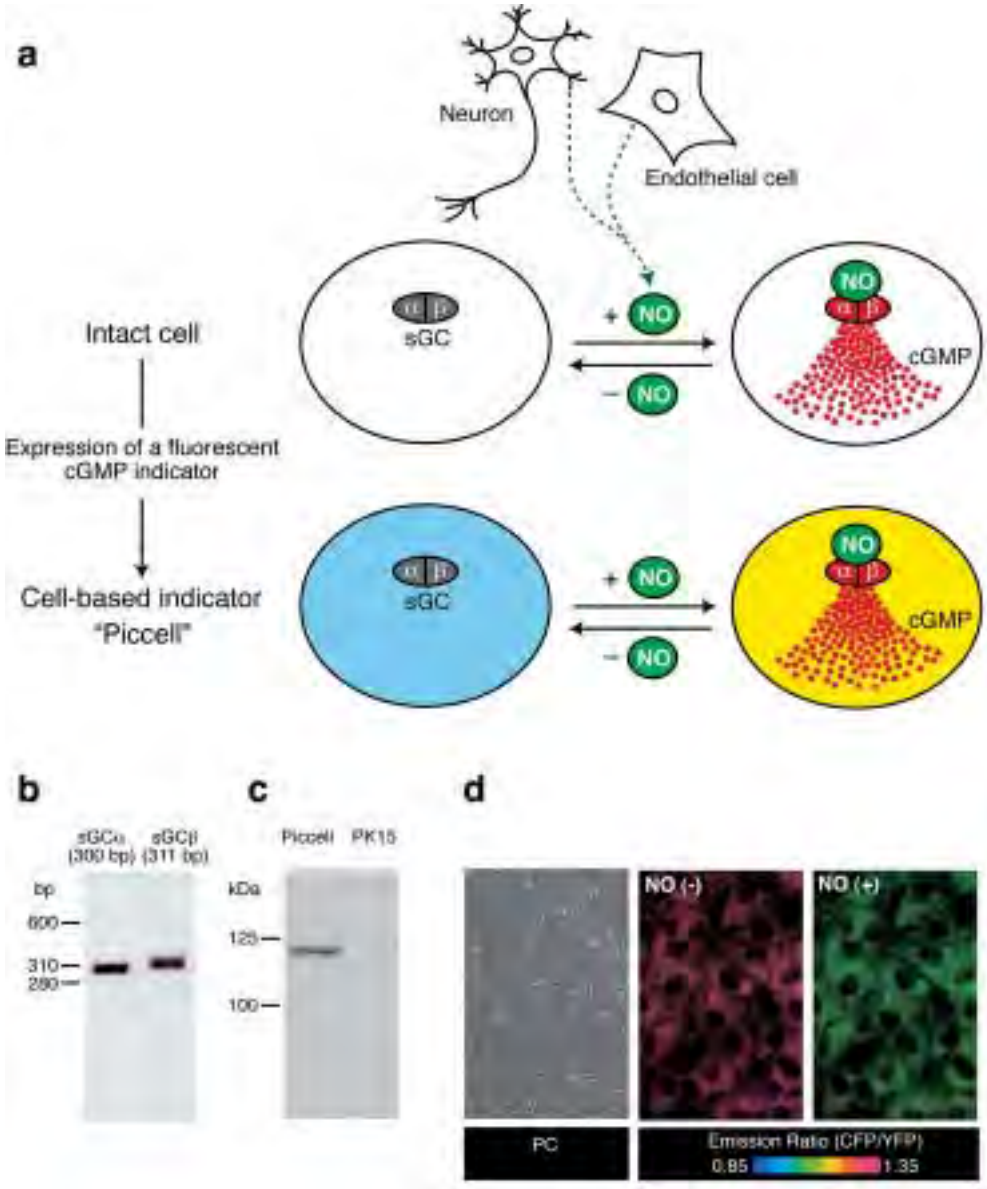


Figure 1. Cell-based fluorescent indicator for NO. (a) Development of the cell-based NO indicator "Piccell" that visualizes the NO release from living cells, such as neurons and vascular endothelial cells. sGC binds to NO and generates cGMP at the rate of ～6000 molecules/min. For the construction of Piccell, a fluorescent indicator for cGMP was expressed in the cell, as shown in cyan. The cGMP indicator emits a FRET signal in response to the NO-induced cGMP generation in Piccell, as shown in yellow. In Piccell, a single NO molecule triggers a large number of the cGMP indicators to emit FRET signals. This is why Piccell allows high-sensitivity detecion of NO. (b) RT-PCR analysis shows that PK15 cells endogenously express the α- and β-subunits of sGC. (c) Permanent expression of the cGMP indicator was examined by immunoblot analysis using anti-GFP antibody. A single band corresponding to the cGMP indicator was observed. (d) A phase contrast image of Piccell (left) and pseudocolor image of the CFP/YFP emission ratio of Piccell in the absence (center) or presence (right) of 10 nM NO.

Piccell visualized the release of 100 pM NO from the endothelial cell. Piccell thus visualizes the picomolar dynamics of NO release from living cells.

NO is a key factor that regulates neuronal functions such as neurotransmission, learning, and memory[13]. However, it has remained unclear to what extent and how NO is generated and released from neurons. We next cocultured Piccell with

hippocampal neurons to visualize the picomolar dynamics of neuronal NO. Interestingly, Piccell cocultured with neurons exhibited very different FRET responses compared to the case of its coculture with endothelial cells. Even in the absence of additional stimuli, the CFP/YFP emission ratio of Piccell exhibited repeated cycles of its decrease and subsequent increase. The oscillatory FRET response of Piccell disappeared by treating with an inhibitor of NO synthase, 100 μM L-NAME. The 100 μM D-NAME, an inactive isomer of NAME, had no significant effect on the oscillatory FRET response of Piccell cocultured with neurons. The result reveals that hippocampal neurons are releasing picomolar concentrations of NO spontaneously and periodically, that is NO oscillations. The averaged peak response of Piccell indicates the periodic release of 100 pM NO from neurons.

We wondered how neurons periodically release picomolar concentrations of NO. We examined an effect of an antagonist of glutamate receptor isoforms known as NMDA receptors[14] on the NO oscillations. When we added the antagonist of NMDA receptors, APV, the oscillatory NO release from neurons was completely blocked. Tetrodotoxin, which blocks action potentials by inhibiting voltage-gated Na^+channels, also blocked the oscillatory release of NO from neurons. The result indicates that the oscillatory release of picomolar concentrations of neuronal NO is under the control of NMDA receptors activated by spontaneous neurotransmission between neurons.

We further show that Ca^{2+} oscillations in hippocampal neurons underlie the oscillatory NO release from the neurons during spontaneous neurotransmission. Because NMDA receptors are Ca^{2+}-permeable channels, the receptors allow Ca^{2+} influx into neurons upon neurotransmission[15]. The influxed Ca^{2+} in neurons is believed to generate NO through the activation of neuronal NO synthase[2)16]. To further explore a molecular basis for the oscillatory release of NO from neurons, we simultaneously visualized the neuronal NO release and the Ca^{2+} dynamics in neurons. We introduced a FRET-based Ca^{2+} indicator, yellow cameleon 3.60[17], into hippocampal neurons and then cocultured Piccell with the hippocampal neurons. Ca^{2+} spikes were observed spontaneously and periodically in the neurons, as previously reported[18)19)]. We found that each NO release from neurons synchronized with each repeat of several consecutive Ca^{2+} spikes (Figure 3g). The result indicates that neuronal NO synthase is transiently and repeatedly activated by each repeat of the Ca^{2+} spikes to generate NO periodically. Taken together, we conclude that the oscillatory release of picomolar concentrations of NO is governed by the oscillatory changes of the Ca^{2+} concentrations in hippocampal neurons during spontaneous neurotransmission. There is mounting evidence that NO is a key factor that regulates neuronal functions[20)~22)]. However, the dynamics of neuronal NO release has remained to be revealed. The oscillatory release of picomolar concentrations of NO from neurons that we found using Piccell may be fundamental to the regulation of neuronal functions such as neurotransmission, learning, and memory. These results thus demonstrate that Piccell provides a powerful tool to analyze the picomolar dynamics of NO release from neurons.

Because Piccell is a cell-based indicator, a monolayer culture of Piccell is readily prepared. This Piccell sheet was incubated with the caged NO. By a local UV irradiation (diameter of 20 μm), we transiently generated NO only in a spatially limited region of a particular Piccell located at the center of the image. The local NO generation provoked a transient FRET response of Piccell-1 but not with Piccell-2, which is located away from Piccell-1 in the Piccell sheet. In contrast, when NO was extensively generated by a uniform uncaging of the caged NO, the Piccell sheet exhibited a homogeneous FRET response throughout the image. The local response of the Piccell sheet was reproducible upon repeated local uncaging of the caged NO. The Piccell sheet thus visualizes the spatiotemporal dynamics of NO on the basis of each independent response of Piccell in the sheet. Using the Piccell sheet, we visualized a diffusing process of NO from single vascular endothelial cells. The Piccell sheet was prepared on a coverslip. Endothelial cells were separately cultured on a glass-bottomed dish. We gently placed the coverslip on the glass-bottomed dish in the presence of caged ATP, p^3-[1-(2-nitrophenyl)ethyl]adenosine-5'-triphosphate[23]. In this condition, the Piccell sheet faces the endothelial cell on the glass-bottomed dish. We

then uncaged the caged ATP with a transient UV irradiation to stimulate the endothelial cell. The transient ATP generation resulted in the transient response of a limited number of Piccells on the endothelial cell. The peak response of Piccell that directly faces the endothelial cell indicates the release of 100 pM NO from the endothelial cell. The response of Piccell in the sheet decreased with distance from the endothelial cell and disappeared in 60 μm. The result illustrates the diffusion range of NO generated in the endothelial cell upon ATP stimulation. Because NO is a diffusible messenger, it has been a key question how far single NO-donating cells such as vascular endothelial cells and neurons remotely regulate the adjacent cells through the released NO. The Piccell sheet exhibits such information upon visualizing the spatially limited diffusion of released NO from single living cells.

In the present study, we have developed a cell-based indicator Piccell. Based on the signal amplification mechanism, Piccell detected picomolar concentrations of NO release from living cells. It is worth comparing the sensitivity of Piccell with that of the existing organic molecular indicators, such as DAF[5], DAC[6], and CuFL[7]. Sasaki *et al.* have reported that 6 μM NO elicits the approximate half-maximal response of DAC-P, the reaction efficiency of which is at least 53 times higher than that of DAF-2[6]. In contrast, 100 pM NO provokes the half-maximal response of Piccell. On the basis of these results, Piccell has several orders of magnitude superior sensitivity to that of the latest organic fluorescent indicator, DAC-P. Although Lim *et al.* have reported the copper-based fluorescent indicator CuFL[7], they have not shown a dose response of the indicator that might have allowed a comparison of Piccell with CuFL as to the sensitivity. In addition to the sensitivity, the organic indicators, such as DAFs, DACs, and CuFL, have no reversibility in their fluorescence responses for NO[5~7]. This is why the organic indicators do not detect the decrease in NO concentrations in the cell. These limitations of the organic indicators as to the sensitivity and reversibility have prevented the organic indicators from uncovering the complicated picomolar dynamics of NO occurring in living cells. The outstanding sensitivity of Piccell and its reversibility have led us to uncover the oscillatory release of picomolar concentrations of NO from hippocampal neurons.

We have recently developed the genetically encoded molecular indicator NOA for the analysis of NO in living cells[4]. NOA was expressed in vascular endothelial cells to analyze the spatiotemporal dynamics of NO in the endothelial cells[4]. Unlike NOA, the present cell-based indicator Piccell was developed for the analysis of NO release from living cells. This is the first major difference between NOA and the present Piccell. Then we made further comparisons between NOA and Piccell in terms of sensitivity, reversibility, experimental feasibility, and so on. Both NOA and Piccell allow high-sensitive detection of NO compared with the organic fluorescent indicators such as DAFs[5], DACs[6], and CuFL[7]. This is because both of them are based on signal amplification through the enzymatic generation of cGMP. NOA and Piccell actually exhibited the detection limit of 100 pM NO and that of 20 pM NO, respectively. As to the reversibility of NOA, it is dependent largely on the cell types, in which NOA is introduced for the analysis of NO. Expression of phosphodiesterases that hydrolyze cGMP is a requisite for the reversible response of NOA. NOA is thus reversible in the cell types that express the phosphodiesterases but not in other cell types that do not express them. In contrast, Piccell is superior in reversibility because it is a cloned cell-based indicator that expresses endogenous phosphodiesterases. Also, Piccell is superior in reproducibility and applicable to various cell types under identical conditions in contrast to NOA, response profiles of which are affected by the extent of the phosphodiesterases in the cells to be analyzed. In terms of experimental feasibility, NOA has a limitation that is not true of Piccell. Because NOA is a genetically encoded molecular indicator, efficient introduction and expression in the cell of cDNA encoding NOA is required. However, we often encounter difficulties in gene expression in some cell types including neurons, and NOA is no exception. By contrast, the cell-based indicator Piccell is just cocultured with NO-releasing cells for the analysis of NO from the target cells. Thus, the cell types to be analyzed do not limit the usage of Piccell. In the case of NOA,

the NO-induced cGMP generation takes place in the NO-releasing cells that express NOA. In the case of Piccell, the cGMP generation takes place in Piccell but not in the NO-releasing cells. This is also an advantage of Piccell, because the generated cGMP in Piccell never interferes with signaling processes in the NO-releasing cells. In addition, Piccell expands its usage for the simultaneous analysis of NO and other cellular signaling processes associated with the NO dynamics including Ca^{2+}, as shown here. This is because Piccell that is placed outside the NO-releasing cells does not optically interfere with the response of other fluorescent indicators introduced in the cells. Here we actually performed this by using Piccell and the Ca^{2+} indicator and uncovered the missing temporal and quantitative link between NO and Ca^{2+} in hippocampal neurons. By contrast, NOA may suffer from possible spectral overlaps with other fluorescent indicators when introduced in the cell together with the other fluorescent indicators. This prevents us from simultaneously analyzing NO and other cellular signaling processes with NOA and other fluorescent indicators. Piccell has thus overcome the limitations of existing methods including organic and genetically encoded molecular indicators for NO and thereby provides a novel and powerful tool for the analysis of NO release from living cells.

We revealed the missing temporal and quantitative link between NO and Ca^{2+} in hippocampal neurons. Because Piccell is a living cell-based indicator, a monolayer culture of Piccell is readily prepared. Using this Piccell sheet, we visualized the extent of NO diffusion from single vascular endothelial cells. Piccell thus provides a powerful tool to uncover picomolar dynamics of NO that regulates a wide range of cell functions in biological systems.

2. PHOSPHATIDYLINOSITOL-3,4,5-TRISPHOSPHATE

$PtdInsP_3$ at cellular membranes recruits and activates a number of binding proteins, including Akt, PDK1, Btk and GRP1, and regulates a diverse array of cellular functions[24)~26)]. $PtdInsP_3$ production at the cellular membrane is catalysed by phosphatidylinositol-3-OH kinase (PI(3)K)[27)]. A large number of stimuli elicit PI(3)K activation. However, exactly how, when and where $PtdInsP_3$ production occurs is unclear. This is partly caused by the lack of appropriate methods to quantitatively analyse the spatial and temporal dynamics of $PtdInsP_3$ in single living cells. Labelling of cells with 32P orthophosphate has been widely used to measure changes in $PtdInsP_3$ levels. However, this method has several limitations for analysis of spatio-temporal information, because millions of cells must be examined to obtain sufficient radiochemical signals. Recently, fusion proteins of green fluorescent protein (GFP) and $PtdInsP_3$-binding domains derived from Btk[28)], GRP1[29)], ARNO[30)] and Akt[31)] have been used as indicators for $PtdInsP_3$ accumulation in the cellular membrane, in which translocation of the fusion proteins from the cytosol to the membrane has been explained to reflect the $PtdInsP_3$ accumulation. However, several factors, such as membrane ruffles and changes in cell shape, which are frequently observed during fluorescence imaging experiments, affect the fluorescence intensity change in the region of interest in a $PtdInsP_3$-independent manner and cause serious artefacts. Moreover, it is difficult to distinguish to which membranes the fusion proteins are translocated with these fluorescent fusion proteins. To overcome these limitations, we have developed fluorescent indicators for $PtdInsP_3$ based on fluorescence resonance energy transfer (FRET)[32)~34)]. These novel $PtdInsP_3$ indicators are composed of two distinctly coloured mutants of GFP and a $PtdInsP_3$-binding domain. The $PtdInsP_3$ level was observed by dual-emission ratio imaging, thereby allowing stable observation without the problem of artefacts described above. Furthermore, these indicators were fused with localization sequences to direct them to the plasma membrane or endomembranes, allowing localized analysis of $PtdInsP_3$ concentrations. Using these fluorescent indicators, we anlaysed the spatio-temporal regulation of the $PtdInsP_3$ production in single living cells. To examine $PtdInsP_3$ dynamics, we used a pleckstrin homology (PH) domain from GRP1 (ref. 29), which selectively binds $PtdInsP_3$, fused between cyan (CFP) and yellow (YFP) flourescent protein variants[32)~34)], through rigid α-helical linkers[35)] consisting of repeated EAAAR sequences (Fig. 2a). Within one of the rigid linkers, a single diglycine motif was introduced as a hinge. We then

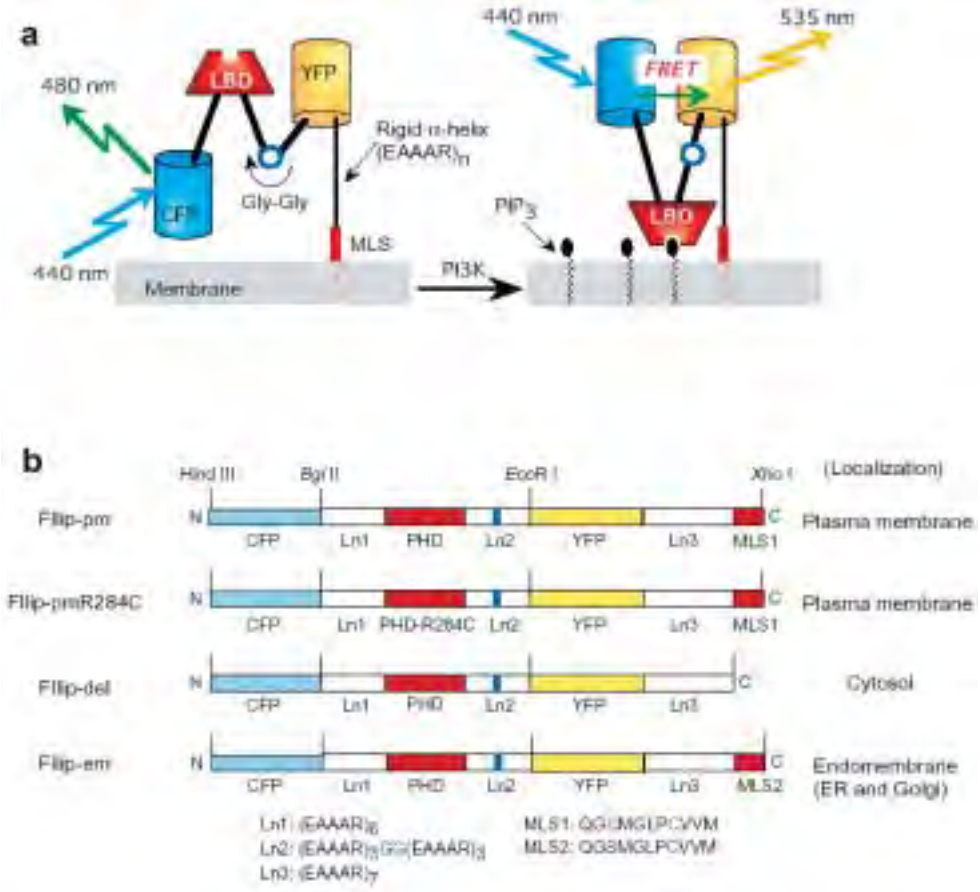


Figure 2. Fluorescent indicators for $PtdInsP_3$ in single living cells. (a) Principle of fluorescent indicator for a lipid second messenger that can be tailor made (fllip) for visualizing $PtdInsP_3$. Cyan fluorescent protein (CFP) and yellow fluorescent protein (YFP) are different-colored mutants of green fluorescent protein with mammalian codons and additional mutations. After binding of $PtdInsP_3$ to the pleckstrin homology (PH) domain within fllip, a flip-flop-type conformational change occurs, changing the efficiency of fluorescence resonance energy transfer from CFP to YFP. (b) Schematic representations of domain structures within the present fllips. The PH domain is derived from human GRP1 (amino acids 261–382) and selectively binds to $PtdInsP_3$. PH domain R284C is a mutant PH domain, in which Arg 284 is replaced with cysteine, abolishing binding to $PtdInsP_3$. Abbreviations: ER, endoplasmic reticulum; FRET, fluorescence resonance energy transfer; Ln1, Ln2, and Ln3, linkers (the amino-acid sequences of which are shown at bottom); MLS1 and MLS2, membrane localization sequences for the plasma membrane and endomembranes, respectively, the amino-acid sequences of which are shown at bottom.

tethered the chimeric indicator protein to the membrane by fusing it with a membrane localization sequence (MLS) through the rigid α-helical linker (Fig. 2a). Thus, after PI(3)K activation, the PH domain binds to $PtdInsP_3$ and a significant conformational change of the indicator protein occurs through the flexible di-glycine motif introduced into the rigid α-helical linker (Fig. 2a). This 'flip-flop-type' conformational change of the indicator protein causes intramolecular FRET from CFP to YFP, allowing detection of $PtdInsP_3$ dynamics at the membrane (Fig. 2a). We named this indicator "fllip" (fluorescent indicator for a lipid second messenger that can be tailor-made). First, we examined the phosphoinositide binding selectivity of fllip. We expressed and then extracted fllip-del, in which

the MLS is deleted, from human embryonic kidney (HEK) 293 cells. Fllip-del bound specifically to $PtdInsP_3$, but not to phosphatidylinositol-4,5-bisphosphate ($Ptd(4,5)InsP_2$), phosphatidylinositol-3,5-bisphosphate ($Ptd(3,5)InsP_2$) or phosphatidylinositol-3,4-bisphosphate ($Ptd(3,4)InsP_2$). This result indicates that the $PtdInsP_3$ binding specificity of the GRP1-derived PH domain is maintained, even when the PH domain is introduced into fllip. We predict that fllip will be directed to particular membrane surfaces of interest by inserting appropriate MLSs, such as lipidation sequences[36] and transmembrane sequences. To analyse $PtdInsP_3$ at the plasma membrane, we used the CAAX box motif of N-Ras 14 as the MLS, termed fllip-pm (Fig. 2b). Indeed, fluorescence was observed predominantly at the plasma membrane when fllip-pm was expressed in Chinese hamster ovary (CHO) cells. However, when a mutated CAAX box sequence of N-Ras[37] was used, in which Cys 181 was replaced with a serine, fluorescence was localized to the endomembranes (that is, the endoplasmic reticulum and Golgi apparatus, but not to early endosomes, late endosomes or lysosomes. Thus, we used this molecule as an indicator for $PtdInsP_3$ at endomembranes (fllip-em; Fig. 2b). Next, we examined the effects of microinjecting synthetic $PtdInsP_3$ into CHO cells expressing fllip-pm. Whenever the synthetic $PtdInsP_3$ was injected into the cell under a dual-emission fluorescence microscope, the CFP:YFP emission ratio of fllip-pm rapidly decreased and reached a plateau. However, microinjection of $Ptd(3,4)InsP_2$ or $Ptd(4, 5)InsP_2$, both of which do not bind to fllip, did not elicit a significant response from fllip-pm. These results indicate that FRET between CFP and YFP is increased in response to $PtdInsP_3$ in a dose-dependent manner, allowing visualization of $PtdInsP_3$ at the plasma membrane with fllip-pm. We then examined the response of fllip-pm to $PtdInsP_3$ produced by physiological stimulation. Fllip-pm was expressed in CHO cells stably expressing platelet-derived growth factor receptor (PDGFR). PDGF treatment promotes dimerization of PDGFR monomers that results in phosphorylation of multiple tyrosine residues of PDGFR and its activation. PI(3)K is recruited to these tyrosyl phosphorylation sites through its Src-homology 2 (SH2) domain, resulting in its activation[38]. When 50 ng ml^{-1} PDGF was added to a cell expressing fllip-pm at the plasma membrane, the CFP:YFP emission ratio decreased immediately, reaching a plateau in 300 s. This time course of fllip-pm response is similar to that reported previously for $PtdInsP_3$ production, which was examined by a conventional radiochemical method[39]. Pretreatment of cells with 100 nM wortmannin, a specific PI(3)K inhibitor, resulted in complete loss of fllip-pm FRET response after PDGF stimulation. Thus, fllip-pm can detect physiologically produced $PtdInsP_3$ at the plasma membrane. However, fllip-pm-R284C (Fig. 2b), in which the PH domain was mutated to abolish $PtdInsP_3$ binding, as previously reported[40], did not show any significant response after PDGF stimulation. This confirms that recognition of $PtdInsP_3$ at the membrane by the PH domain elicited the FRET response of fllip-pm (Fig. 2e). In addition, fllip-del (Fig. 2b) showed no response after PDGF stimulation (Fig. 2e). This indicates that the MLS is important not only for tethering fllip to the plasma membrane, but also for eliciting the flipflop-type conformational underlying the FRET activity. To further confirm that the response of fllip reflects FRET, we performed photo-inactivation of YFP within the fllip molecule. Excitation of a fllip-expressing cell at 540 ± 12.5 nm resulted in photobleaching of the FRET acceptor, YFP, and an increase in donor emission from CFP through the breakdown of energy transfer. As expected, this photobleached cell did not respond to PDGF stimulation, demonstrating that FRET within fllip actually increases in response to the $PtdInsP_3$-dependent conformational change. Next, we visualized $PtdInsP_3$ at endomembranes with fllip-em. We microinjected $PtdInsP_3$ into cells expressing either fllip-em or fllip-pm and confirmed that both molecules showed the same responses to saturating levels of $PtdInsP_3$. We then examined CHO-PDGFR cells expressing fllip-em. After PDGF stimulation, the CFP:YFP emission ratio of fllip-em did not change immediately, whereas fllip-pm in the plasma membrane responded rapidly. After 100–150 s, however, the CFP:YFP emission ratio of fllip-em decreased at the endomembranes and reached a plateau after 500 s. This result clearly indicates that after PDGF stimulation, $PtdInsP_3$ levels are increased not only at the plasma membrane, but

also at the endomembranes. In addition, it should be noted that the extent of $PtdInsP_3$ increase at the endomembranes was two to threefold greater than that at the plasma membrane. Normal human aortic smooth muscle cells (AoSMC), which express a lower endogenous level of PDGFR than CHO-PDGFR cells, also exhibited an increase in $PtdInsP_3$ levels at the endomembranes after PDGF stimulation, but not after addition of vehicle alone. Subsequently, $PtdInsP_3$ at the endomembranes decreased almost to basal levels, indicating that pathways for $PtdInsP_3$ downregulation also exist at the endomembranes of AoSMC cells. Furthermore, by inhibiting $PtdInsP_3$ production with wortmannin, the level of $PtdInsP_3$ at the endomembrane after PDGF stimulation was more rapidly decreased. Similarly, other peptide ligands, such as insulin and epidermal growth factor (EGF), induced an increase in $PtdInsP_3$ levels at the plasma membrane and endomembranes in CHO-IR and CHO-EGFR cells, respectively (data not shown). We then wondered why there was a delay in the ligand-induced $PtdInsP_3$ increase at endomembranes, compared with increase at the plasma membrane, and what was occurring beneath the plasma membrane during the time lag. To explore the molecular mechanism underlying increases in $PtdInsP_3$ levels at endomembranes, we examined the effects of a dominant-negative dynamin mutant (Dyn^{K44A} [41]) on $PtdInsP_3$ levels. Dynamin is a GTPase that controls clathrin-mediated endocytosis[42] of receptor tyrosine kinases, including PDGFR. Dyn^{K44A} lacks GTPase activity and inhibits clathrin-ediated endocytosis of PDGFR. When Dyn^{K44A} was expressed in CHO-PDGFR cells by adenovirus-mediated gene transfer, the FRET response caused by PDGF stimulation was abolished at endomembranes. This effect was specific, as overexpression of wild-type dynamin did not have any inhibitory effects. At the plasma membrane, however, the FRET response of fllip-pm was observed immediately after PDGF stimulation and was independent of Dyn^{K44A} expression. These results show that the PDGF-stimulated $PtdInsP_3$ increase at endomembranes is completely inhibited by Dyn^{K44A} overexpression, whereas the increase at the plasma membrane was not affected. The insulin- and EGF-stimulated $PtdInsP_3$ increase at endomembranes was also inhibited by the Dyn^{K44A} overexpression (data not shown). Thus, clathrin-mediated endocytosis causes a time-delayed increase in $PtdInsP_3$ at endomembranes. We then wondered how endocytosis triggers the $PtdInsP_3$ increase at endomembranes. To further dissect the mechanism underlying $PtdInsP_3$ increases at endomembranes, protein tyrosine phosphatase-1B (PTP1B) was overexpressed in CHO-PDGFR cells by adenovirus-mediated gene transfer. PTP1B is localized exclusively on the cytoplasmic surface of the endoplasmic reticulum[43]. It has recently been reported that after ligand stimulation, activated receptor tyrosine kinases (including PDGFR) are endocytosed and then dephosphorylated and inactivated by PTP 1 B on the cytoplasmic surface of the endoplasmic reticulum[44]. We hypothesized that overexpressed PTP1B selectively dephosphorylates endocytosed PDGFR and inhibits the recruitment and activation of PI(3)K by PDGFR on the cytoplasmic surface of the endoplasmic reticulum, without affecting PDGFR at the plasma membrane. When PTP 1 B was overexpressed in CHO-PDGFR cells, the PDGF-stimulated $PtdInsP_3$ increase was completely abolished at endomembrans. At the plasma membrane, the $PtdInsP_3$ increase after PDGF stimulation was unaffected by PTP1B overexpression, probably through the absence of PTP1B at the plasma membrane. Thus, we conclude that $PtdInsP_3$ production is increased at endomembranes when activated PDGFR is internalized from the plasma membrane to endomembranes by clathrin-coated endocytosis, thereby activating PI(3)K at endomembranes. This means that the influx of $PtdInsP_3$ produced at the plasma membrane and transported to endomembranes by endocytic vesicles is negligible. Instead, it suggests that the $PtdInsP_3$ observed at endomembranes is produced *in situ*. In this study, we developed fluorescent indicators that allowed us to visualize $PtdInsP_3$ in single living cells. We found that in response to ligand stimuli, $PtdInsP_3$ levels were increased to a larger extent at endomembranes, than at the plasma membrane. In addition, we revealed that this $PtdInsP_3$ increase at endomembranes occurred through *in situ* production at the endomembranes, triggered by endocytosed receptor tyrosine kinases. Receptor endocytosis has previously been suggested to function not only in attenuating receptor activation, but also in modulating

downstream signaling[41)45)46)]. However, it has remained unclear exactly how, when and where the signalling pathways are elicited by receptor endocytosis in living cells. Our results provide clear insights into the mechanism, timing and location of $PtdInsP_3$ production directly induced by the endocytosed receptor tyrosine kinases. Ligand-bound receptor tyrosine kinases are downregulated by internalization through the endocytic pathway and ultimately through degradation in lysosomes. According to a recent report[44)], however, endocytosed receptors have also been identified at the endoplasmic reticulum and shown to be dephosphorylated there by phosphotyrosine phosphatases before subsequent transport to lysosomes. Our demonstration that endocytosed receptors are targeted to endomembranes is consistent with this earlier finding. In the present study, we suggest a new scenario, in which endocytosed receptors activate PI(3)Ks on endomembranes before they are downregulated at the endoplasmic reticulum. The activated PI(3)Ks produce $PtdInsP_3$ at endomembranes by phosphorylating $Ptd(4,5)InsP_2$, significant amounts of which are located at the endomembranes[47)] in addition to the plasma membrane. How signalling pathways downstream of $PtdInsP_3$, including Akt, PDK1 and GRP1, are activated at endoplasmic compartments when receptor tyrosine kinases are activated at the plasma membrane is a long-standing question. Actually, several key Akt substrates are tightly localized to endoplasmic compartments: for example, eNOS, which regulates relaxation of blood vessels by producing nitric oxide, is localized on the cytoplasmic membrane surface of the Golgi[48)49)], and Bad, which regulates cell survival, is localized on the cytoplasmic membrane surface of mitochondria[49)50)]. This study provides a mechanism to link receptor signalling to remote endoplasmic increases in $PtdInsP_3$.

From a methodological viewpoint, it should be noted that the fllips described here also have general applicability for other lipid second messengers. Fllips have two key components —the PH domain and the MLS— that can be tailor-made. Lipid second messengers other than $PtdInsP_3$, such as diacylglycerol[51)] and phosphatidylinositol-3-phosphate[52)], could be selectively detected through use of appropriate binding domains, instead of the PH domain. Furthermore, by connecting each specific MLS, fllips could be directed not only to the plasma membrane and endomembranes, but also to other organelle membranes, such as the nuclear inner membrane and the outer membrane of mitochondria.

REFERENCES

1) Ignarro LJ. (Ed.) *Nitric oxide: biology and pathobiology*; Academic Press: New York, 2000.
2) Zhang J, Snyder SH. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **35** (1995) 2113–2133.
3) Dudzinski DM, Igarashi J, Greif D, Michel T. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **46** (2006) 235–276.
4) Sato M, Hida N, Umezawa Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** (2005) 14515–14520.
5) Kojima H, Nakatsubo N, Kikuchi K, Kawahara S, Kirino Y, Nagoshi H, Hirata Y, Nagano T. *Anal. Chem.* **70** (1998) 2446–2453.
6) Sasaki E, Kojima H, Nishimatsu H, Urano Y, Kikuchi K, Hirata Y, Nagano T. *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 3684–3685.
7) Lim MH, Xu D, Lippard S. *J. Nat. Chem. Biol.* **2** (2006) 375–380.
8) Koesling D, Russwurm M, Mergia E, Mullershausen F, Friebe A. Neurochem. Int. **45** (2004) 813–819.
9) Katsuki S, Arnold W, Mittal C, Murad F. *J. Cycl. Nucleotide Res.* **3** (1997) 23–35.
10) Sato M, Hida N, Ozawa T, Umezawa Y. *Anal. Chem.* **72** (2000) 5918–5924.
11) Namiki S, Arai T, Fujimori K. *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3840–3841.
12) Guns PJ, Korda A, Crauwels HM, Assche TV, Robaye B, Boeynaems JM, Bult H *Br. J. Pharmacol.* **146** (2005) 288–295.
13) Nelson RJ, Kriegsfeld LJ, Dawson VL, Dawson TM. *Front. Neuroendocrinol.* **18** (1997) 463–491.
14) Wisden W, Seeburg PH. *Curr. Opin. Neurobiol.* **3** (1993) 291–298.
15) Burnashev N. *Curr. Opin. Neurobiol.* **9** (1996) 311–317.
16) Sattler R, Xiong Z, Lu W-Y, Hafner M, MacDonald JF, Tymianski M. *Science* **284** (1999) 1845–1848.
17) Nagai T, Yamada S, Tominaga T, Ichikawa M, Miyawaki A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **101** (2004) 10554–10559.
18) Abele AE, Scholz KP, Scholz WK, Miller R. J. *Neuron* **2** (1990) 413–419.

19) Bacci A, Verderio C, Pravettoni E, Matteoli M. *Eur. J. Neurosci*. **11** (1999) 389–397.
20) Son H, Hawkins RD, Martin K, Kiebler M, Huang PL, Fishman MC, Kandel ER. *Cell* **87** (1996) 1015–1023.
21) Micheva KD, Buchanan J, Hotz RW, Smith SJ. Nat. Neurosci. **6** (2003) 925–932.
22) Huang Y, Man H–Y, Sekine-Aizawa Y, Han Y, Juluri K, Luo H, Cheah J, Lowenstein C, Huganir RL, Snyder SH. *Neuron* **46** (2005) 533–540.
23) Walker JW, Reid GP, Trentham DR. *Methods Enzymol*. **172** (1989) 288–301.
24) Cantley LC. *Science* **296** (2002) 1655–1657.
25) Czech MP. *Cell* **100** (2000) 603–606.
26) Marte BM, Downward J. *Trends Biochem. Sci*. **22** (1997) 355–358.
27) Wymann MP, Pirola L. *Biochim. Biophys. Acta* **1436** (1998) 127–150.
28) Varnai P, Rother KI, Balla T. *J. Biol. Chem*. **274** (1999) 10983–10989.
29) Venkateswarlu K, Gunn-Moore F, Tavare JM, Cullen PJ. *Biochem. J*. **335** (1998) 139–146.
30) Venkateswarlu K, Oatey PB, Tavare JM, Cullen PJ. *Curr. Biol*. **8** (1998) 463–466.
31) Watton SJ, Downward J. *Curr. Biol*. **9** (1999) 433–436.
32) Miyawaki A, Tsien RY. *Method. Enzymol*. **327** (2000) 472–500.
33) Sato M, Hida N, Ozawa T, Umezawa Y. *Anal. Chem*. **72** (2000) 5918–5924.
34) Sato M, Ozawa T, Inukai K, Asano T, Umezawa Y. *Nature Biotechnol*. **20** (2002) 287–294.
35) Merutka G, Shalongo W, Stellwagen E. *Biochemistry* **30** (1991) 4245–4248.
36) Resh MD. *Cell. Signal*. **8** (1996) 403–412.
37) Choy E. et al. *Cell* **98** (1999) 69–80.
38) Schlessinger J. *Cell* **103** (2000) 211–225.
39) Gray A, Kaay Jvd, Downes CP. *Biochem. J*. **344** (1999) 929–936.
40) Venkateswarlu K, Gunn-Moore F, Tavare JM, Cullen PJ. *J. Cell Sci*. **112** (1999) 1957–1965.
41) Vieira AV, Lamaze C, Schmid SL. *Science* **274** (1996) 2086–2089.
42) Qualmann B, Kessels MM, Kelly RB. *J. Cell Bio*l. **150** (2000) F111–F116.
43) Frangioni JV, Beahm PH, Shifrin V, Jost CA, Neel BG. *Cell* **68** (1992) 545–560.
44) Haj FG, Verveer PJ, Squire A, Neel BG, Bastiaens PIH. *Science* **295** (2002) 1708–1711.
45) Ceresa BC, Schmid SL. *Curr. Opin. Cell Biol*. **12** (2000) 204–210.
46) Lavoie C. et al. *J. Biol. Chem*. **277** (2002) 35402–35410.
47) Watt SA, Kular G, Fleming IN, Downes CP, Lucocq JM. *Biochem. J*. **363** (2002) 657–666.
48) Fulton D. et al. *J. Biol. Chem*. **277** (2002) 4277–4284.
49) Sasaki K, Sato M, Umezawa Y. *J. Biol. Chem*. **278** (2003) 30945–30951.
50) Wang H-G. et al. *Science* **284** (1999) 339–343.
51) Zhang G, Kazanietz MG, Blumberg PM, Hurley JH. *Cell* **8**1 (1995) 917–924.
52) Misra S, Miller GJ, Hurley JH. *Cell* **107** (2001) 559–562.

水中におけるセラミックスの摩擦と摩耗及び潤滑

加　藤　康　司*

Friction, Wear and Lubrication of Ceramics in Water

Koji KATO

Si_3N_4, SiC and CNx are modern fine ceramics and hard coatings which are expected as good anti-wear materials because of their high-hardness and inertness. They especially show unique properties of low friction and low wear in water. This paper introduces recent understandings of those properties studied by the author's group and discusses remaining research subjects for the further understanding of the phenomena of friction, wear and lubrication and for the further development of related technologies.

1. INTRODUCTION

The low friction coefficient below 0.03 at the contact between a pin and a disk of silicon nitride (Si_3N_4) themselves sliding in water was first reported by T. E. Fischer and H. Tomizawa in 1985[1]. They supposed its mechanism as the hydro-dynamic lubrication at the contact surfaces which became smooth in manometer order as a result of tribo-chemical wear between silicon nitride and water[2]. But they could not observe similar low friction coefficient with silicon carbide (SiC).

The possibility of tribo-chemical wear of Si_3N_4 was also reported by M. Akazawa and K. Kato, where generation of silicon oxide wear particles (SiO_2) were observed in rolling contact of Si_3N_4 rollers in humid air[3][4].

Starting with those experimental observations of friction and wear of Si_3N_4, studies of friction and wear of Si_3N_4, SiC and CNx have been actively continued mainly in Japan and USA. Some typical observations and understandings obtained in the author's group will be explained in the following.

2. FRICTION MODE TRANSITION OF Si_3N_4, SiC AND CNx BY REPEATED SLIDING AT POINT CONTACT IN WATER

In the tests of repeated sliding of a pin of Si_3N_4 or SiC against a rotary disk of the same material in distilled water, the initial friction coefficients are observed as shown in Fig. 1 in relation to the root mean square values of the initial surface roughness R_{rms} of the disks[5]. The friction coefficient for Si_3N_4/Si_3N_4 is almost constant at around 0.95 and that for SiC/SiC at around 0.50 in the roughness range of $0 < R_{rms} < 0.35$ μm. Those values of friction coefficient in water are rather close to those observed in air and vacuum[6], which seems to suggest that Si_3N_4 and SiC are very inert and water does not affect their friction behaviour in high friction mode.

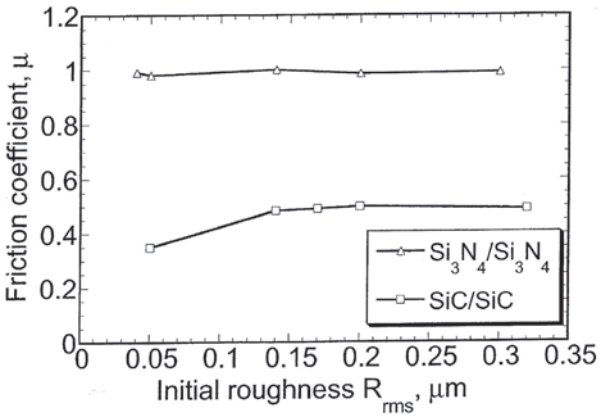


Fig. 1. The effects of initial surface roughness R_{rms} on initial friction coefficients μ at Si_3N_4 pin/Si_3N_4 disk and SiC pin/SiC disk in distilled water[5].

However, Fig. 2 shows that the initial high friction coefficient is reduced to a very low value

2010年4月2日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
(日本大学工学部機械工学科)

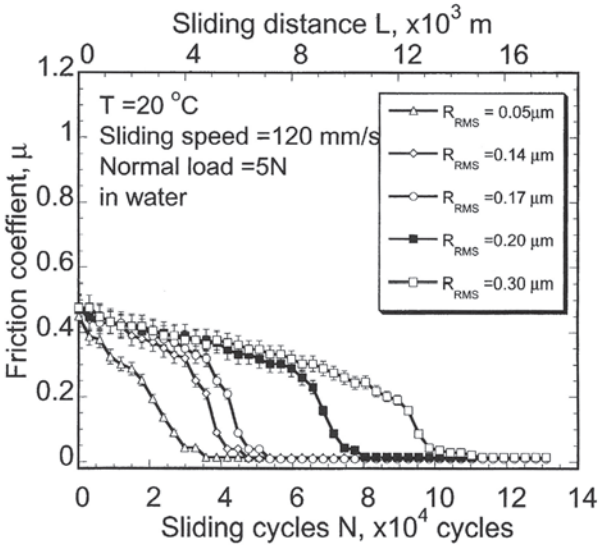


Fig. 2. The effects of sliding cycles N on friction coefficients μ at Si_3N_4/Si_3N_4 in distilled water[5].

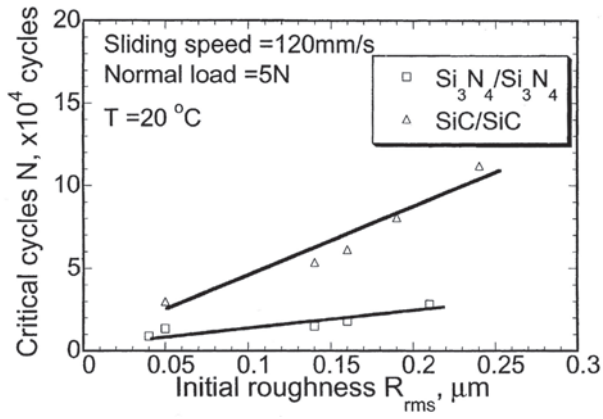


Fig. 3. The relationships between critical friction cycles Nc and initial roughness R_{rms} at SiC/SiC and Si_3N_4/Si_3N_4 in distilled water[5].

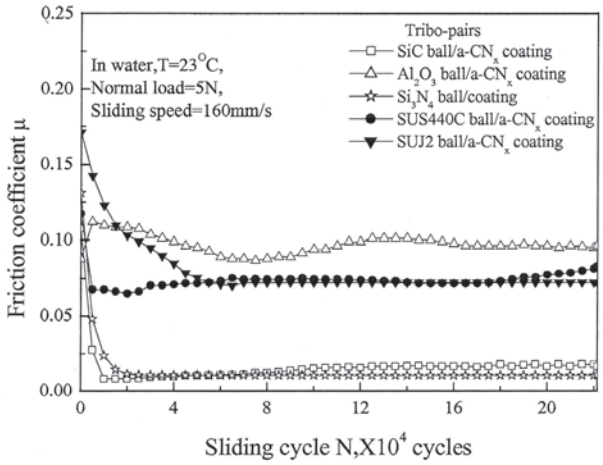


Fig. 4. The effects of sliding cycles N on friction coefficients μ of CNx sliding against Si_3N_4, SiC, Al_2O_3, SUS 440 C and SUJ2 in distilled water[7].

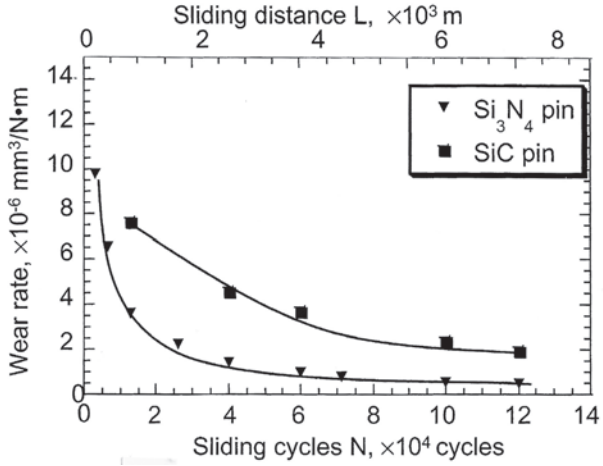


Fig. 5. The effects of sliding cycles N on wear rate (mm^3/Nm) of Si_3N_4 and SiC sliding against themselves in distilled water[5].

below 0.03 by repeating sliding for any initial surface roughness R_{rms} in the range from 0.05 to 0.30 μm. The critical number Nc of friction cycles for obtaining steady state of friction coefficient below 0.03 is almost linearly proportional to the initial roughness value R_{rms} as shown in Fig. 3 for Si_3N_4/Si_3N_4 and SiC/SiC[5]. Figs. 1, 2 and 3 raise a question of the transition mechanism of friction from high friction ($\mu > 0.4$) to low friction ($\mu < 0.03$) after the critical friction cycles Nc in the range from 10^4 to 10^5 cycles.

Fig. 4 shows the changes of friction coefficients in distilled water at Si_3N_4/CNx, SiC/CNx, Al_2O_3/CNx, SUS 440C/CNx and SUJ2/CNx observed by the pin-on-disk tests similar to those of Figs. 1, 2 and 3. It is clear from the figure that the friction pairs of Si_3N_4/CNx and SiC/CNx only transit to the steady state where the friction coefficient stays at around 0.01 after about 2×10^4 friction cycles.

From the results of Figs. 1, 2 and 3, Si_3N_4 and SiC are considered desirable materials to form wear surfaces for the friction coefficient below 0.03 in water, and the results of Fig. 4 tell that CNx does not change the mechanism of low friction generation in water.

3. WEAR MODE TRANSITION OF Si_3N_4 AND SiC BY REPEATED SLIDING AT POINT CONTACT IN WATER

In the same tests of Figs 1, 2 and 3, the wear rates of Si_3N_4 and SiC pins sliding against themselves in distilled water are observed as

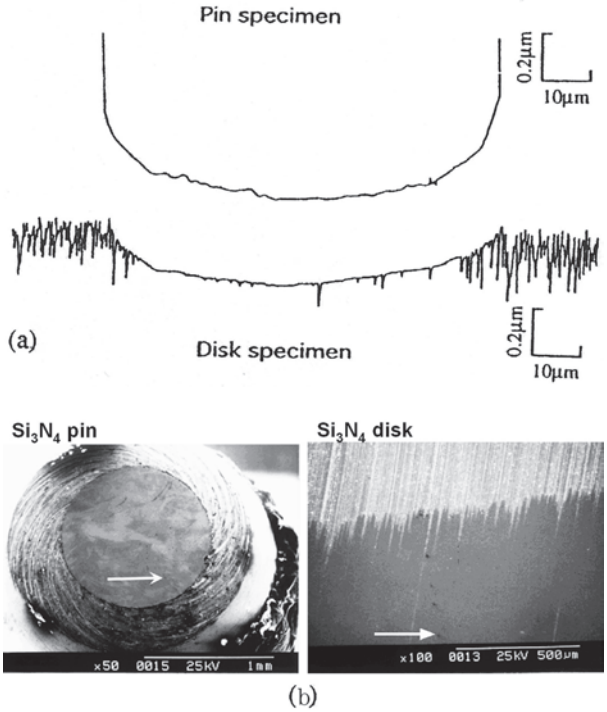


Fig. 6. (a) The cross sectional profiles of contact surfaces of Si_3N_4 pin and disk and (b) SEM images of wear scars on pin tip and disk.

shown in Fig. 5 in the process of repeated sliding[5]. The wear rate of Si_3N_4 pin decreases quickly from a high value ($\sim 10^{-5}$ mm^3/Nm) to a low value ($\sim 2\times 10^{-7}$ mm^3/Nm) after about 10^5 sliding cycles. SiC pin takes the similar process of wear rate decrease with relatively higher wear rate values than those of Si_3N_4, which corresponds to the difference in behaviour of Si_3N_4 and SiC shown in Fig. 3. Si_3N_4 obviously take transition from wear mode of high wear rate ($>10^{-5}$ mm^3/Nm) to that of low wear rate ($<10^{-6}$ mm^3/Nm) within much shorter time than SiC.

Fig. 6(a) shows the cross sectional profiles of contact surfaces of Si_3N_4 pin and disk after having the steady state of low friction coefficient ($\mu<0.03$) and low wear rate ($<10^{-6}$ mm^3/Nm), where worn surfaces are very smooth in manometer scale, and conform very well.

Fig. 6(b) shows SEM images of wear scars on pin tip and disk surface in the similar test[5].

Fig. 7 summarizes the results of SEM and TEM observations of wear particles generated in the repeated sliding of Si_3N_4 pin against Si_3N_4 disk rotating in distilled water under the similar contact conditions to these of Figs. 1-3. In the early stage

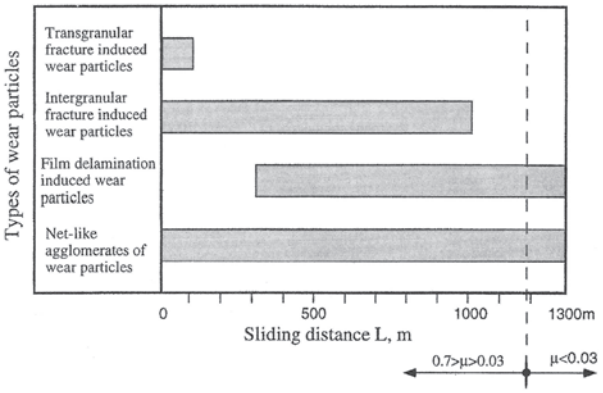


Fig. 7. Types of wear particles in relation to sliding distance of Si_3N_4 pin against itself in distilled water[8].

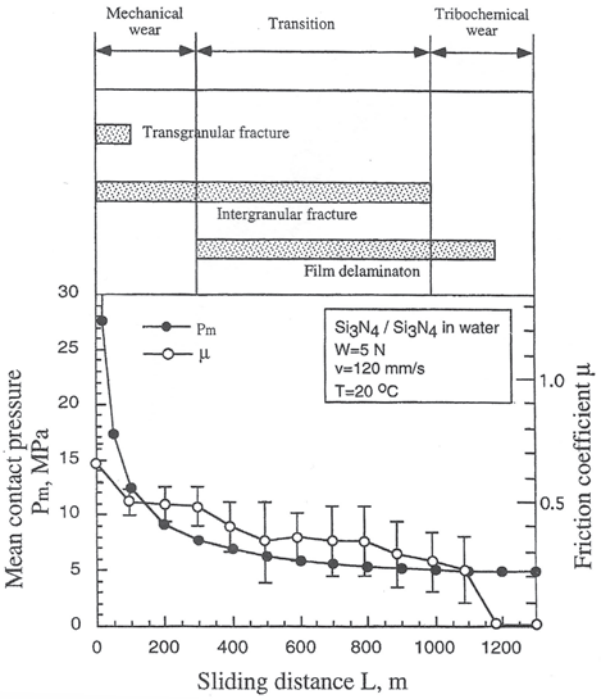


Fig. 8. Wear mode transition of Si_3N_4 from mechanical to tribo-chemical wear in relation to the change of friction coefficient μ and contact pressure P_m during repeated sliding up to 1250 m in distilled water[8].

of sliding when friction coefficient was in the range from 0.2 to 0.6, crystalline wear particles larger than about 10 μm were mechanically generated by transgranular fracture and similar particles of 1 to 10 μm size were dominantly generated by intergranular fracture in the contact zone.

In the later stage of sliding when friction coefficient was below 0.03, cylindrical wear particles of 1 to 10 μm size and net-like agglomerates of fine wear particles smaller than 1μm were dominantly

generated by tribo-chemical reaction. TEM and EDX analyses of those wear particles confirmed that their structures were Si based amorphous[8].

The wear mode transition from mechanical to tribo-chemical shown in Fig. 7 is correlated to the mean contact pressure P_m and the friction coefficient μ in Fig. 8, where P_m is quickly decreased in the mechanical wear region at the early stage of sliding and then it is gradually decreased in the transition and tribo-chemical wear regions. After passing the transition region, the friction coefficient μ suddenly drops below 0.03.

4. SELF-INDUCED HYDRODYNAMIC LUBRICATION BY REPEATED SLIDING AT POINT CONTACT IN WATER

As shown in Figs. 2, 4 and 8, the initial high friction coefficients at Si_3N_4/Si_3N_4, SiC/SiC, Si_3N_4 /CNx and SiC/CNx are all decreased to the very low values below 0.03 by repeating sliding friction in water. The wear mode transits from mechanical wear of high wear rate ($>10^{-5}$ mm^3/Nm) to tribo-chemical wear of low wear rate ($<10^{-6}$ mm^3/Nm) in the period and generate well conforming smooth wear surfaces as shown in Figs. 5, 6, 7 and 8.

The contact interface of such wear surfaces is sensitive to the change of sliding velocity as shown in Fig. 9, which mean that the low friction coefficient below 0.03 must be generated by the mechanism of hydrodynamic lubrication to form a water film at the interface. The thickness of the water film at the sliding velocity of 0.16 m/s in Fig. 9 is theoretically calculated as 20 nm[9].

5. SELF-INDUCED HYDRODYNAMIC LUBRICATION BY REPEATED SLIDING AT FLAT/FLAT CONTACT IN WATER

Fig. 10 shows SiC made ring and disk specimens for flat/flat contact sliding in water by rotary motion of ring specimen around its centre, and Fig. 11 shows a typical initial surface roughness profile of the flat surfaces finished by grinding.

Fig. 12 shows the change of friction torque at SiC flat/SiC flat in step-wise loading process during sliding in distilled water, where friction is quickly decreased during the period of each step load in the wide load range.

The shape of frictional reduction curve at each step load in the figure is very different from those observed in Figs. 2 and 4 for the contact between spherical pin and flat disk, which must be caused by the difference in contact types of point and flat/flat contacts.

Fig. 13(a) shows the effect of initial surface roughness R_{rms} on the reduction of friction coefficient caused by repeated sliding in water under

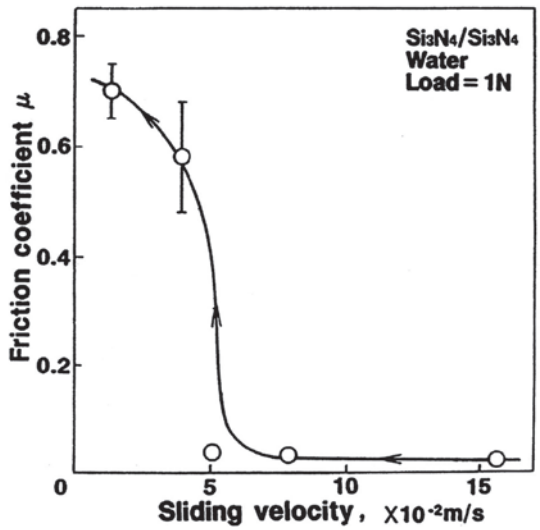


Fig. 9. The effect of sliding velocity on friction coefficient μ at Si_3N_4 pin/Si_3N_4 disk sliding in water after reaching steady state where $\mu < 0.03$[9].

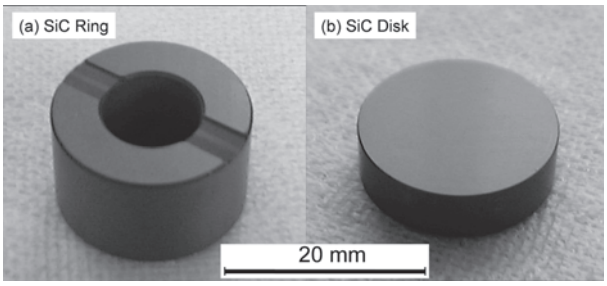


Fig. 10. ϕ20 Ring and ϕ20 disk specimens of SiC for the rotary sliding contact between flat surfaces[10].

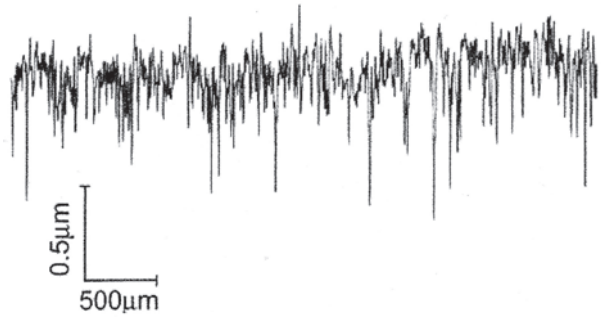


Fig. 11. A typical surface roughness profile of the ring and disk of SiC finished by grinding[10].

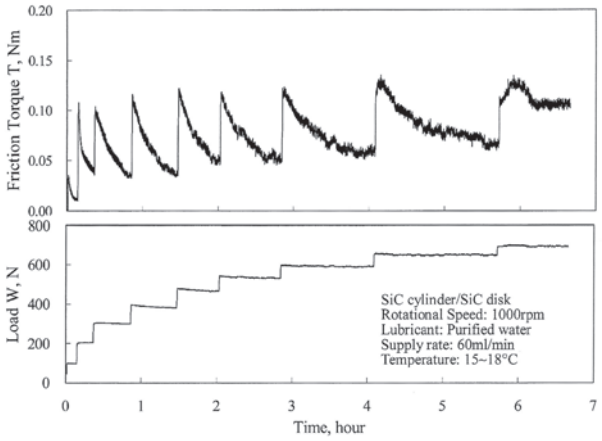


Fig. 12. The change of friction at SiC flat/SiC flat in stepwise loading process during sliding in water[11].

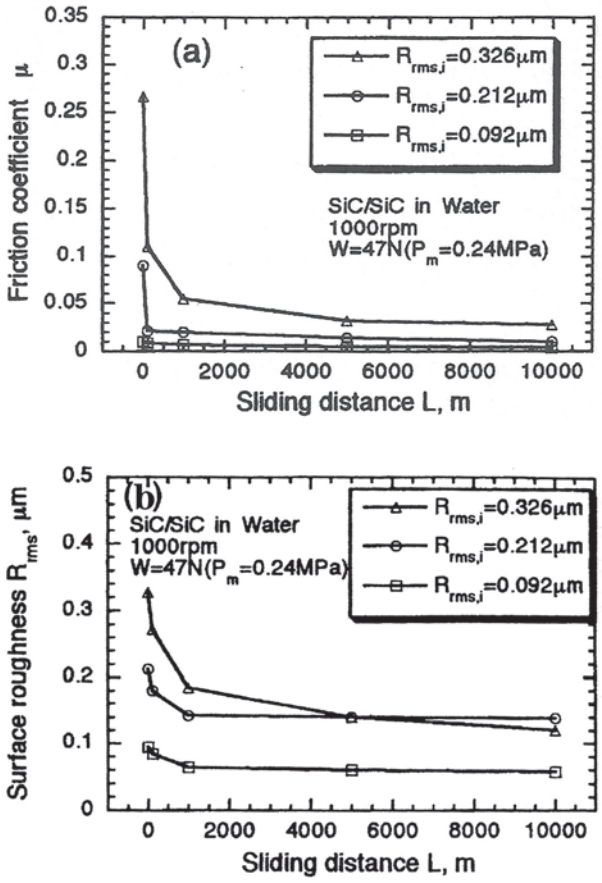


Fig. 13. The changes of friction coefficient μ, (a), and surface roughness R_{rms}, (b), at the contact of SiC flat/SiC flat sliding in water for three different surface roughness value of 0.326, 0.212 and 0.092 μm[12].

the relatively light load of 47 N, and Fig. 13(b) shows the change of contact surface roughness R_{rms} starting with the initial surface roughness values of 0.326, 0.212 and 0.92 μm.

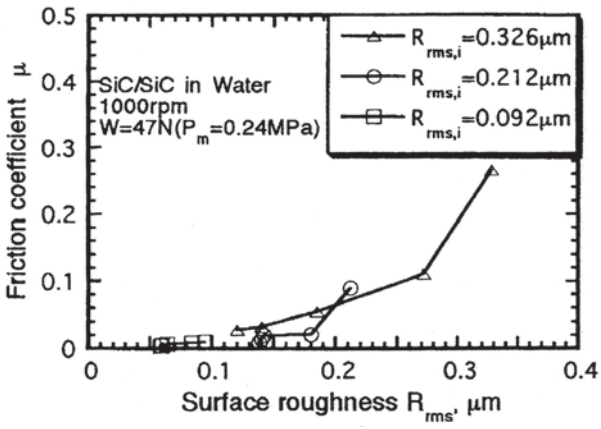


Fig. 14. The relationship between friction coefficient μ and surface roughness R_{rms} for SiC flat/SiC flat sliding in water[12].

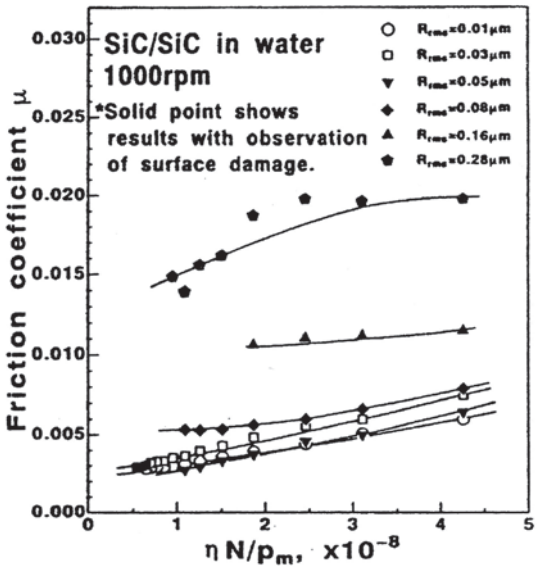


Fig. 15. The relationship between the friction coefficient μ and η-N/Pm (water viscosity・revolution speed/mean contact pressure), and the effect of initial surface roughness on it[12].

The relationships between the friction coefficients μ and surface roughnesses R_{rms} observed in Figs. 13(a) and (b) are summarized in Fig. 14, where friction coefficient μ bellow 0.03 is generated at the surface roughness R_{rms} below about 0.15 μm[12].

The steady state values of friction coefficient below 0.03 observed in the similar tests to those in Fig. 13(a) under various loads, revolution speeds, and initial surface roughnesses are all summarized in Fig. 15, where the friction coefficient μ is approximately linearly proportional to the parameter η-N/Pm (water viscosity・revolution speed/mean contact pressure) and the mechanism of hydro-

dynamic lubrication is confirmed[12].

6. THE EFFECT OF SURFACE MICRO-PITS ON FRICTION UNDER HYDRODYNAMIC LUBRICATION IN WATER

Three different patterns of micro-pits were formed on flat surfaces of SiC disks and the friction coefficient at flat/flat contact between ring and disk of SiC was measured in distilled water after having the steady state by repeated sliding. Fig. 16 shows the observed values of friction coefficients together with the one for the surface of no-pits[13].

It is very clear from the figure that the artificially arranged micro-pits reduce friction in water very effectively and an optimum pit-pattern exists to give lowest friction. The minimum value of friction coefficient, 0.0001, in Fig. 16 is given by the pit-pattern of RSP, which is much smaller than that of no-pits surface.

7. DISCUSSION

The low friction and low wear of Si_3N_4, SiC and CNx generated by repeating sliding friction in water are very unique phenomena which are not observed in metallic contacts. HIP or CIP in sintering ceramics does not change the phenomena.

They are generated by having initial mechanical wear followed by tribo-chemical wear in water which forms very smooth wear scars of surface roughness R_{rms} smaller than 0.01 μm

The following chemical reactions described by Eqs. (1), (2) and (3):

$$Si_3N_4 + 6H_2O \rightarrow 3SiO_2 + 4NH_3 \quad (1)$$

$$SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + CH_4 \quad (2)$$

$$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Si(OH)_4 \quad (3)$$

are considered to take place at the contact interfaces of Si_3N_4/Si_3N_4 and SiC/SiC, and friction and wear are considered to activate the reactions by introducing extra energy mechanically[8].

The resultant smoothness in nanometre scale on wear scars is theoretically sufficient to generate a water film of nanometre order thickness with the hardness of Si_3N_4 and SiC in the range from 20 to 35 GPa[9].

The combined effect of the smooth wear scars and artificially introduced micro-pits on friction in water is remarkable for the contact between flat and flat surfaces[13]. A friction coefficient below 0.0001 will be achieved in the future by designing an optimum pattern of micro-pits on a flat surface of Si_3N_4 or SiC for practical use.

The microstructure and chemical compositions in the tribolayer on Si_3N_4 and SiC after reaching the

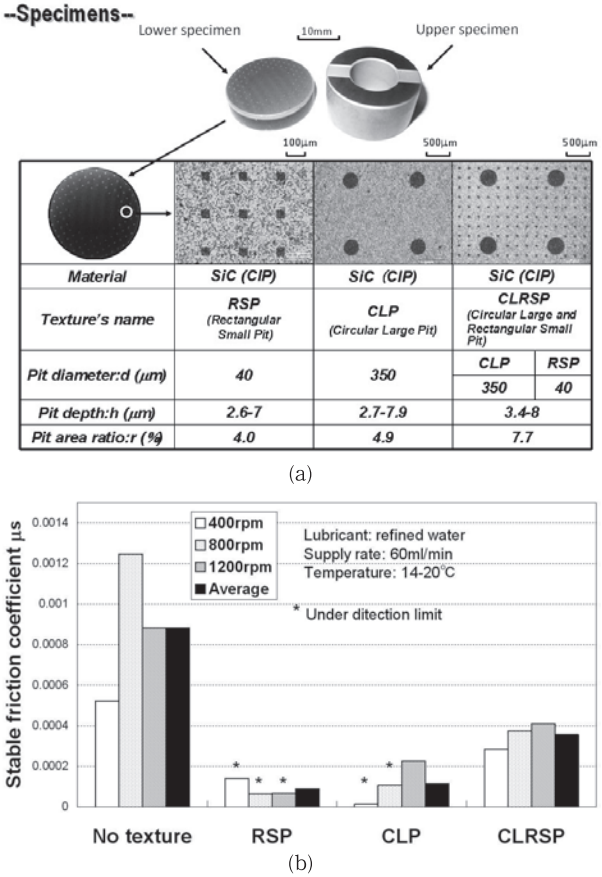


Fig. 16. The friction coefficients at three different patterns of micro-pits and one of no-pits on SiC disk surfaces mating against a flat surface of SiC ring[13].

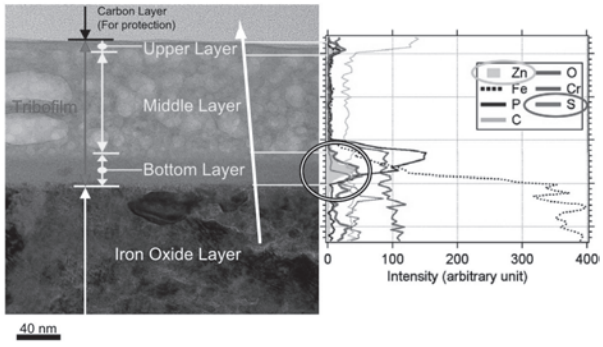


Fig. 17. The microstructure and chemical compositions in the tribolayer formed on steel flat surface after repeated sliding of steel cylinder in ZDDP containing PAO.

steady state of low friction are quite unclear at present. Fig. 17 shows an amorphous tribolayer of about 130 nm in thickness and its chemical compositions, which was formed on a steel surface by repeated sliding of a steel cylinder in PAO (poly-alpha-olefin) containing ZDDP (zinc-dialkyl-dithiophosphate) additive[14].

It is an example of microscopic analysis and information expected for tribolayers on Si_3N_4 and SiC. Harmless additives for water lubrication of ceramics will be developed through this kind of study and "water lubrication" will be popularly used in 21st century as a reliable lubrication method of "No Pollution" with Si_3N_4 and/or SiC which are materials of "Sustainability."

8. CONCLUDING REMARKS

The spherical pin tip and mating flat surface of Si_3N_4 or SiC are worn mechanically at first and then tribo-chemically in water by repeated sliding friction.

Wear scars on contact surfaces become smooth in nano-meter scale and a thin water film in the thickness of 10 nm order becomes sufficient to generate hydrodynamic lubrication. High hardness (>20 GPa) of Si_3N_4 and SiC helps to keep the thin water film without rupture and the hydrodynamic effect can be generated even at very low sliding speed.

This kind of hydrodynamic lubrication can be more easily generated at contact asperities in flat/flat contact because of the distribution of water reservoirs at valleys on flat rough surface formed initially by mechanical surface finishing.

The introduction of artificial micro pits supply further water reservoirs at flat/flat contact interface, and an optimum pattern of micro-pits on the contact surface can even generate the friction coefficient around 0.0001 in the wide ranges of load and speed for practical use.

Acknowledgement

The author thanks Mrs. Fumiyo Wakita and Assoc. Prof. Kosuke Ito at Engineering College, Nihon University for their kind help in typing this manuscript and completing figures by PC.

REFERENCES

1) T. E. Fischer and H. Tomizawa, "Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride," *Wear*, **105** (1985) pp. 29–45.
2) H. Tomizawa and T. E. Fischer, "Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear," *ASLE Transaction*, **30** (1987) pp. 41–46.
3) M. Akazawa, K. Kato and K. Umeya, "Wear properties of silicon nitride in rolling contact," *Wear*, **110** (1986) pp. 285–290.
4) M. Akazawa and K. Kato, "Wear properties of Si_3N_4 in rolling-sliding contact," *Wear*, **124** (1988) pp. 123-132.
5) M. Chen, K. Kato and K. Adachi, "Friction and wear of self-mated SiC and Si_3N_4 sliding in water," *Wear*, **250** (2001) pp. 246–255.
6) K. Kato, "Tribology of ceramics," *Wear*, **136** (1990), pp. 117–134.
7) F. Zhou, K. Adachi and K. Kato, "Friction and wear property of a CNx coatings sliding against ceramic and steel balls in water," *Diamond and Related Materials*, **14** (2005) pp. 1711–1720.
8) J. Xu and K. Kato, "Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction," *Wear,* **245** (2000) pp. 61–75.
9) 梅原徳次, 加藤康司, "水中の窒化ケイ素のすべり摩擦係数に及ぼす初期表面の粗さの影響," トライボロジスト, 第 42 巻 11 号 (1997), pp. 879–885.
10) X. L. Wang, K. Kato and K. Adachi, "Running-in effect on the load-carrying capacity of a water-lubricated SiC thrust bearing," *Proc. IMechE*, Vol. 219 Part J; J. Engineering Tribology (2005) pp. 117–124.
11) X. L. Wang, K. Kato, K. Adachi and K. Aizawa, "Load carrying capacity map for the surface texture design of SiC thrust bearing sliding in water," *Tribology International*, **36** (2003) pp. 189–197.
12) H. C. Wong, N. Umehara and K. Kato, "The effect of surface roughness on friction of ceramics sliding in water," *Wear*, **218** (1998) pp. 237–243.
13) K. Adachi, K. Otsuka, X. Wang and K. Kato, "Effects of surface texture on water lubrication properties of advanced ceramics," *Journal of the Japan Society for Abrasive Technology*, **50** (2006) pp. 107–110.

14) K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray and K. Kato, “Low friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide,” *Tribology International,* **39** (2006) pp. 1538–1544.

太陽光励起ファイバレーザ用新奇ガラス媒質の創製

鈴　木　健　伸*

Novel Glass Media for Solar Pumped Fiber Lasers

Takenobu SUZUKI

Quantum efficiency of emission from Nd-doped glasses under natural sunlight excitation was investigated. A quantum efficiency measurement system for natural sunlight was constructed. Reliable and reproducible data could be obtained by using the system. It was revealed that glass hosts, which have the low effective phonon energy and the low absorption by host glass, are preferable for natural sunlight excitation. Fluoride glass matches such conditions and the quantum efficiency of Nd-doped fluoride glass was as high as 70%. Tellurite glass has strong Nd-absorption and emission peaks. Thus it is expected that the QE of tellurite glass can markedly improve by the reduction of absorption by tellurite host glass. These glasses would be promising candidate host glasses for laser media in efficient solar pumped fiber lasers.

1. は　じ　め　に

近年, 化石に燃料を代替えする技術として太陽を励起光源として利用するレーザが注目を集めつつある. 太陽光励起レーザの応用としては, Mg-MgO 酸化還元を用いたエネルギーサイクルの提案[1]などがおこなわれており, また, 太陽電池の効率が最も高い波長への変換, 効率的な人工光合成への適用も期待できる.

太陽光励起レーザは最初のレーザ発振からわずか 6 年後の 1966 年に Young により実証され, 1 W の出力が確認された. このときの効率は 1% 以下であったが, その後も太陽光を用いた発振効率はたかだか 3% 程度しか得られていない. これまでの太陽光励起レーザの研究では主に Nd を添加した $Y_3Al_5O_{12}$(YAG) 結晶あるいは Nd:YAG に増感剤としてクロムを添加したバルク固体レーザが用いられてきた. このため, コスト, 信頼性, レーザ出力の伝送などが一般に広く利用されるための障害になると考えられる. これらの課題は, 導波路自身がレーザ媒質からなるファイバレーザの技術を用いることで一気に解決するものと考えられる.

ファイバレーザには附形性が高いガラス材料を用いる必要がある. ガラスレーザ媒質は核融合点火とファイバレーザに利用されており, いずれも高輝度の光源を用いた高出力化が目的であり, 太陽光のようなブロードでエネルギー密度の低い励起光源を利用することを前提とした研究はほとんどされてこなかった. したがって, 高効率の太陽光励起ファイバレーザを実現するためには, 太陽光励起に適したガラスレーザ媒質が有すべき特性とは何なのかを明らかにし, 最適な材料を設計するための指針を得ることが必要となる.

始めに添加すべき希土類イオン種について机上検討を行った. 図 1 に地表での太陽光の照射強度スペクトルを示す. このスペクトルから単一波長でレーザ発振させたときの量子欠損 (レーザ光と励起光の 1 光子当たりのエネルギー差によって生じるエネルギー損失) のみを考慮した理想的な光-光変換効率を計算したところ, 880–1450 nm の波長でレーザ発振させると 45% 以上の効

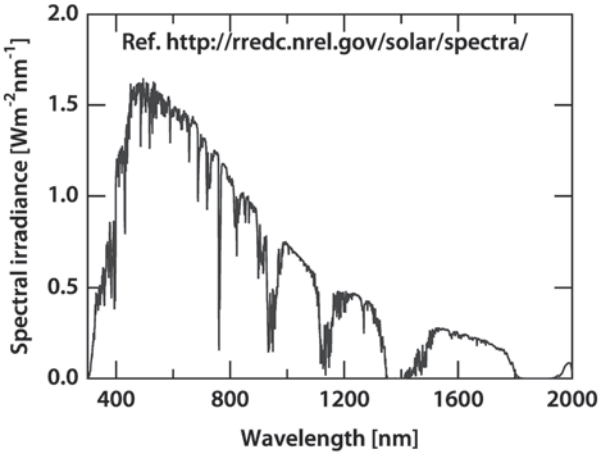


図 1. 地表での太陽光スペクトル.

2010 年 1 月 20 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(豊田工業大学)

率が得られる可能性があることが示唆された. この波長域内でレーザ発振させる場合, 励起状態と基底状態の反転分布の形成が容易な 4 準位系のエネルギー準位を持つものとしてネオジウム (Nd) が最も有力な候補であると考えられる. したがって, 本研究ではレーザ発振イオンとして Nd を選択することとした.

さて, 実際に太陽光を用いてガラスの評価を行うと言っても, 既存のシステムでは適切なものがない. そこで, 本研究では, 太陽光による発光の量子効率を測定するためのシステムを構築することとした. 続いて, 実際の太陽光を用いて種々の Nd 添加ガラスの発光量子効率の測定を行った. また, 同時に行った発光寿命, 単一波長光に対する量子効率の測定などの結果と太陽光励起による量子効率との比較検討から, 太陽光に適したガラス媒質が持つべき特性を明確化し, 材料設計の指針の手がかりを得た.

2. ガラス試料の作製

SiO_2- B_2O_3- Na_2O-Al_2O_3-CaO-ZrO_2 (以下, ボロシリケート) ガラス, TeO_2-K_2O (テルライト) ガラスおよび ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF (フッ化物) ガラスをホストガラスとして選択した. 試薬級の原料粉末を用いてガラス試料を作製した. ネオジウムは, 酸化物ガラスついては Nd_2O_3 をフッ化物ガラスについては NdF_3 を原料として用い, 種々の Nd 添加量 (原料のモル% で x と表す) のガラスを作製した.

3. 量子効率の測定

量子効率の測定は実際の太陽光を用いて測定できるよう図 2 に示すような構成とした. 太陽光は直径 50 mm で焦点距離 100 mm のレンズを用いて, コア径 600 μm のファイバ先端に集光した. このレンズおよびファイバの一端は経緯台 (ビクセン, Skypod) に取り付け, 太陽を自動で追尾させた. ファイバの他端は積分球 (ラブスフェア) のポートに固定し, 太陽光はレンズ系を通してガラス試料に照射される. ガラスに照射された太陽光は一部が吸収されて, 蛍光を発する. 試料に吸収されなかった入射光および蛍光は積分球内で複数回反射され, 別のポートに設置したファイバを経て, マルチチャンネル分光器で検出した. マルチチャンネル分光器は 300–950 nm の可視域 (浜松ホトニクス, PMA-12, 波長分解能: 2 nm) と 900–1600 nm の近赤外域 (大塚電子, MCPD-5000, 波長分解能: 1.7 nm) の 2 台を交互に使用した. これらの分光器は波長感度公正されており, 正しいスペクトル形状を与える. 量子効率は, 試料を設置しない積分球に対して太陽光を照射したときのスペクトル強度を $I_{sphere}(\lambda)$ から試料を積分球内に設置したときのスペクトル強度を $I_{sample}(\lambda)$ としたときの差をとり, 減少分を吸収スペクトル強度 $I_{abs}(\lambda)$ と蛍光スペクトル強度 $I_{em}(\lambda)$ を得て,

$$\eta_{ns} = \frac{\int \lambda I_{em}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda I_{abs}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

により求めた. ここで, η_{ns} は太陽光励起による量子効率で, λ は波長である. 測定には 1 つの試料に付き 2 分以内に行うことができ, この間の太陽光の強度の変化はほとんど無い. また, 突発的に太陽光の強度の変動がある場合にもその場ですぐに再測定が可能であり, 信頼性の高いデータが得られた.

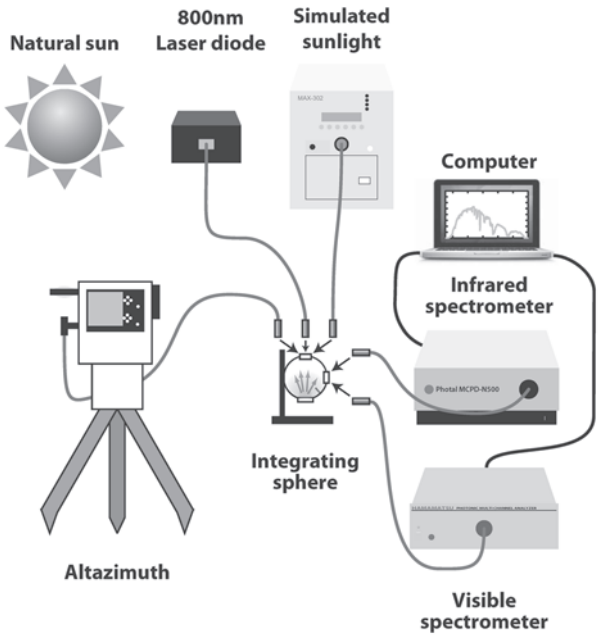


図 2. 量子効率測定系.

光源として太陽光ではなく, Xe ランプに太陽光スペクトルを再現する AM 1.5 フィルタが取り付けられている疑似太陽光源 (朝日分光, MAX-302 HAL) を用いて量子効率 (η_{ss}) を測定し太陽光励起による量子効率 η_{ns} と比較を行った.

また, レーザダイオードまたは Ti サファイアレーザ (コヒレント, 890) を用いて約 800 nm の Nd の基底準位から $^4F_{5/2}$ 準位への選択的励起を行い, 量子効率 (η_{800}) および蛍光寿命 (τ_f) の測定を行った. 蛍光寿命は約 1060 nm の $^4F_{3/2}$ から $^4I_{11/2}$ への遷移について行い, 近赤外用の光電子増倍管 (浜松ホトニクス, H 9170-75) を用いて検出し, デジタルオシロスコープ (横河電機, DL-1620) で減衰曲線を得た. また, Judd-Ofelt 解析により $^4F_{3/2}$ の輻射遷移寿命 (τ_r) を輻射量子効率 ($\eta_r = \tau_f/\tau_r$) を求めた.

4. 結果および考察

図 3 に 0.5 mol.% の Nd_2O_3 あるいは NdF_3 を添加したテルライト, シリケートおよびフッ化物ガラスの吸収スペクトルを示す. テルライトガラスはシリケートガラ

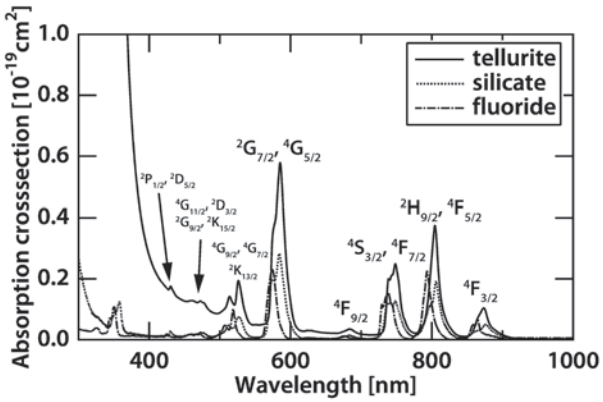


図 3. テルライト, シリケートおよびフッ化物ガラスの紫外-可視-赤外吸収スペクトル (x＝0.5 mol.%).

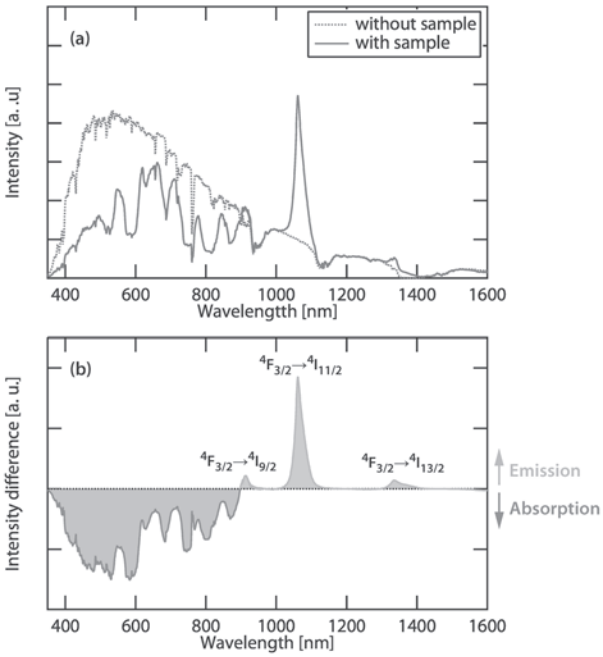


図 4. 太陽光を照射したときの (a) 試料無し, およびテルライトガラス (x＝0.5 mol.%) を積分球内に置いたときのスペクトル強度, (b) それらの差スペクトル.

スおよびフッ化物ガラスと比較して, Nd の吸収ピークが強い. それに加えて, ベースラインも 700 nm 付近から短波長側に向かって増加していく. すなわち, テルライトガラスでは Nd の吸収だけでなく, ガラスホストによる吸収も強いことを意味する. シリケートガラスとフッ化物ガラスは各吸収ピークの強度はほぼ同程度である. シリケートガラスでは 500 nm 以下の波長域でややベースラインの増加が見られる. フッ化物ガラスは紫外域までベースラインの増加もほぼ見られない. フッ化物の Nd の各吸収ピークは他の二つの酸化物ガラスよりもやや短波長側に現れる.

図 4 に太陽光を照射したときの (a) 試料無し, およびテルライトガラスを積分球内に置いたときのスペクトル

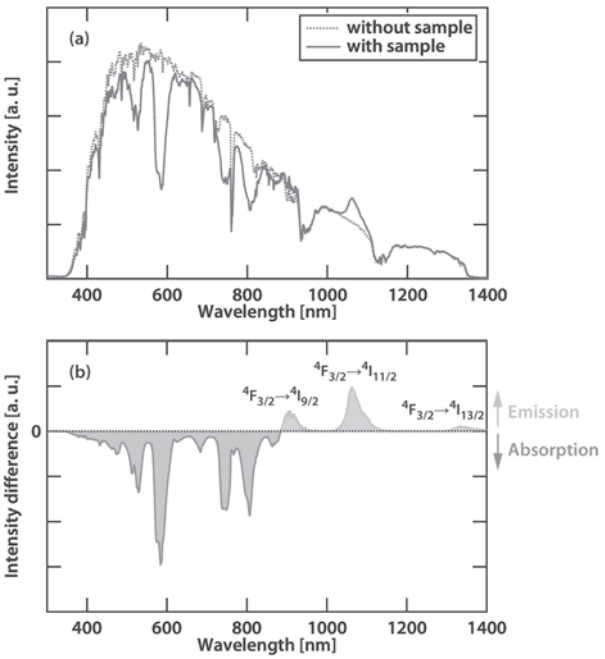


図 5. 太陽光を照射したときの (a) 試料無し, およびシリケートガラス (x＝0.5 mol.%) を積分球内に置いたときのスペクトル強度, (b) それらの差スペクトル.

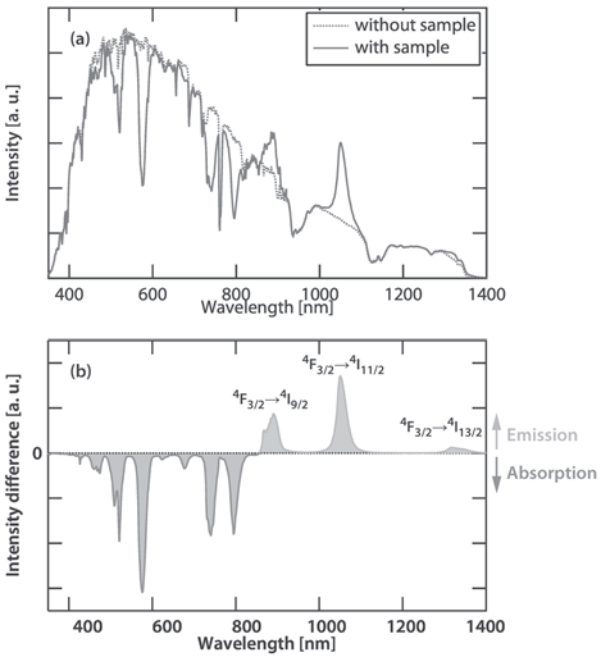


図 6. 太陽光を照射したときの (a) 試料無し, およびフッ化物ガラス (x＝0.1 mol.%) を積分球内に置いたときのスペクトル強度, (b) それらの差スペクトル.

強度, および (b) それらの差スペクトルを示す. 図 3 に示した吸収スペクトルから予想されるように, テルライトガラスでは Nd による離散的な吸収だけでなく, ホストガラスの吸収が強く見られる. $^4F_{3/2}$ から $^4I_{11/2}$ の約 1060 nm の発光はきわめて強い. 図 5 に示すシリケートガラスについては, テルライトガラスと比較して Nd お

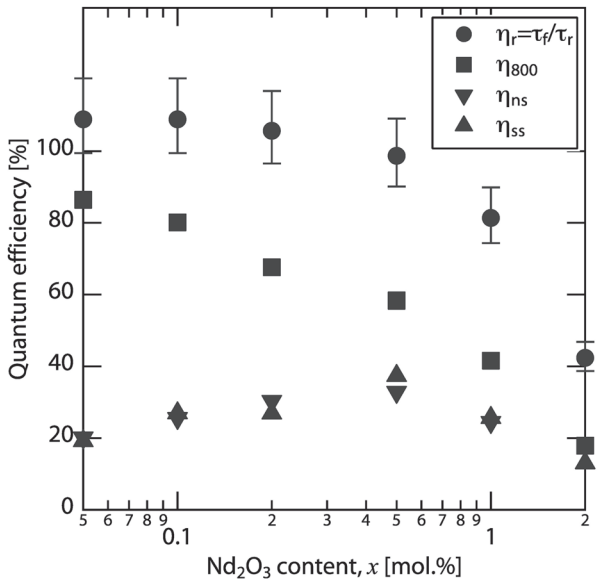


図 7. テルライトガラスの太陽光（η_{ns}），疑似太陽光（η_{ss}）および 800 nm のレーザ光（η_{800}）を用いたときの発光量子効率と蛍光寿命から求めた輻射遷移量子効率（η_r）の Nd_2O_3 添加量依存性.

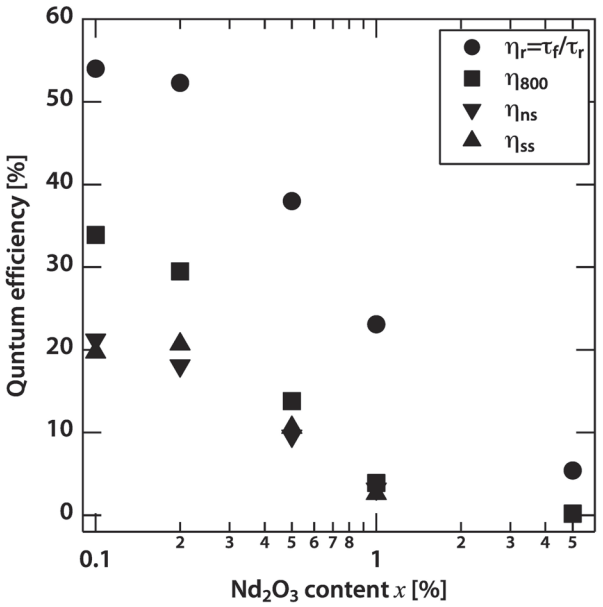


図 8. シリケートガラスの太陽光（η_{ns}），疑似太陽光（η_{ss}）および 800 nm のレーザ光（η_{800}）を用いたときの発光量子効率と蛍光寿命から求めた輻射遷移量子効率（η_r）の Nd_2O_3 添加量依存性.

よびホストよる吸収はいずれも弱く発光も強くないことが分かる. 図 6 に示すフッ化物ガラスでは, ホストによる吸収はほとんど見られないものの, 発光は強い.

図 7 にテルライトガラスの太陽光（η_{ns}），疑似太陽光（η_{ss}）および 800 nm のレーザ光（η_{800}）を用いたときの量子効率および輻射遷移量子効率（η_r）の Nd_2O_3 添加量依存性. ここで, η_r は発光の強度から直接的に得たものではなく, 発光寿命の測定と Judd-Ofelt 解析から得たものであり, η_{ns}, η_{ss} および η_{800} が吸収と発光の強度比から得たもので励起光源の種類が異なることに注意したい.

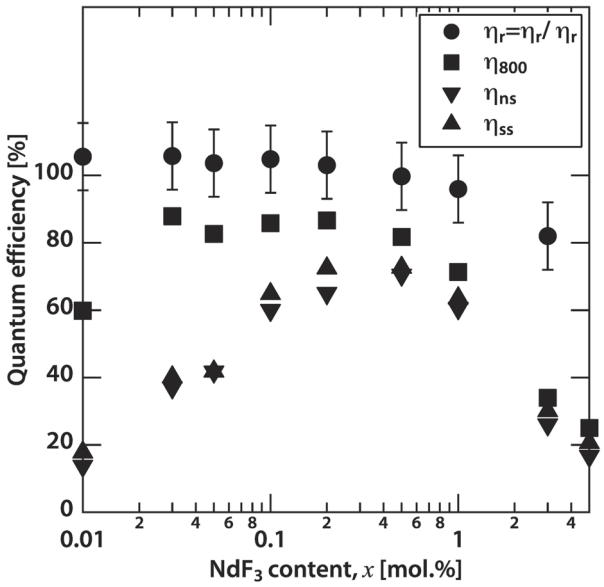


図 9. フッ化物ガラスの太陽光（η_{ns}），疑似太陽光（η_{ss}）および 800 nm のレーザ光（η_{800}）を用いたときの発光量子効率と蛍光寿命から求めた輻射遷移量子効率（η_r）の Nd_2O_3 添加量依存性.

誤差の範囲内で $x=0.5$ mol.% で η_r であり, この範囲内では $^4F_{3/2}$ から下の準位への遷移は輻射をともなうもので, 多フォノン放出などの非輻射緩和はほとんど起こらないことを示している. $x=1.0$ mol.% 以上で η_r は低下し, 濃度消光が起こっている. η_{800} は $x=0.05$ mol.% で 80% を超えているが, x の増加とともに単調減少した. η_{ns} は $x=0.05$ mol.% で 20% であるが, x の増加とともに増加し $x=0.5$ mol.%で最大値 33% であった.

図 8 にシリケートガラスの各量子効率を示す. シリケートガラスでは, η_r は最大でも 54%であり, $^4F_{3/2}$ から下の準位へは非輻射による緩和の寄与が強い. これはシリケートガラスの有効フォノンエネルギーが 1000 cm^{-1} と大きく多フォノン放出が起こりやすい状況にあるためであろう. η_{ns} は最大値で 21% しかないが, テルライトのようなピークは見られず, x に対して単調減少した.

図 9 にフッ化物ガラスの各量子効率を示す. フッ化物ガラスの η_r についても誤差の範囲内で 100% であり, 非輻射の影響は小さい. 一般にフッ化物の有効フォノンエネルギーは 600 cm^{-1} 程度であるため, 酸化物より低く非輻射緩和が起こりにくいことが知られている. η_{800} は最大で 87% であった. η_{ns} は $x=0.5$ mol.% で最大を示し 70% であった. 各種の材料の太陽光に対する量子効率の報告はないが, 808 nm 励起による Nd:YAG 結晶の効率は製法や Nd 濃度によって変化し, 40–90%と報告されており, フッ化物ガラスの量子効率は極めて高いと言える.

ここで, 励起光を照射して発光が得られるまでの一連の段階について考察すると, 量子効率は以下のような効率の積として得られる.

① 吸収効率 (η_{abs})

試料に照射される励起光のうち試料に吸収される割合. 励起光の波長に依存する.

② Nd の吸収効率 (η_{Nd})

試料に吸収される励起光のうち Nd に吸収される割合. ホストガラスよる吸収によって低下する. 励起光の波長に依存する.

③ 緩和効率 (η_{rel})

励起光を吸収して励起された Nd のうち $^4F_{3/2}$ 準位へ緩和する割合. ガラスホスト, 欠陥へのエネルギー移動, また, $^4F_{3/2}$ を通過して $^4F_{13/2, 11/2, 9/2}$ 準位への緩和によって低下する. 一般的には, $^4F_{3/2}$ よりも上の準位は狭いエネルギー間隔で存在しているため, 多フォノン放出をともなう非輻射緩和により $^4F_{3/2}$ までほぼ 100% の効率で緩和するものと考えられる.

④ 輻射量子効率 (η_r)

$^4F_{3/2}$ 準位から発光をともなって下準位へ緩和する割合. 蛍光寿命 (τ_f) 測定と Judd-Ofelt 解析の輻射寿命 (τ_r) の比から得られる.

⑤ 脱出効率 (η_{esc})

全発光のうち再吸収されずに試料外に脱出する光子の割合. Nd, ガラスホストによる再吸収によって低下する. 発光波長に依存する.

η_r を除く本研究で評価した発光の量子効率は内部量子効率 (η_{int}) と一般に呼ばれるもので, 試料が吸収した励起光のフォトン数 (N_{abs}) に対する発光フォトンの数 (N_{em}) の割合に対応し,

$$\eta_{int} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \eta_{Nd}\eta_{rel}\eta_r\eta_{esc} \qquad (2)$$

で与えられる. ちなみに, 試料に照射した励起光のフォトン数 (N_{irr}) に対する発光フォトンの数 (N_{em}) の割合は外部量子効率 (η_{ext}) とよばれ

$$\eta_{ext} = \frac{N_{em}}{N_{irr}} = \eta_{abs}\eta_{int} \qquad (3)$$

で与えられる.

① から ⑤ のすべての効率は 100% を超えることはない. (2) 式から分かるように, η_r は η_{int} よりも必ず大きくなる. η_{ns} と η_{800} は励起波長の異なる内部量子効率 (η_{int}) である. 太陽光を用いた η_{ns} は Nd の吸収ピークから外れた波長成分も含んでいるため, Nd のピークの η_{800} よりも小さくなるものと考えられる.

これらの結果から, 太陽光を励起光源とした場合には, フォノンエネルギーが低く, ホストによる吸収が小さなホスト材料が有利であることが分かる. テルライトガラスは, シリケートガラスとフッ化物ガラスよりも Nd の吸収が強くなるために, ホストガラスの吸収を低減することができれば量子効率の向上が期待できる.

また, 実際の太陽光をもちいた η_{ss} と疑似太陽光源を用いた η_{ns} はすべての測定に関して良い一致が見られることから, η_{ss} は再現良く測定できるといえ, 一方, 今回用いた疑似太陽光源は良く太陽光のスペクトルをシミュレートできており, 太陽光励起レーザの効率の評価にも利用できるものと考えられる.

5. ま　と　め

高効率の太陽光励起ファイバレーザの実現を目指して, Nd 添加ガラスレーザ媒体の太陽光についての発光の量子効率の評価を行った. 太陽光の量子効率の評価は, 独自に測定系を構築し, 再現性および信頼性の高いデータを得ることができた. 太陽光に対して量子効率の高いホストは, フォノンエネルギーが低く, ホスト自身の吸収が低いものが適していることが明らかになった. フッ化物ガラスはこれらの条件を満たしており, 太陽光に対して 70%というきわめて高い効率で発光することを見出した. テルライトガラスは Nd の吸収が強く, ホスト自身の吸収を低減できれば量子効率が上がるものと期待できる. これらのガラスは, 高効率の太陽光ファイバレーザ用のガラスレーザ媒体として期待できる.

謝辞　本研究は豊田工業大学大石泰丈教授, Mark Hughes 研究員, 那須寛之氏, 河井弘幸氏, 豊田中央研究所水野真太郎博士, 伊藤　博博士, 長谷川和男博士と協力しておこなったものであり, 各位に対して心より感謝の意を表します.

参 考 文 献

1) T. Yabe et al., Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 261107-1–3.
2) C. G. Young, Appl. Opt. **5** (1966) 993–997.

強誘電体ナノワイヤ及びナノアイランドの自発分極に関する研究

藤沢浩訓* 中嶋誠二** 清水 勝**

A Study on the Spontaneous Polarization in Ferroelectric Nanowires and Nanoislands

Hironori FUJISAWA*, Seiji NAKASHIMA** and Masaru SHIMIZU**

The spontaneous polarization in two different types of low-dimensional nanosized ferroelectrics, nanowires and nanoislands, is investigated. The polarization direction was determined for $PbTiO_3$ nanowires prepared by metalorganic chemical vapor deposition using *c*-axis oriented ZnO nanowires as a positive template. From X-ray pole figure measurements, it is found that the spontaneous polarization in $PbTiO_3$ nanowires tilts along the longitudinal direction by 27° to the side wall surface of ZnO nanowires and there is no polarization components along the annular direction. For $PbTiO_3$ nanoislands, the spontaneous polarization was successfully measured by switching current measurements using scanning probe microscopy. The spontaneous polarization of $PbTiO_3$(001) nanoislands with heights of 2〜6 nm and widths of 35〜110 nm is found to be at least 44 $\mu C/cm^2$.

1. はじめに

強誘電体は古くからその優れた圧電性や焦電性, 電気光学効果などを利用して, 圧電素子, 赤外線センサ, 光変調素子などへ応用されてきた. また, 近年, 強誘電性そのもの, すなわち強誘電体の自発分極と外部電場による分極反転を利用した不揮発性強誘電体メモリ (NV-FeRAM: Non-volatile Ferroelectric Random Access Memory) が実用化されるに至った. このような背景のもと, 強誘電体デバイスの高密度化に向けて, 微小あるいは低次元強誘電体に関する研究が活発に進められている. 我々は自己集合化を利用した三次元ナノアイランドや二次元極薄膜の作製と物性評価に取り組み, 例えば, Pt/Ir/$SrTiO_3$(100) 基板上に作製した幅数十 nm, 高さ数 nm の $PbTiO_3$(001) 三次元ナノアイランドが圧電性・強誘電性を有することやサイズによってドメイン構造が変化することなどを報告した[1]. これら二次元及び三次元強誘電体では, 強誘電性がサイズの縮小とともにどのように変化するかという点に興味の中心があった. 一方, 一次元強誘電体 (ナノワイヤ, ナノチューブ) では, 物性に対する学術的な関心だけではなく, ただちに強誘電体キャパシタ[2]やナノ発電素子[3]などへ応用できる可能性があることから, 応用面からも注目を集めている. これまで強誘電体ナノワイヤ・ナノチューブのほとんどは, ゾルゲル法や水熱合成法などの溶液・液体プロセスにより作製されてきた[4][5]. しかし, 今後の実用デバイスへの応用を考えると, Si 基板上への形成が可能で, かつ半導体 LSI プロセスや MEMS (MicroElectroMechanical System) プロセスとの整合性の良い気相成長法による形成が必要不可欠である. 半導体では VLS (Vapor Liquid Solid) 及び VS (Vapor Solid) 成長を利用したナノワイヤ形成法が成功を収めているが[6][7], 強誘電体では同様の手法により強誘電体ナノワイヤを基板上に直接形成することは困難である. そこで, VS もしくは VLS 成長可能なナノワイヤをポジティブ (凸型) テンプレートとして利用し, その上に均一に強誘電体を成膜することで強誘電体ナノワイヤを形成する手法が有効となる[2][8]〜[11]. 我々はアスペクト比の大きなナノワイヤテンプレート上へ強誘電体を均一に堆積できる MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 法により Si 基板上に強誘電体ナノワイヤ・ナノチューブを形成する手法を開発してきた[10][11]. 既にアスペクト比 50 を越える ZnO ナノワイヤを強誘電体 $PbTiO_3$ 及び Pb(Zr,Ti)O_3で均一に被覆した $PbTiO_3$/ZnO ヘテロ構造ナノワイヤの形成が可能なことを報告した[10]. 圧電応答顕微鏡を用いた測定か

2010 年 1 月 28 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(兵庫県立大学大学院工学研究科)
** 兵庫県立大学大学院工学研究科

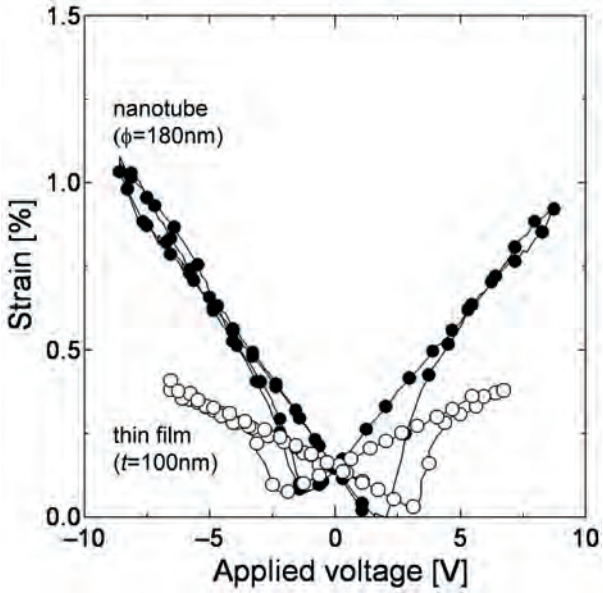


図 1. $PbTiO_3$ ナノチューブと薄膜の電界誘起歪み.

らは図 1 に示すように $PbTiO_3$ ナノワイヤ・ナノチューブが薄膜よりも大きな電界誘起歪みを示すなど, 興味ある結果が得られている. この大きな電界誘起歪みは, 狭義の圧電性による歪みとナノワイヤ・ナノチューブが変形することによる歪みの両方に由来すると考えられるが, 詳細はよくわかっていない. そこで我々はこの大きな電界誘起歪みの起源を明らかにするために, ナノワイヤ・ナノチューブが有する分極の大きさと方向の解析を進めてきた. 本稿では ZnO ナノワイヤをテンプレートとして成長した $PbTiO_3$ ナノワイヤの自発分極の向きを特定した結果について報告する. また, 走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscopy) によるナノサイズ強誘電体の自発分極の測定にも成功したのであわせて紹介する.

2. $PbTiO_3$ ナノワイヤにおける自発分極の方向の決定

強誘電体ナノワイヤにおける自発分極の方向を決定するには, ZnO ナノワイヤ上に $PbTiO_3$ がどのような結晶方位で成長しているかを調べればよい. しかし, これまで $PbTiO_3$/ZnO 及び $Pb(Zr,Ti)O_3$ /ZnO ナノワイヤは SiO_2/Si 基板上に作製してきたため, 面内の結晶方位はランダムであり, X 線回折を用いて結晶方位とナノワイヤの外形を関連づけることはできなかった. そこで, 本研究では a 面サファイア (Al_2O_3) 上に MOCVD 法によりエピタキシャル成長させた ZnO ナノワイヤをテンプレートとして $PbTiO_3$ ナノワイヤを作製し, その結晶方位を調べた. 図 2 にテンプレートとして用いた ZnO ナノワイヤの SEM (Scanning Electron Microscopy) 写真を示す. 直径は 80〜480 nm, 長さは約 11μm である.

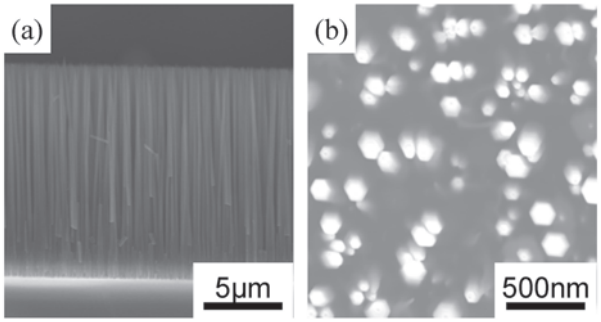


図 2. a 面 Al_2O_3 上に作製した ZnO ナノワイヤの (a) 真上及び (b) 真横から観察した SEM 写真

真上から観察した SEM 写真からは, ZnO ナノワイヤの外形が六角形であることがわかる. X 線回折から, これらの ZnO ナノワイヤは c 軸方向に成長していることがわかっており, 六角形の外形は c 面の六回対称性を反映している. また, $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ 及び $ZnO(01\bar{1}2)$ 面の極点図よりそれぞれの面内方位を決定し, SEM で観察された六角形の向きと比較したところ, ZnO ナノワイヤの側面は $(10\bar{1}0)$ 面, すなわち m 面であることがわかった. なお, TEM による単一ナノワイヤの断面観察と電子線回折による評価もあわせて行い, ナノワイヤの側面が m 面であることを確認している.

次にこのような側面が m 面で構成された ZnO ナノワイヤを膜厚 50 nm の $PbTiO_3$ で被覆した $PbTiO_3$/ZnO ヘテロナノワイヤを作製し, $PbTiO_3(001)$ 及び $ZnO(01\bar{1}2)$ 面の極点図を測定した (図 3). $ZnO(01\bar{1}2)$ 面と同じ面内方位角に $PbTiO_3(001)$ 面の極点が観察されるが, 方位角が数度異なる極点が観察され, 双晶いわゆる 90° ドメインが存在することを示している. $PbTiO_3$ と ZnO は特定の方位関係にありエピタキシャル成長していることがわかるが, これらの極点図だけでは ZnO と $PbTiO_3$ の極点を一対一で対応づける, すなわちエピタキシャル成長の方位関係を決定することはできない.

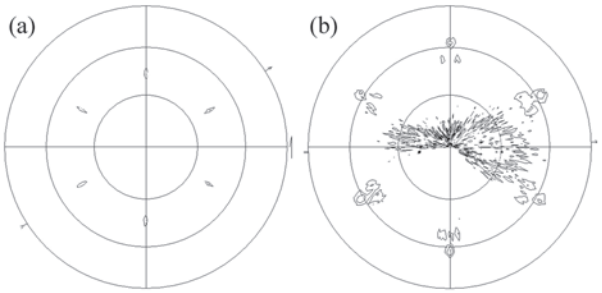


図 3. a 面 Al_2O_3 上に形成した $PbTiO_3$/ZnO ナノワイヤの (a) $ZnO(01\bar{1}2)$ 面と (b) $PbTiO_3(001)$ 面の極点図.

そこで ZnO ナノワイヤの側面と同じ m 面に配向した ZnO 薄膜上に $PbTiO_3$ 薄膜をエピタキシャル成長させ, 結晶の方位関係を調べた. なお, m 面 ZnO 薄膜は m 面

Al_2O_3 基板上にエピタキシャル成長させることによって得た. m 面 ZnO 薄膜上に成長させた $PbTiO_3$ 薄膜の XRD パターンを図 4 に示す. 2θ＝77 及び 81° 付近に $PbTiO_3$(113) 及び (311) 回折ピークが観察され, 極点図では基板表面すなわち Al_2O_3 及び ZnO の m 面から 27° もしくは 73° 傾いた $PbTiO_3$(001) 面が観察された. これらの結果から, m 面 ZnO 上の $PbTiO_3$ は, $PbTiO_3$(113)[33$\bar{2}$]//ZnO(10$\bar{1}$0)[0001] というエピタキシャル関係で成長していることがわかった. したがって, ZnO ナノワイヤでは $PbTiO_3$ の自発分極は ZnO の m 面, すなわち ZnO ナノワイヤの側面から長軸方向に 27° もしくは 73° 傾いた方向に存在している.

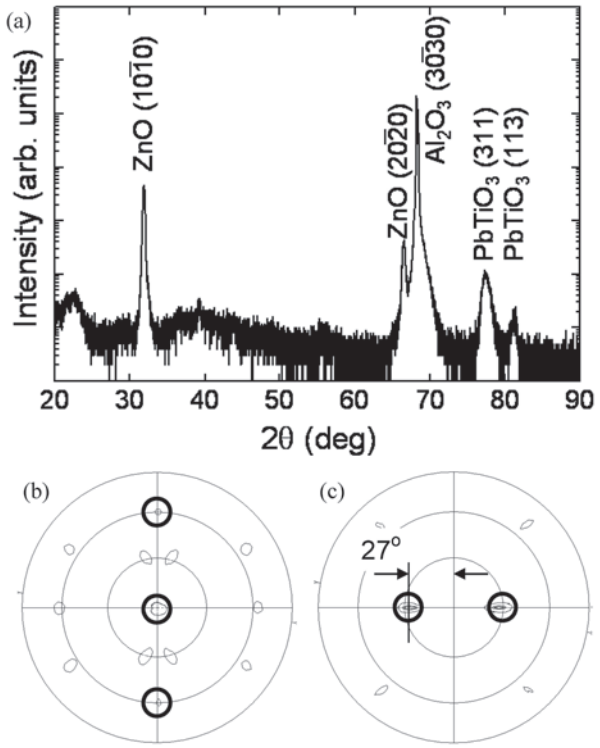


図 4. m 面 ZnO 上に形成した $PbTiO_3$ 薄膜の XRD パターン. (a) θ-2θ プロファイル, (b) ZnO (10$\bar{1}$0) 面及び (c) $PbTiO_3$(001) 面の極点図.

ナノワイヤやナノチューブでは円周方向に分極軸が存在するトロイダル型のドメイン構造が安定に存在するという予想もされているが, それとは異なる結果となった[12]. これは本研究では強誘電体をキュリー点以上の高温, すなわち常誘電相の温度領域で成長させているために, 結晶の配向性は下地との格子整合性で決定され, 電気的境界条件 (分極の終端条件) には影響されないことによるとして理解できる. また, ナノワイヤ表面に対して分極が長軸方向に傾いていることから, ナノワイヤ・ナノチューブの大きな電界誘起歪みは d_{31}, d_{33}, d_{15} の成分による圧電歪みとその外形の変化によるものとして考えればよく, 現在, どのような変形が大きな電界誘起歪みを生み出すのかに関する解析を進めている.

3. SPM による $PbTiO_3$ ナノアイランドの自発分極の測定

現在, ナノサイズ強誘電体の物性評価には圧電応答顕微鏡 (PFM: Piezoresponse Scanning Force Microscopy) が主に用いられており, 我々もナノアイランドやナノワイヤ, ナノチューブの PFM による評価を進めてきた[1)10)11)]. PFM では, 分極の方向や分極反転の有無 (強誘電性の有無), ドメイン構造や圧電定数などに関する情報を得ることができる. しかし, 我々が最も知りたい強誘電体の物理量すなわち自発分極を, ナノサイズ強誘電体において定量的に知ることのできる手法は今のところ確立していない. そこで, 我々は SPM を用いて分極反転時に移動する電荷量を計測し, そこから直接的に自発分極を求める手法の開発を進めている. これまでに SPM を利用して分極電荷量を測定した報告例がいくつかあるが[13)14)], いずれも上部電極を有する強誘電体キャパシタに限られている. ナノサイズ強誘電体では上部電極を形成することは困難なため, PFM などと同様に導電性の SPM 探針を上部電極として利用し測定できることが望ましい. しかし, 先端径が数 10 nm の一般的な導電性探針では試料への接触面積が小さく, 分極反転電荷量が微小で検出が困難である. そこで, 本研究では大きな接触面積が確保できるプラトーチップを用い, 上部電極を用いずにナノサイズ強誘電体の自発分極を測定することを試みた.

プラトーチップは図 5 に示すとおり, その先端は平坦で直径は 1.8μm である. ここでは導電性をもたせるため金属 Ir をスパッタ法により 100 nm 成膜した. チップ先端と同じ面積の領域が分極反転し, 自発分極が 100 $\mu C/cm^2$ であると仮定すると, 分極反転に伴って移動する電荷量は数 pC となり, 容易に検出できる大きさである. このようなプラトーチップを用いて実際にナノサイズ強誘電体の自発分極の定量評価を試みた. 試料には図 6 に示すような Pt/Ir/$SrTiO_3$(100) 基板上に作製した四角形の $PbTiO_3$ ナノアイランドを用いた. ナノアイランドは高さが 2〜6 nm, 幅が 35〜110 nm である. 図 6 に示すように, −3 V, 300 ns のパルス 1 に引き続き, +3 V, 300 ns のダブルパルス (パルス 2, 3) を印加した. パルス 3 の立ち上がりでは分極反転を伴わない常誘電性容量への充電電流のみが流れ, パルス 2 の立ち上がりでは分極反転電流が加わることでパルス 3 の立ち上がりよりも大きな電流が観察された. したがってこれらの電流値の差より分極反転に伴って移動する電荷量を算出し, ナノアイランドが基板表面に占める割合 (ここでは 28%) とあわせて自発分極を求めると, 44 $\mu C/cm^2$ となっ

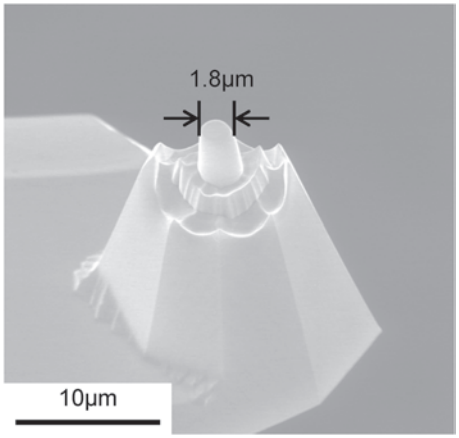


図 5. プラトーチップの SEM 写真.

た. ここではプラトーチップ直下の数百個のナノアイランドをまとめて測定していることになるが, ナノアイランドの高さには 1〜2 nm のばらつきがあり, プラトーチップ表面が全てのナノアイランド表面に接触しているとは考えにくいため, 実際の自発分極は観測された値よりも大きいと考えられる. したがって, これらのナノアイランドは高さ数 nm, 幅数十 nm という微小なサイズであるにもかかわらず, 膜厚 100 nm の $PbTiO_3$ 薄膜の自発分極 96.5 $\mu C/cm^2$ の少なくとも半分以上の自発分極を有していると言える[15]. 今後はより先端径の小さい探針を用いることで, 単一のナノアイランドやナノワイヤ・ナノチューブの自発分極を評価できる技術に発展させていく予定である.

4. おわりに

ZnO ナノワイヤをテンプレートとして作製した $PbTiO_3$ ナノワイヤの成長方位を調べ, 分極軸がナノワイヤ側面から長軸方向に 27° もしくは 73° 傾いた方向にあることを明らかにした. また, SPM を用いた $PbTiO_3$ ナノアイランドの自発分極の定量評価を行い, 44 $\mu C/cm^2$ と薄膜の約半分の値を持つことを明らかにした. 今後は $PbTiO_3$ ナノワイヤ・ナノチューブをはじめとする様々なナノサイズ強誘電体の自発分極の定量評価を進めるとともに, 次元構造の違いがその物性に及ぼす影響を明らかにしたいと考えている.

謝辞　本研究は久利龍平氏, 清王義弘氏をはじめ本研究室の大学院生との共同研究によるものである. TEM 観察には富士通研究所の小高康稔氏, 本田耕一郎氏の御協力を頂いた. 本研究の一部は豊田理化学研究所による研究嘱託及び文部科学省・科学研究費　若手研究 B (20760202) のもとに行われた. ここに記して謝意を表する.

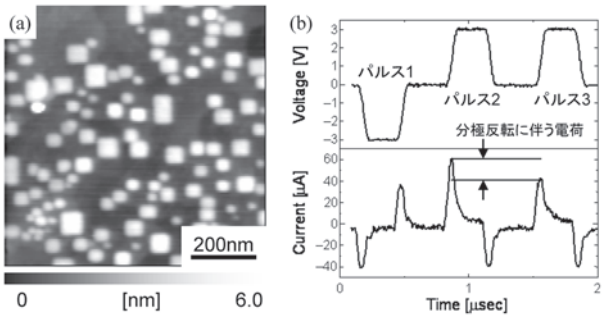


図 6. (a) $PbTiO_3$ ナノアイランドの AFM 像及び (b) 印加した電圧パルスと電流応答波形.

引用文献

1) H. Fujisawa, Y. Seioh, M. Kume and M. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) 7505.
2) M. Alexe, D. Hesse, V. Schmidt, S. Senz, H. J. Fan, M. Zacharias, and U. Gösele, Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 172907.
3) X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, Science, **316** (2007) 102.
4) J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, and H. Park, J. Am. Chem. Soc., **124** (2002) 1186.
5) W. S. Yun, J. J. Urban, Q. Gu, and H. Park, Nano Lett., **2** (2002) 447.
6) R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett., **4** (1964) 89.
7) W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, and G. -C. Yi, Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 4232.
8) Y. Luo, I. Szafraniak, N. D. Zakharov, V. Nagarajan, M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, R. Ramesh, and M. Alexe, Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 440.
9) S. Kawasaki, G. Catalan, H. J. Fan, M. M. Saad, J. M. Gregg, M. A. Correa-Duarte, J. Rybczynski, F. D. Morrison, T. Tatsuta, O. Tsuji, and J. F. Scott, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 053109.
10) H. Fujisawa, R. Kuri, M. Shimizu, Y. Kotaka, and K. Honda, Appl. Phys. Express, **2** (2009) 055003.
11) H. Fujisawa, R. Kuri, S. Nakashima, M. Shimizu, Y. Kotaka, and K. Honda, Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 09KA05.
12) J. F. Scott, Nature Mater., **4** (2005) 13.
13) S. Tiedke, T. Schmitz, K. Prume, A. Roelofs, T. Schneller, U. Kall, R. Waser, C. S. Ganpule, V. Nagarajan, A. Stanishevsky, and R. Ramesh, Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 3678.

14) S. Okamura, T. Iwase, H. Takeda, T. Nishida and T. Shiosaki, Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) 8062.

15) T. Morita and Y. Cho, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 2331.

新生ラット摘出脳幹–脊髄標本における呼吸性ニューロンネットワークに対する橋結合腕傍核の役割

荒　田　晶　子*

Role of Nucleus Parabrachialis Complex in Respiratory Circuit in Brainstem-spinal Cord Preparation Isolated from Neonatal Rat

Akiko ARATA

The NPB complex, consisting of the lateral nucleus parabrachialis, medial nucleus parabrachialis, and Kölliker-Fuse nucleus (KF), is known as a respiratory modulating center. We examined how the NPB participates in the inspiratory off-switch using brainstem-spinal cord preparations obtained from 0–4-day-old rats. The effects of NPB electrical stimulation on C4 ventral nerve inspiratory activity using hemi-sectioned pons preparation were examined. The electrical stimulation applied at various intensities and delay times after the onset of C4 inspiratory activity induced a transient depression or termination in the C4 inspiratory phase. We examined whether an NMDA receptor-mediated off-switch mechanism is involved in inspiratory termination in an in vitro preparation. It was shown that the inhibition of C4 inspiratory activity induced by NPB stimulation was greatly reduced by perfusion of NMDA antagonists (MK-801, APV) and that the inhibition was blocked by perfusion of a $GABA_A$-antagonist (bicuculline). When the NMDA antagonist MK-801 (1 μM) was microinjected into the NPB, the inhibition of C4 inspiratory activity by NPB stimulation was reduced. These results showed that the NPB is involved in the inspiratory off-switch in neonatal brainstem-spinal cord preparations; NMDA receptors within the NPB are involved in inspiratory-expiratory phase-switching mechanism.

1. INTRODUCTION

The nucleus parabrachialis complex (NPB) which contained with nucleus parabrachialis lateralis, nucleus parabrachialis medialis and Kölliker-Fuse nucleus of the pons is known as a respiratory modulating center and the NPB plays a crucial role in the inspiratory off-switch (Bianchi et al., 1995; Chamberlin, 2004; Dutschmann et al., 2008). The NPB/KF complex is connected reciprocally to medullary respiratory groups, including the ventral respiratory column and the nucleus tractus solitarii, which serves as the first relay of afferents from pulmonary stretch receptors (Ezure and Tanaka, 2006; Cohen and Shaw, 2004). The NPB/KF receives direct inputs from the vocal and insular cortices associated with the higher processing of emotion and speech (Jürgens, 2002; Aleksandrov et al., 2000; Saper, 1982). Therefore, it considered that the NPB/KF is involved in the coordination of both involuntary and voluntary breathing movements such as they occur for instance during vocalization (Farley et al., 1992). However, the role of the NPB complex is still unknown. In this review, we summarize our recent findings on the role of the neonatal NPB/KF complex in the regulation of breathing. We suggest that the neonatal NPB/KF complex is already involved in active phase switching associated with involuntary and voluntary behaviors. The results presented in this review already reported in the Respiratory Physiology and Neurobiology (Arata, 2009).

2010年1月20日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(兵庫医科大学生理学・生体機能部門
理化学研究所・脳科学総合研究センター・記憶学習機構研究チーム)

1.1. NPB is involved in the inspiratory off-switch in neonatal rat

The NPB complex is formed by the lateral nucleus parabrachialis, medial nucleus parabrachialis and KF which are closely located in the dorsolateral pons. A bended stimulation electrode was inserted into the NPB complex to analyze the NPB efferent to respiratory neurons in medulla using hemi-sectioned pons preparations. The electrical stimulation (0.1 ms duration, 1–5 trains, 20 ms interval) applied at various times (100–300 ms after the onset of C4 inspiratory activity) induced a transient depression or termination of the C4 inspiratory activity (Fig. 1). This depression was stronger when the stimulation was applied near the end of inspiratory activity, but less conspicuous when it was applied near the peak of inspiratory activity. Thus, activation of the NPB complex could produce termination of inspiratory activity in this in vitro neonatal preparation. The in vitro neonatal preparations showed similar phenomena as the in vivo preparation.

In postnatal 0-4-day-old rats, the KF were not well-developed and not clearly identified (Kobayashi et al., 2005). Previous reports showed that respiratory rhythm can be generated in the medulla respiratory neuron network in in vitro neonatal brainstem spinal cord preparations without any afferents (Suzue, 1984; Onimaru and Homma, 1987). C4 inspiratory activity terminated automatically without pontine structure (Onimaru and Homma, 1987). However, the NPB complex stimulation depressed inspiratory activity and terminated the inspiratory phase from our results. It suggests that an inspiratory off-switch mechanism existed in the NPB complex (including NPB and KF) even in the in vitro neonatal rat preparations. Fung and St. John reported that rostral pontine pneumotaxic mechanisms play a significant role from the day of birth (Fung and St. John, 1995). We confirmed this fact using neonatal block preparation and suggested the existence of active-phase switching mechanism.

1.1.1. Relationship of the NMDA receptor and GABAergic system with the inspiratory off-switch

Previous in vivo experiments in adult mammals suggested that an NMDA receptor-mediated off-switch mechanism operates in inspiratory termination (Fouts et al., 1989). We examined whether a similar mechanism is involved in the above-observed inspiratory off-switch in the in vitro

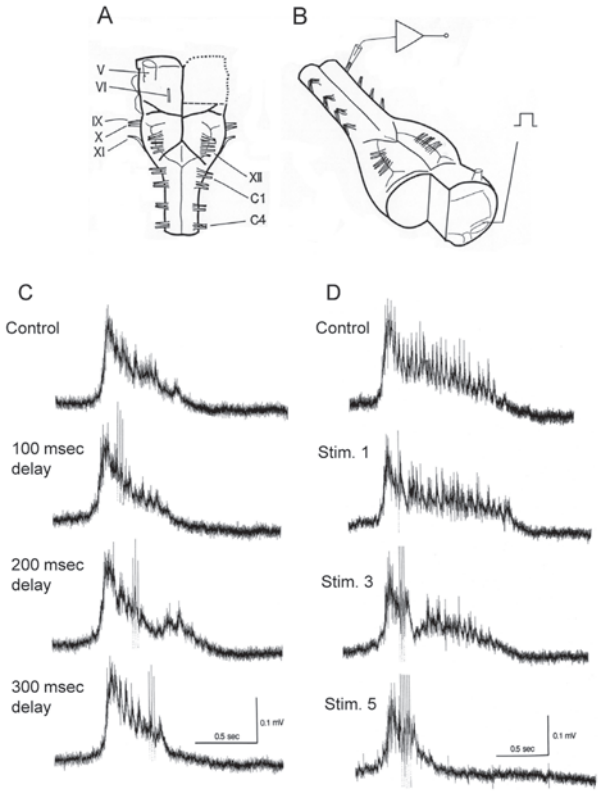


Fig. 1. Effects of different delay and intensity on C4 inspiratory activity
(A): Schema of hemisectioned pons-medulla-spinal cord preparation. Ventral view of the preparation with hemisectioned pons and medulla-spinal cord. V, VI, IX, X, XI, and XII, indicate their respective cranial nerves. C1 and C4 represent spinal nerves.
(B): 3D-model of hemisectioned pons-medulla-spinal cord preparation (ventral view). Respiratory activity corresponding to phrenic nerve activity was recorded from C4 root using a glass suction electrode. Bent stimulating electrode was inserted into the area in the nucleus parabrachialis/Kölliker-Fuse nucleus (NPB stimulation).
(C): Effects of different delay times (100–300 ms after the onset of C4 inspiratory activity) of NPB stimulation on C4 inspiratory activity; Control: Recordings of a cycle of C4 ventral root inspiratory activity. 100 ms delay: A small trough was evoked by stimulation (3-pulses) 100 ms after the onset of C4 activity. 200 ms delay: With a 200 ms delay the same stimulus resulted in a large inhibition of C4 inspiratory activity. 300 ms delay: Inspiration was terminated by the stimulus when it was delivered 300 ms after the onset of C4 inspiratory activity.
(D): Effects of various intensities (0.1 ms duration, 1–5 pulses, 20 ms interval) of NPB stimulation on C4 inspiratory activity. When the number of stimulation pulses increased, the inhibition became larger and the C4 inspiratory phase terminated.

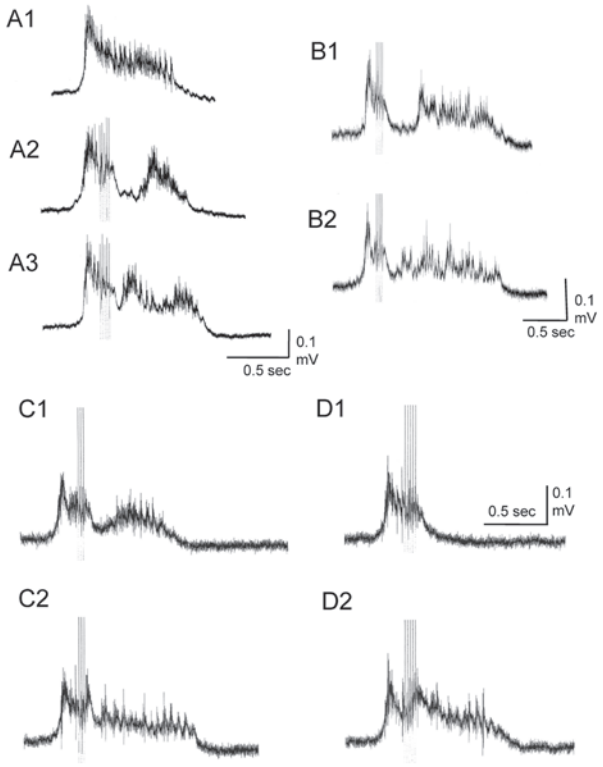


Fig. 2. Effects of NMDA receptor antagonists (MK-801, APV) on the inhibition of C4 inspiratory activity. (A): The effect of 10 μM MK-801. MK-801 mostly blocked the inhibition induced by the NPB complex stimulation. A1: spontaneous C4 burst, A2: NPB stimulation (control), A3: NPB stimulation after MK-801 (10 μM). (B): The effect of 10 μM APV. APV reduced the inhibition induced by the NPB complex stimulation. This inhibitory system was partially involved in NMDA receptors. B1: NPB stimulation (control), B2: NPB stimulation after APV (10 μM). (C1 & D1): A 3-pulse stimulus train applied to the NPB complex inhibited the C4 inspiratory activity transiently; whereas a 5-pulse train terminated inspiration (C2 & D2). These inhibitory effects were blocked by application of 10 μM bicuculline. C1: NPB evoked suppression of C4 burst (control), C2: NPB evoked suppression after bicuculline (10 μM). D1: NPB evoked termination of C4 burst (control), D2: NPB evoked termination after bicuculline (10 μM)

neonatal preparations. We showed that the inhibition of C4 inspiratory activity induced by the NPB stimulation was greatly reduced by the perfusion of NMDA antagonists (10 μM MK-801, 10 μM APV, Fig. 2. A～B). However, a part of inhibition still remained after NMDA antagonist application. The remained inhibition by the NPB complex stimulation could be non-NMDA receptor mediated inhibition. The inhibition by the NPB complex was totally blocked by perfusion of a $GABA_A$-antagonist (bicuculline, Fig. 2. C～D). It is suggested that this inhibition was GABAergic inhibition via mainly NMDA receptors and partially non-NMDA receptors. To determine the location of the NMDA receptors responsible for this inhibition by NPB stimulation, the NMDA antagonist MK-801 (1 μM) was microinjected into the NPB complex using a glass capillary placed beside the stimulation electrode. The injection of MK-801 reduced the inhibition of C4 inspiratory activity by NPB stimulation, indicating that NMDA receptor-mediated processes take place within the NPB (data are not shown). We showed that after microinjection of the NMDA antagonist MK-801 in the NPB complex, the NMDA receptor in the NPB region mostly reduced inspiratory C4 inhibition but still remained. The nucleus tractus Solitarii (NTS) is the terminal of the vagal afferent via pulmonary stretch receptors mediated by NMDA receptors in adult mammals (Takano and Kato, 1999). It suggested that NTS neurons would receive excitation from the NPB complex mediated by NMDA receptors and would depress inspiratory neuronal network in the medulla using GABAergic inhibition.

The GABAergic system was also shown to participate in inspiratory off-switch mechanisms in the pons and medulla (possibly mediated by NMDA receptors) in the neonatal stage. Late-I neurons, which relate to the inspiratory off-switch, in the nucleus ambiguous were shown to have both NMDA receptors and GAD in immunohistochemical studies in adult cats (Haji et al., 2002). So, GABAergic system which has NMDA receptors plays a crucial role in inspiratory termination; thus, this system exists in not only NPB complex, but also in the NTS and/or ventral medulla.

1.1.1.1. Discussion

The NPB already works as the inspiratory off-switch in neonatal brainstem-spinal cords. Importantly we could show that NPB/KF evoked inspiratory off-switch requires the NMDA-R dependent activation of descending GABAergic NPB/KF neurons. These results suggest that active inspiratory-expiratory phase switching mechanism possibly existed in nucleus parabrachialis in the neonatal rat. We suggest that the neonatal NPB/KF complex is already involved in active phase switching associated with involuntary and voluntary behaviors like vocalization.

REFERENCES

Aleksandrov VG, Aleksandrova NP, Bagaev VA, Can J Physiol Pharmacol., **78** (2005) 82–586.

Arata A, Respir Physiol Neurobiol., **168** (2009) 144–152.

Bianchi AL, Denavit-Saubie M, Champagnat J, Physiological reviews. **75** (1995) 1–45.

Chamberlin NL, Respir. Physiol. Neurobiol., **143** (2004) 115–125.

Cohen MI, Shaw CF, Respir. Physiol. Neurobiol. **143** (2004) 127–140.

Dutschmann M, Mörschel M, Reuter J, Zhang W, Gestreau C, Stettner GM, Kron M, Respir Physiol Neurobiol. **164** (2008) 72–9.

Ezure K, Tanaka I, Neuroscience. **141** (2006) 1011–1023.

Farley GR, Barlow SM, Netsell R, Exp. Brain Res., **89** (1992) 341–351.

Foutz, A. S., Champagnat, J., Denavit-Saubie, M., Eur. J. Neurosci. **23** (1989) 1015–1027.

Fung, M. L., St John, W. M., J. Physiol. **489** (1995) 579–591.

Haji, A., Okazaki, M., Yamazaki, H., Takeda, R., J. Neurophysiol. **87** (2002) 1057–1067.

Jurgens U, Neurosci. Biobehav. Rev., **26** (2002) 235.

Kobayashi, S., Onimaru, H., Inoue, M., Inoue, T., Sasa, R., Neuroscience. **134** (2005) 317–325.

Onimaru, H. and Homma, I., Brain Res. **403** (1987) 380–384.

Saper, C. B., J. Comp. Neurol. **210** (1982) 163–173.

Suzue, J. Physiol. **354** (1984) 173–183.

Takano, K., Kato, F., J. Physiol., **516** (1999) 571–582.

MR 撮像時の高周波電磁波エネルギー吸収量の低減に関する研究

齊　藤　一　幸*

Study on Reduction of High Frequency Electromagnetic Energy Absorption during MR Imaging

Kazuyuki SAITO

Magnetic resonance imaging (MRI) is one of the noninvasive imaging techniques which can visualize inside human body based on nuclear magnetic resonance (NMR). Nowadays, MRI system using higher frequency and increasing power of pulsing electromagnetic wave are being addressed to obtain high quality images and to shorten the imaging time. Due to these approaches, the specific absorption rate (SAR) rise in human body has to be concerned during the imaging. According to the International Electrothechnical Commission (IEC) standards, there are two methods that can measure the total absorption energy of human body model, though these are not able to evaluate detailed SAR distribution inside the model. It is important to comprehend detailed SAR distribution in order to consider reducing the SAR. In this study, by use of thermographic method, detailed SAR distribution inside human head model was intended to measure employing birdcage coil for 3.0 T MRI system.

1. INTRODUCTION

In recent years, magnetic resonance imaging (MRI) is widely used to obtain clear images inside human body, especially high water content tissues such as muscle, brain etc. The fundamental principle of MR imaging is to receive nuclear magnetic resonance signals induced by radiating electromagnetic (EM) wave pulse to human body which is placed inside the high intensity static magnetic field. The MRI system is composed of various elements including radio frequency (RF) coil, which plays an essential role in imaging[1]. Several types of RF coils have been developed and used depending on the imaging portion of the body. This RF coil operates as an antenna which,"radiates an EM wave pulse to the body" to generates a nuclear magnetic resonance (NMR) signal and "receives the signal emitted from the body".

Recently, MR imaging is required to obtain more high quality images and to shorten the imaging time. In order to satisfy these demands, MRI system using higher frequency and increasing power of EM wave pulse radiated from the RF coil have been studied. However, the increasing power of EM wave pulse induces high electromagnetic energy absorption (specific absorption rate: SAR [W/kg]) at the human body. Therefore, it is important to reduce the SAR by improvement of the RF coil structure. In this study, as the initial step of this investigation, SAR generated by the RF coil will be evaluated precisely. The SAR has been investigated by computing the electromagnetic fields inside human body and the safety on target body has been referred in several studies until now[2)~7)]. Though, compared to the calculation studies, only few researches have been performed employing the actual RF coil and these only measured the temperature inside the phantom[8)~10)]. Especially, measuring the SAR distribution inside had hardly been done. According to the International Electrothechnical Commission (IEC) stan-

2010 年 1 月 14 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(千葉大学フロンティアメディカル工学研究開発センター)

dards, actually there are two methods that can measure the total absorption energy of human body model. One is "pulse energy method" and the other is "calorimetric method"[11]. However, these are not able to evaluate detailed SAR distribution inside the model. Evaluations of detailed SAR distribution during the measurement are one of the important factors when studying about reducing the SAR inside human body in the further approach. In addition, the conventional RF coils include active elements such as transistors, diode, etc., which are difficult to attach in the calculation, therefore techniques of the measurement is required.

In this study, measurement technique to estimate detailed SAR distribution inside biological tissue-equivalent solid phantom which is generated by birdcage coil for 3.0 T MRI system was intended to establish using thermographic method. By using this coil, the characteristics of the coil and the SAR distribution inside the head model were measured. Then, numerical calculation was made to show the validity of the measurement results by finite-difference time-domain (FDTD) method.

Moreover, during the precise measurement using thermographic method, short time radiation and sufficient temperature rise are required to obtain an accurate SAR value. Though, temperature diffusion generated by long time radiation, which was forced to carry out because of the circumstance in the experiment, must be considered. Thus, temperature transition inside the phantom was also measured by fluoroptic thermosensor and the correction coefficient was calculated to correct the temperature diffusion.

2. METHOD OF MEASUREMENT

The SAR takes a value proportional to the square of the electric field generated inside the human body and is equivalent to the heating source generated by the electric field in the tissue. The SAR is defined as the following equation

$$\mathrm{SAR} = \frac{\sigma}{\rho} E^2 \quad [\mathrm{W/kg}] \qquad (1)$$

where σ is the conductivity of the tissue [S/m], ρ is the density of the tissue [kg/m^3], and E is the electric field (rms) [V/m].

2. 1. Head model

Figure 1 shows the head model used in the experiment. This cylinder shaped biological tissue-equivalent solid phantom is 180 mm in diameter, 250 mm in length and is a uniformed medium of a brain tissue. The target values of electrical properties of the phantom are $\varepsilon_r = 63.0$, $\sigma = 0.46$ S/m at 128 MHz, which is approximated operating frequency of 3.0 T MRI system.

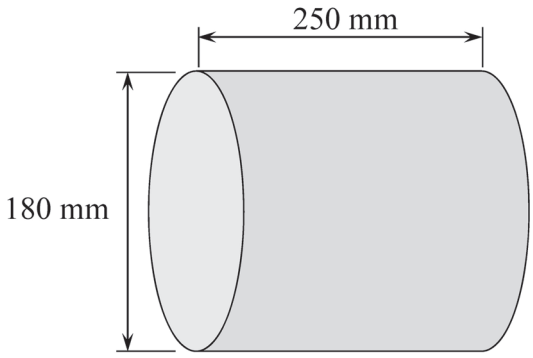


Fig. 1. Head model.

2. 2. Structure of the coil

The RF coil employed in this study is a birdcage coil for 3.0 T MRI system which operates around 128 MHz. Birdcage coil is one of the commonly used RF coil for MR imaging because it can produce a homogeneous magnetic field (B_1) within the coil. The coil operates as both radiation of EM wave pulse and reception of NMR signal. In general, the width of the EM wave pulses is narrow but their amplitude is high. Therefore, the SAR rise in human body during the radiation needs to be concerned. Figure 2 shows the overall view and

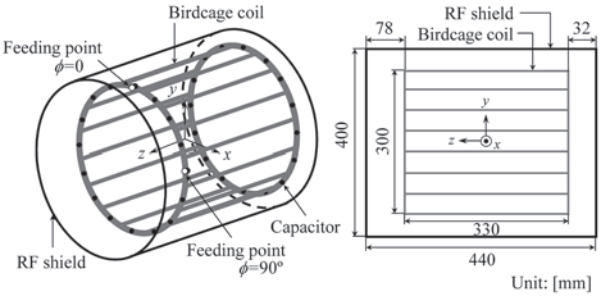


Fig. 2. Structure of the birdcage coil.

the sectional view of the birdcage coil.

This coil consists of two end-rings and sixteen legs, whose width are 15 mm and 10 mm, respective-

ly. The diameter and the length of the coil are 300 mm, 330 mm each, which is large enough for the head model to be set inside. In addition, the coil is enclosed in a cylindrical RF shield. The diameter and the length of the RF shield are 400 mm, 440 mm, respectively. All these are composed of metallic sheets. References 2) and 9) were used for determining dimension of the coil and the RF shield. Moreover, in order to control the resonance frequency to around 128 MHz, thirty two capacitors were attached to the both end rings in total.

2-port feeding is performed in this report, which has two feeding points 90° apart with phase difference of 90°. Such an excitation is called "quadrature excitation" and it generates a circularly polarized B_1 field inside the coil.

2.3. Measurement method

Thermographic measurements have been made to evaluate the SAR distribution in this report[12)13)]. Figure 3 shows the experimental setup. The measurement method is as follows. First, the phantom was cut into half to make the observation plane. Next, the whole phantom was set in the center of the coil. Then, a sinusoidal wave from the signal generator was amplified at the power amplifier and divided equally at the splitter with 90° output shift before sending to the birdcage coil. After the exposure, the phantom was split into half and fleetly placed in front of the thermographic camera to map the temperature rise image. In this report, *xy* plane of the phantom was observed.

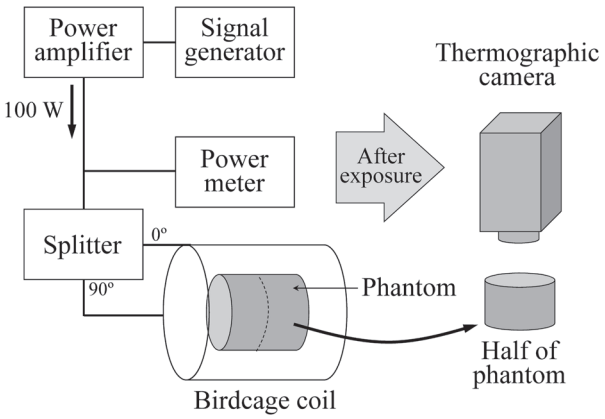


Fig. 3. Experimental setup.

The SAR at the observation plane is figured by the following equation:

$$\mathrm{SAR} = C\frac{\Delta T}{\Delta t} \quad [\mathrm{W/kg}] \qquad (2)$$

where C is the specific heat of the phantom [J/kg・K], ΔT is the temperature rise [K], and Δt is the irradiation time [s]. The specific heat of the phantom used in the measurement was 3,850 J/kg・K. Additionally, emissivity of the phantom was 0.97 and electrical properties were within the margin of error of 6% compared to the target value described in Section 2.1. The irradiation frequency and irradiation time were 127 MHz and 360 s, respectively. The frequency was decided by placing the phantom inside the coil and estimate where the impedance matching was the best. The time period was determined to achieve at least 1 K of temperature rise. In addition, the incident power was 100 W throughout the experiment.

3. METHOD OF CALCULATION

In the numerical calculation, the electric field around the coil was analyzed by the FDTD method and the SAR inside the head model was computed to compare with the measurements.

3.1. Numerical calculation model

Figure 4 indicates the numerical calculation model consist of a birdcage coil and a head model. The head model shown in Fig. 1 is placed in the center of the coil.

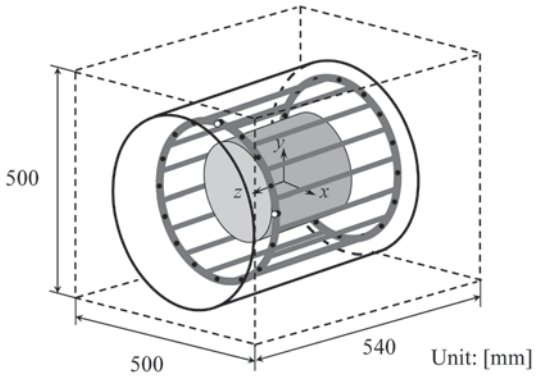


Fig. 4. Numerical calculation model.

In the calculation of the input characteristics of the coil, derivative Gaussian pulse was excited at the $\phi = 0$ feeding gap. On the other hand, the SAR distribution in the model was calculated by enforcing a continuous sinusoidal wave of electric field on the both feeding gaps with phase difference of 90°. Parameters for FDTD calculations are

Table 1. Parameters for FDTD calculations

Cell size [mm] (minimum)	Δx, Δy Δz	2.0 (uniform) 2.0
Cell size [mm] (maximum)	Δx, Δy Δz	2.0 (uniform) 3.0
Analytical space [cell]		250×250×254
Time step [ps]		3.8
Absorbing boundary condition		PML (8 layers)

listed in Table 1.

3.2. Input characteristics of the coil

Figure 5 shows the input characteristics of the birdcage coil including the head model, i.e. S-parameters. The input characteristics were measured at the $\phi=0$ feeding gap same as the calculation. This figure indicates the resonance point at the target frequency plus before and after the target frequency. The continuous line is the calculated result and the broken line is the measured result. It can be confirmed that the calculation and the measurement show similar tendencies. Moreover, resonance frequency was confirmed around 125.5 MHz in both results.

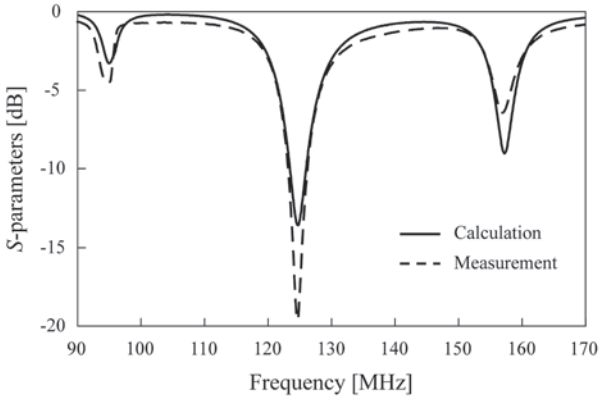


Fig. 5. S-parameters of the birdcage coil.

4. SAR DISTRIBUTION IN THE HEAD MODEL

Figure 6 illustrates the SAR distributions of xy plane inside the head model. Here, the displayed SAR values are normalized by 1.0 W radiation power from the birdcage coil.

As it can be seen from these figures, good agreements of SAR distribution between the measurement and the calculation were observed. Here, Fig. 6 contains a hollow shaped distribution which has higher SAR around the surface of the model. The peak SAR value was confirmed near the $x=-55$ mm, $y=75$ mm position in Fig. 6. Next, Fig. 7 shows the SAR profile at $y=0$ line in xy plane.

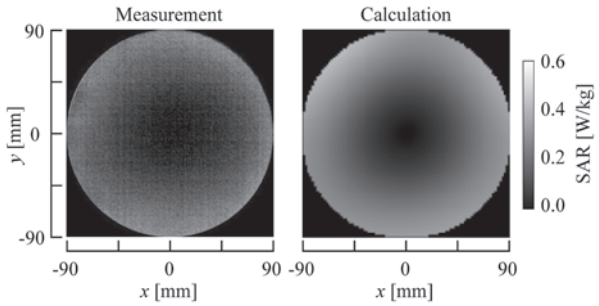


Fig. 6. SAR distribution of xy plane.

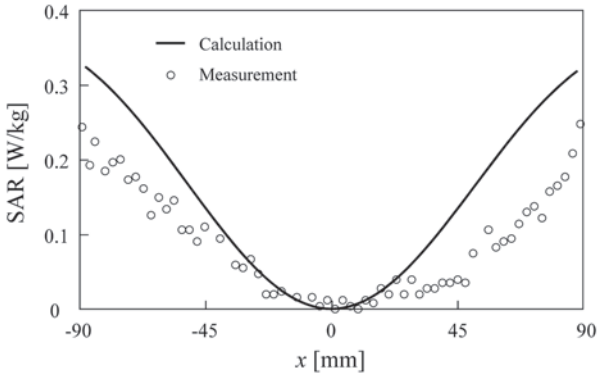


Fig. 7. SAR profile at $y=0$ line in xy plane.

From the figure, the approximate difference of the SAR value between the measurement and the calculation were 22% (at $x=90$ mm in Fig. 7). According to the result, the SAR value has a large difference near the surface of the phantom. This is due to low temperature rise attributed to the division of incident power. In order to obtain enough temperature rises for thermographic method, long time exposure is needed, though this procedure causes temperature diffusion. Therefore, correction of temperature diffusion must be done to obtain an accurate SAR value.

5. CORRECTION OF TEMPERATURE DIFFUSION

As shown in Section 4, tendency of SAR distributions agreed well between the calculation and the measurement. Though, SAR value of the measured result was considered to be low compared to the calculated result. This is because of the temperature diffusion inside the phantom which is caused

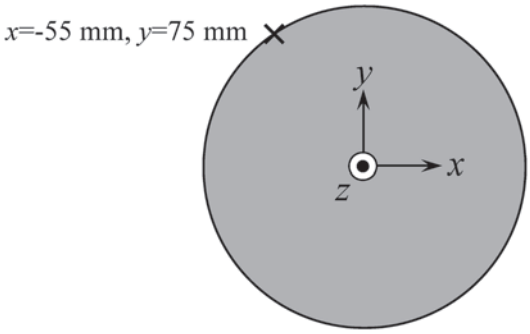


Fig. 8. Temperature observation point.

by long period of radiation. Consequently, to remove the influence of the temperature diffusion, correction of peak SAR value point in xy plane (at $x=-55$ mm, $y=75$ mm, $z=0$) was carried out as an example. In order to begin with, fluoroptic thermometer was inserted into the observation point and the temperature transition was measured throughout the exposure. The observation point is illustrated by a cross mark in Fig. 8. The position is nearly where the peak SAR value was observed in the calculation.

Next, an approximate curve given by

$$f(t) = a - ae^{-bt} \qquad (3)$$

was computed from the temperature transition. Here, t is exposure time [s] and a, b are constant values. Then, after calculating the amount of a and b, a line of slope $f'(0)$ which can neglect the temperature diffusion was obtained. These are shown in Fig. 9. At last, from this figure, correction coefficient $A = f'(0) \times 360$ s$/\Delta T_m$ was led and multiplied to the measurement SAR value at the observation point. Where, $f'(0) \times 360$ s is the temperature rise after the correction and ΔT_m [K] is the temperature rise obtained in the measurement. The correction

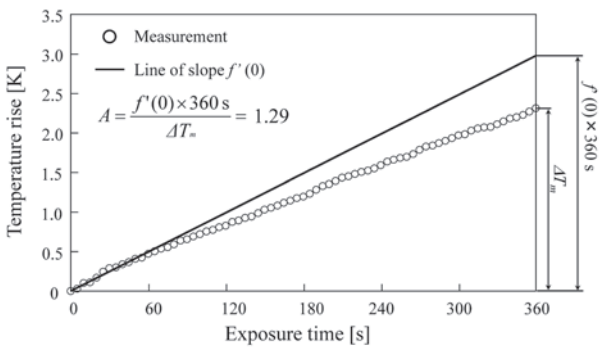


Fig. 9. Correction of temperature diffusion.

Table 2. Correction of SAR value by multiplying correction coefficient A to the measured SAR value

Before correction	A	After correction	Calculated SAR value
0.31 W/kg	1.29	0.40 W/kg	0.42 W/kg

of SAR value at the observation point is listed in Table 2. Table 2 indicates that measured SAR value at the observation point got closer to the calculation by employing the temperature correction method proposed, and the difference observed was revised from 26% to 5%.

6. CONCLUSION

By use of birdcage coil for 3.0 T MRI system, measurements to obtain detailed SAR distribution inside the head model using thermographic method was investigated in this study. The human head was imitated as a cylinder shaped brain equivalent solid phantom and 2-port feeding method was employed for exposure. Moreover, numerical calculations were performed to compare with the measurements. As a result, good agreements were observed in both input characteristics and the SAR distributions. Though, SAR value had a large difference between the measurement and the calculation due to long time of radiation. Therefore, correction of temperature diffusion was made to obtain an accurate value by use of a method proposed in Section 5. In consequence, it has been confirmed that the difference of SAR value in the observation point decreased from 26% to 5% and the measurement shifted approximately to the calculated result.

Acknowledgement

The author would like to thank Prof. Hiroo Ikehira, National Institute of Radiological Sciences, Chiba, Japan for his valuable comments.

REFERENCES

1) J. Jin, Electromagnetic analysis and design in magnetic resonance imaging, CRC Press, Boca Raton, 1998.
2) J. Chen, Z. Feng, and J. -M. Jin, “Numerical simulation of SAR and B_1-field inhomogeneity

of shielded RF coils loaded with the human head", *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, **vol. 45**, no. 5, (1998) pp. 650–659.
3) D. Simunic, P. Wach, W. Renhart, and R. Stollberger, "Spatial distribution of high-frequency electromagnetic energy in human head during MRI: numerical results and measurements", *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, **vol. 43**, no. 1, (1996) pp. 88–94.
4) C. M. Collins, W. Liu, J. Wang, R. Gruetter, J. T. Vaughan, K. Ugurbil, and M. B. Smith, "Temperature and SAR calculations for a human head within volume and surface coils at 64 and 300 MHz"*Journal of Magnetic Resonance Imaging*, **vol. 19**, (2004) pp. 650–656.
5) J. W. Hand, Y. Li, E. L. Thomas, M. A. Rutherford, and J. V. Hajnal, "Prediction of specific absorption rate calculations in mother and fetus associated with MRI examinations during pregnancy", *Magnetic Resonance in Medicine*, **vol. 55**, (2006) pp. 883–893.
6) D. Wu, S. Shamsi, J. Chen, and W. Kainz, "Evaluations of specific absorption rate and temperature increase within pregnant female models in magnetic resonance imaging birdcage coils", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **vol. 54**, no. 12, (2006) pp. 4472–4478.
7) S. Kikuchi, K. Saito, M. Takahashi, K. Ito, and H. Ikehira, "SAR Computation inside Fetus by RF Coil during MR Imaging Employing Realistic Numerical Pregnant Woman Model", *IEICE Transactions on Communications*, **vol. E92-B**, no. 2, (2009) pp. 431–439.
8) U. D. Nguyen, J. S. Brown, I. A. Chang, J. Krycia, and M. S. Mirotznik, "Numerical evaluation of heating of the human head due to magnetic resonance imaging", *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, **vol. 51**, no. 8, (2004) pp. 1301–1309.
9) S. Pisa, G. Calcagnini, M. Cavagnaro, E. Piuzzi, E. Mattei, and P. Bernardi, "A Study of the Interaction Between Implanted Pacemakers and the Radio-Frequency Field Produced by Magnetic Resonance Imaging Apparatus", *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, **vol. 50**, no. 1, (2008) pp. 35–42.
10) A. Kangarlu, F. Shellock, and D. W. Chakeres, "8.0-Teala Human MR System: Temperature Changes Associated With Radiofrequency-Induced Heating of a Head Phantom", *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, **vol. 17**, (2003) pp. 220–226.
11) International Electromtechnical Commission. International standard, medical equipment-part 2: particular requirements for the safety of magnetic resonance equipment for medical diagnosis, 2nd revision. Geneva: International Electrotechnical Commission 60601-2-33; (2002).
12) T. Kobayashi, T. Nojima, K. Yamada, and S. Uebayashi, "Dry phantom composed of ceramics and its application to SAR estimation", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **vol. 41**, no. 1, (1993) pp. 136–140.
13) Y. Okano, K. Ito, I. Ida, and M. Takahashi, "The SAR evaluation method by a combination of thermographic experiments and biological tissue-equivalent phantoms", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **vol. 48**, no. 11, (2000) pp. 2094–2103.

縦型飛行船の飛行実験

上野和之* 内山順史** 林 大輔**
天工紀彦*** 平良朝己**

Flight Experiments of Vertical Airship

Kazuyuki UENO*, Kazuhito UCHIYAMA**, Daisuke HAYASHI**,
Norihiko TENKU*** and Tomoki TAIRA**

Airships with small horizontal cross-section and tall height are proposed. Such vertical airships have a remarkable advantage with respect to available locations for landing and mooring. Balloons of vertical airships for flight experiments were manufactured and flight experiments were carried out. Aerodynamic characteristics of three kinds of vertical airships are discussed.

1. はじめに

CO_2 排出削減の取組が急がれている昨今, 交通・輸送手段についても大きな変化が起ころうとしている. その中で, 飛行船が主要な航空輸送手段として復活することを予想あるいは期待して, いくつかの研究・開発が進められている.

環境負荷が小さいことなど, 飛行船はいくつかの優れた長所を持っている. また, 固定翼機ほどの飛行速度が出せないという短所も用途次第であり, 定点で静粛に地上を観測できるという長所として活かすことができる. いっぽうで, 飛行船の普及を妨げる主な問題点は, 悪天候に弱いことと小型化ができないことであろう. 浮力は体積に比例するので, 旅客や貨物などのペイロードと推進・制御システムを上空に持ち上げるためには相応の体積がどうしても必要である.

体積が大きいことは, 上空よりもむしろ地上で問題になる. 地上付近での取り回しは体積が大きいほど難しくなり, 離着陸および繋留のために広い土地が必要になる. また, 浮揚ガスの供給をはじめとする地上設備も大掛かりになり, それが運航コストや運用自由度に大きく影響する.

飛行船の問題点のうち, 繋留および離着陸に必要な土地面積を減らすために, われわれの研究グループでは縦型の飛行船を提案している[1)~5)]. 従来型の飛行船は葉巻型の形状をした横長のものであるが, 底面積を小さくして高さを高くすれば, 体積を維持したまま比較的狭い土地に離着陸・繋留することが可能になる. それによって, 運用コストと運用自由度が改善されたなら, 飛行船の普及に大きな弾みがつくであろう.

この研究では, 縦型飛行船の空力特性の調べて, その実現可能性を議論する. 縦型飛行船三種の縮尺バルーンを製作し, それを使って飛行実験を行ったので, その結果を報告する.

2. 層流翼型飛行船

図 1 のように, 多段のバルーンを縦方向に積み上げて縦型飛行船を構成する.

図 2 のようなバルーンを設計した. 水平断面形状は面積が大きく抗力が小さいものを選ぶ必要がある. そのことを考慮して, $NACA66_4$-042 層流翼を選んだ. 実際には翼厚/翼弦長＝0.42 の層流翼の形状データが得られなかったため, $NACA66_4$-021 層流翼の形状データを使って翼厚を二倍にした.

図 3 のようなバルーンを試作した. 材質はエバール樹脂である. 試作バルーンの諸元を表 1 に示す.

初速度を与えた自由飛行実験で直進性が非常に悪いことが判明した. また, 糸による曳航実験では, 毎回必ず大きく蛇行してしまった. これらの結果は, 重心が空力中心よりも後ろにあることを示唆している. 中立浮力を得るための錘の取付位置を変えて重心調整を試みたが, 直進性を改善することはできなかった.

続いて, 垂直尾翼を設置して直進性の改善を試みた. 垂直尾翼は一定の効果をあげ, 曳航実験での蛇行は改善

2010 年 2 月 22 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)
** 東北大学工学部
*** 東北大学大学院工学研究科

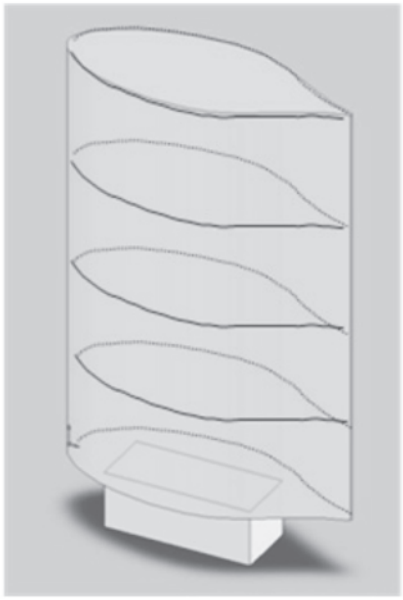


図 1. 多段積み上げによる縦型飛行船の構成

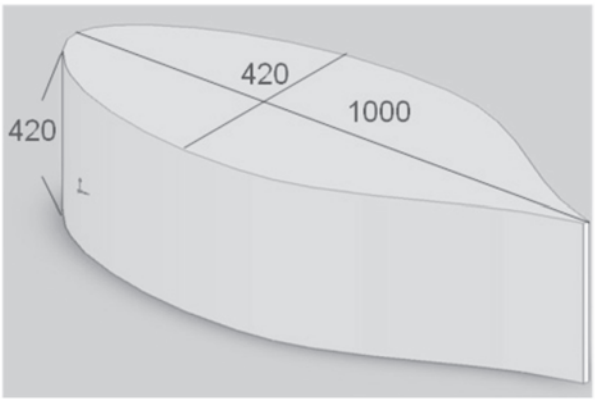


図 2. 設計した層流翼型バルーンの形状と寸法

図 3. 試作した層流翼型バルーン

された. しかし, 自由飛行試験で直進性が得られなかったことと, 後述するように抗力係数が予想以上に大きかったため, 水平断面形状が層流翼型のバルーンを複数製作して積み上げて縦型飛行船とする計画は中止にした.

表 1. 層流翼型バルーンの諸元

水平断面形状	NACA66_4-042 層流翼の翼厚を二倍にしたもの
寸法	翼弦長 1.00 m, 翼厚 0.42 m, 高さ 0.42 m
材質	エバール樹脂フィルム
製作方法	熱融着
バルーン質量	0.070 kg （実測値）
バルーン容積	0.118 m^3 （設計値）
ヘリウム質量	0.021 kg （設計値, 0℃, 1 気圧）
排除大気質量	0.153 kg （設計値, 0℃, 1 気圧）
有効浮力	0.051 kgf （実測値）
備考	複数のバルーンを縦に積み上げて縦型化する計画（途中で計画中止）

3. NACA0042 ストレートタイプ縦型飛行船

層流翼型バルーンの不具合を回避することを狙って, 水平断面形状を NACA0042 翼型に変更して図 4 のようなバルーンを試作した. 翼弦長は高さによらず一定 (1.6 m) であり, 前縁と後縁は垂直な直線である.

今回の試作機では, 全体一体構造の縦型バルーンを製作した. ただし, 水平断面形状を維持するために, 水平面

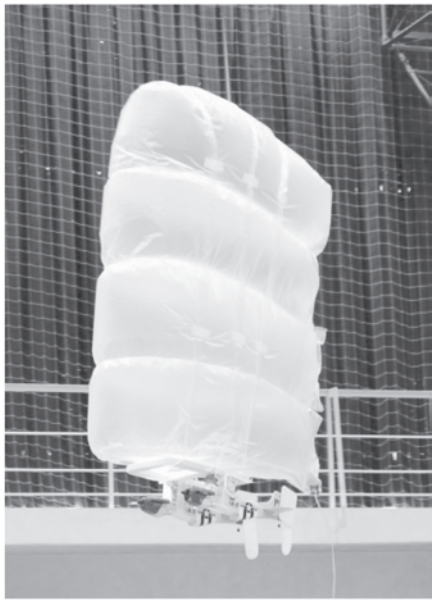


図 4. NACA 0042 ストレートタイプバルーン

に翼型の仕切りを三枚設置した. 試作バルーンの諸元を表 2 に示す.

表 2. NACA0042 ストレートタイプバルーンの諸元

水平断面形状	NACA0042 翼型
寸法	翼弦長 1.60 m, 翼厚 0.67 m, 高さ 2.07 m
材質	エバール樹脂フィルム
製作方法	熱融着
構造	仕切り付き一体構造
バルーン質量	0.55 kg（実測値）
バルーン容積	1.47 m^3 （設計値）
ヘリウム質量	0.26 kg （設計値, 0℃, 1 気圧）
排除大気質量	1.90kg （設計値, 0℃, 1 気圧）
有効浮力	0.88 kgf（実測値）

バルーンの直下に発砲スチレンボードを吊り下げ, そこに市販のラジコン飛行機二機を取り付けて双発推進システムとした. ただし, 主翼は必要ないので, あらかじめ取り外してある. 直流モータを電池で回転させ, 直径 230 mm の樹脂製 2 翅プロペラを駆動した. 垂直尾翼は低速でも方向制御ができるように大型のものに改造した.

無風の室内で飛行実験を行ったところ, ラジコン操作によって安定した直進飛行が達成されることを確認した. また, 垂直尾翼のラジコン操作によって, 旋回飛行が可能なことも確認した.

バルーン質量よりも大きな質量の推進機が下部に配置されているため, ロールについては極めて安定であった. 実験の最中に特別な重心調整を行わなかったにもかかわらず, ヨーについても充分な安定性が得られた. ピッチ角については, 底面が水平からややずれていたが, 飛行実験に差し障りがあるほどのずれではなかった. また, ピッチについても安定であった.

4. NACA0042スイープタイプ縦型飛行船

図 5 のように翼弦長が高さの関数になっているバルーンを試作した. 後縁は垂直な直線であるが, 前縁は高さに関する 1/4 波長サインカーブとした. 水平断面形状はすべての断面で NACA0042 翼型である.

底面の翼弦長を 0.93 m, 仕切り 5 枚として製作したところ, 充分な有効浮力が得られず, 飛行実験ができなかった.

そこで, 図 6 のように下部に翼弦長一定 (0.93 m) の追加バルーンを接続し, 浮力を補った. 追加後のスイープタイプバルーンの諸元を表 3 に示す.

図 5. NACA0042 スイープタイプバルーン

図 6. 追加後のスイープタイプバルーン

バルーンにヘリウムを充填したところ, 上下が引っくり返って, 設計上の底面が上を向いてしまった. 余剰浮力分の錘を設計上の底面に貼り付けたところ, 上下が設計どおりの向きで浮上させることができたが, ロールに関する安定性は不充分であり, 弱い外乱によって横倒しや倒立状態になってしまった. ただし, この欠点は大型化によって解決できる. 大型化して充分大きな浮力が得られた場合は, 推進機やペイロードが飛行船下部に設置されるため, 重心が低くなり, 充分なロール安定性が得られるであろう.

初速度を与えた自由飛行実験を行ったところ, 直進安定性は得られなかった. ただし, 層流翼型バルーンに比べると弱い不安定であった. 続いて糸による曳航実験を行ったところ, 5 回に 1 回は直進飛行したが, しばしば蛇行した. 層流翼型バルーンの曳航実験 (毎回必ず蛇行) と比較すると, ヨー不安定による蛇行は頻度, 蛇行幅ともに小さかった. 試行によっては, むしろロール不安定が

表 3. NACA0042 スイープタイプバルーンの諸元

水平断面形状	NACA0042 翼型
後縁	垂直直線
前縁	1/4 波長サインカーブ
底面寸法	翼弦長 0.93 m, 翼厚 0.39 m
高さ	1.70 m
材質	エバール樹脂フィルム
製作方法	熱融着
構造	仕切り付き一体構造
バルーン質量	0.224 kg （実測値）
バルーン容積	0.27 m^3 （設計値）
ヘリウム質量	0.048 kg （設計値, 0℃, 1 気圧）
排除大気質量	0.349 kg （設計値, 0℃, 1 気圧）

顕著になる場合もあった.

前節で説明したストレートタイプの縦型飛行船の場合, 大きな浮力のもとで比較的質量の大きな推進機が取り付けられていた. このため, 重心は低く, 無風状態でのロール安定性は充分であった. また, ヨー安定性も得られたことは, 重心が空力中心よりも前にあることを示唆している. いっぽう, 今回製作したスイープタイプ縦型飛行船では浮力が小さかったため, 錘による安定化は困難であった. 大型化した場合に, 重心調整によってヨー安定性が得られるかどうかは不明である.

底面が水平になることを要求すると, ストレートタイプに比べてスイープタイプ縦型飛行船では推進機やペイロードの設置位置がやや後ろになってしまう可能性がある. 質量を分散配置することによってピッチ角調整とヨー安定性を両立できる可能性もあるが, 今のところ見通しは立っていない. そのような難しい調整が必要になることを考えると, スイープタイプを選択して研究・開発を進める必然性は今のところ見当たらない.

5. 抗 力 係 数

糸による曳航実験で縦型飛行船の抗力を計測した. 曳航実験計測システムを図 7 に示す. 糸は電動リールを使って一定速度で巻き取られる. 電動リールはスライドレール上の可動台座に設置されている. リール本体には, 図のような紐が結び付けられており, その紐の片端がロードセルに固定されている. ロードセルに接続した計装用増幅器の出力をデジタルレコーダで記録した.

飛行船が一定速度で飛行する場合, 推力と抗力が等しくなる. 曳航飛行の場合, 推力は糸の張力である. したがって, 電動リールが糸に引っ張られる力が飛行船の抗力に等しい.

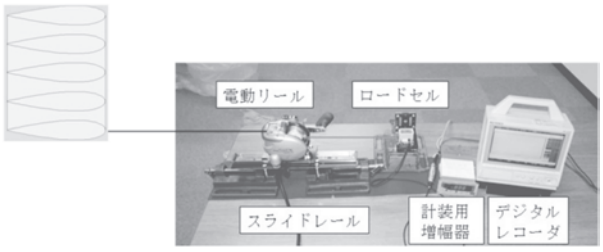


図 7. 曳航実験の際の抗力計測システム

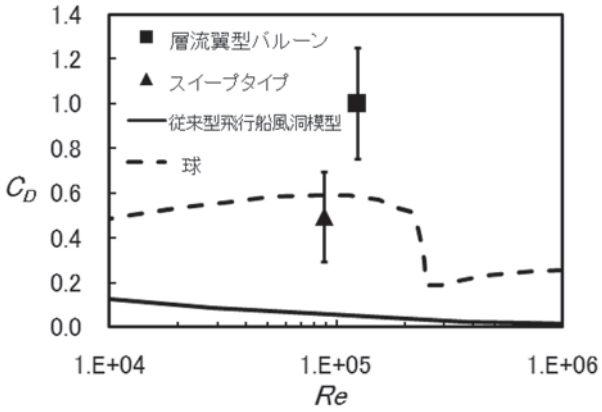


図 8. 抗力係数

計測結果を図 8 に示す. 図の縦軸は抗力係数 C_D で, バルーン容積 V の 2/3 乗を代表面積として次の式で算出した.

$$C_D = \frac{D}{\frac{1}{2}\rho U_\infty^2 V^{\frac{2}{3}}}$$

ここで, D は計測された抗力を示し, ρ, U_∞ は大気密度と曳航速度を示す. 横軸はレイノルズ数 Re で, レイノルズ数算出時の代表長さには飛行船の前縁から後縁までの長さを使った. 従来型飛行船の風洞模型 (流線形回転体で断面の縦横比が 20%のもの) および球の風洞実験の値[6]も合わせて表示した. 従来型飛行船と球については, 代表面積と代表長さを曳航実験結果と統一するために, 文献値を換算してからプロットしている.

層流翼バルーンの抗力係数は球の抗力係数よりも大きくなった. これは NACA66$_4$-021 層流翼の翼厚を安易に二倍にしたことに起因するものと推察される. おそらく流れは大規模剥離を起こしており, 層流翼の利点がまったく活かされていないと言える. なんらかの工夫で蛇行を完全に抑えれば, 今回の計測値より小さい抗力係数にすることが可能であると予想されるが, それを考慮しても有望な水平断面形状とは言えない.

NACA0042 スイープタイプバルーンの抗力係数は従来型飛行船模型の 5 倍から 11 倍程度となった. 飛行実験ではバルーンに歪みが生じるため, 風洞実験よりも抗

力やや大きめになると予想される. しかし, この違いを考慮してもスイープタイプ縦型飛行船の抗力係数は従来型飛行船の抗力係数よりもかなり大きい.

現在, NACA0042 ストレートタイプバルーンの抗力計測を行っており, 予備実験結果ではスイープタイプよりも小さい抗力係数になることを示唆するデータが得られている. また, 従来型 (葉巻型) 飛行船バルーンの曳航実験も計画している.

6. ま と め

三種類の縦型飛行船バルーンを試作し, 飛行実験を行った. その結果, 三種類の中では NACA0042 ストレートタイプバルーンが優れていることが明らかになった. 今後は, このタイプをベースにして研究・開発を進める予定である.

引 用 文 献

1) 林　大輔, 平成 18 年度東北大学工学部機械航空工学科卒業論文 (2007).
2) 天工紀彦, 平成 19 年度東北大学工学研究科修士論文 (2008).
3) 佐藤真帆, 平成 19 年度東北大学工学部機械航空工学科卒業論文 (2008).
4) 上野和之, 天工紀彦, 佐藤真帆, 豊田研究報告, No. **62** (2009) pp. 203–208.
5) 内山順史, 平成 21 年度東北大学工学部機械航空工学科卒業論文 (2010).
6) S. F. Hoerner, *Fluid-dynamic drag* (Midland Park, 1958), pp. 154–159.

外力振動による音波エンジンの性能予測

琵　琶　哲　志*

Prediction of Thermoacoustic Engine Performance by Using External Force

Tetsushi BIWA

An acoustic heat engine has received considerable interest in connection with related fields of application, because of its high applicability as an energy conversion device without any moving parts. For designing practical acoustic engines, prediction of engine performance is of importance before assembling. We report here how the oscillating frequency and the required heating temperature are determined in the acoustic engine consisting of a looped tube, a branch duct and a dynamic bellows. We divided the system into the acoustical part and the mechanical part, and measured the complex acoustic impedance in these subsystems. The self-sustained oscillations occur at the temperature and frequency at which their acoustic impedances mutually agreed. This result gave us a hint for lowering the heating temperature by 120 K.

1. は じ め に

ニュートンの予測した音速 (「等温音速」) が当時の観測値と一致しないという謎は, ラプラスの示した「断熱音速」によって解明された. これは音波伝播に関する熱力学の重要性を表す歴史的事実であるが, その一方で, 断熱音波で多くの現象が合理的に説明づけられたために, かえって音響学と熱力学を遠ざける結果となった. そのため, 音波が引き起こす多様な熱力学的現象—熱音響現象—は音響学 (流体力学) と熱力学の基本的問題でありながら, 長く見過ごされてきた. この熱音響現象を対象とする熱音響工学 (thermoacoustics)[1)2)] が 21 世紀近くになって活発化してきたのは,「熱機関」としての応用的側面と関係している.

積層した金属メッシュを一部に充填した管 (パルス管) 内の作動気体をピストンなどを使って往復動させるだけで低温生成可能なパルス管冷凍機は, 細管内を伝播する音波による冷却作用を利用した音波クーラーの一つである. パルス管冷凍機は膨張ピストンなどの機械部品を低温部に備えた従来型の蓄冷式冷凍機に対して, 長寿命, 低振動という利点を備える. パルス管内の圧力変動と流速変動の間の位相差を調整する仕組み[3)]により冷凍性能が著しく向上したことがきっかけとなって国内では 1990 年代に急速に研究が進み, スターリング冷凍機やギフォードマクマホン冷凍機等の機械式蓄冷式冷凍機に匹敵する性能が実現した. パルス管冷凍機は今や, 基礎研究の段階を抜け出して民間企業による開発研究や市販に至っている.

気柱管の一カ所を加熱することで気柱が不安定となって振動を開始する自励振動も熱音響現象の一つである. この現象は, 動力として音波を発生するある種のエンジン (原動機) と見なすことができる. 音波エンジンは可動部品なしにエネルギー変換が可能であり, しかも特殊な材料を必要としないという利点を有する. 熱音響自励振動のエンジンとしての開発研究は 1980 年代に米国で始まった[4)]. 米国では当初, 気柱共鳴管内に発生する定在波音波を利用した「定在波エンジン」を音波クーラーの駆動に利用する研究[5)]や MHD 発電に利用する試み[6)]がロスアラモス国立研究所を中心に行われた. 1998 年には世界に先駆けて日本でループ管内に発生する進行波音波を利用した「進行波エンジン」[7)] が開発された. 進行波音波と定在波音波では圧力変動と流速変動の間の位相関係が異なる. これに由来して, 理論的には進行波エンジンの方が定在波エンジンよりも本質的に高い性能が期待される[8)]. 実際, 翌 1999 年にはループ管に共鳴管を接続した進行波エンジンで, カルノー効率の 40%という内燃機関と同等の効率が報告された[9)]. 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外燃機関として音波エンジンは注目され始めた. 天然ガス液化冷凍機への適用例[10)]があるほか, 宇宙衛星搭載用の発電機[11)]にも適用が検討されている.

音波エンジンの最大の利点は固体ピストンを本質的に

2010 年 1 月 21 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機械システムデザイン工学専攻)

必要としないことにある. しかしこの実用上の利点と引き換えに研究開発には困難な点が生じる. 臨界温度以上で自励発振を開始する音波エンジンでは, 臨界温度以下では静止状態が安定であって, 圧力振動や流速振動などの音響変数はいずれも 0 である. つまり実際に発振させてみなければ (場合によっては発振するかどうかも) 分からないことが多い. さらには, 発振臨界温度比や発振周波数は個別の系に固有なため, 実験者は自励発振音場を観測することはできても, 加熱条件や周波数, 振幅といった主要な実験パラメータを系統的に独立に変化させて実験を行うことが難しい. この点は今後, 熱音響理論に基づく数値計算と比較し, モデルの妥当性を検証したり性能向上策を試みたりする上でも大きな問題となる.

熱音響デバイスに対する実験的アプローチを進化させるには, 音波エンジンに外力振動を加えて, 系の応答を解析することが必要であると考えている. 外力装置をつかって振動の Q 値を計測することで, 臨界温度比以下でも臨界温度比が予測可能なことはすでに報告した[12]. この手法に基づいて臨界温度比を支配するパラメータを明らかにし, ループ管エンジンに枝管共鳴管を取り付けた音波エンジンを温度差 51 K で発振させることに成功している[13]. 臨界温度比の予測が可能になったので, 今回は臨界温度比以上の有限振幅の状態で, 系統的に振動パラメータを変化させる実験を開始した. 音波エンジンを 2 つの部分系に分割しそれぞれの音響特性を強制振動により調べ, 部分系の特性から合成系である音波エンジンの動作特性を予測する方法について示す.

2. 実　　験

2.1. 部分系と合成系

ループ管に枝管共鳴管を接続した音波エンジンは外燃機関として高い能力を持ち, 原動機として幅広い可能性があることが示されている. 例えば, 共鳴管の先にループ状の配管を持つ音波クーラーを接続することで, 全く可動部のない冷凍機が実現する. また, 枝管共鳴管を介してループ管とリニアモーターを接続することで音波エンジン発電機へと発展させることもできる. 音波エンジンで生成された音波を電力や動力として取り出すために, 冷凍部や可動部をもつ音波エンジンの研究は将来的に重要性を増すと考えられる. 効率的に開発を進める上で検討すべきは, ループ管や共鳴管と言った基本的パーツをどのように組み合わせたときに, 合成系として効果的に動作するかである. そのためにはまず部分系に分けてそれぞれの特性を調べることと, 組み合わせた系で起きる自励振動との関連を明らかにすることである.

2.2. 実 験 装 置

図 1(a) に本実験で使用したエンジンを示す. 試作機はループ管と枝管, 機械的可動部として底板の付いたダイナミックベローズで構成される. ループ管は, 四つのストレート管 (内径 21 mm) を 3 つのエルボーと T 字管で繋げたもので, 平均周長は 840 mm. 枝管の長さは 90 mm である. 管内流体の速度を LDV (Laser Doppler Velocimeter) により計測可能とするため管は透明なアクリル製である. ループ管内には高温, 低温の熱交換器および蓄熱器が設置されていて, 作動流体が適切な熱交換を行えるように, 蓄熱器には 60 mesh のステンレスメッシュが積層されている. また内部には作動流体とし

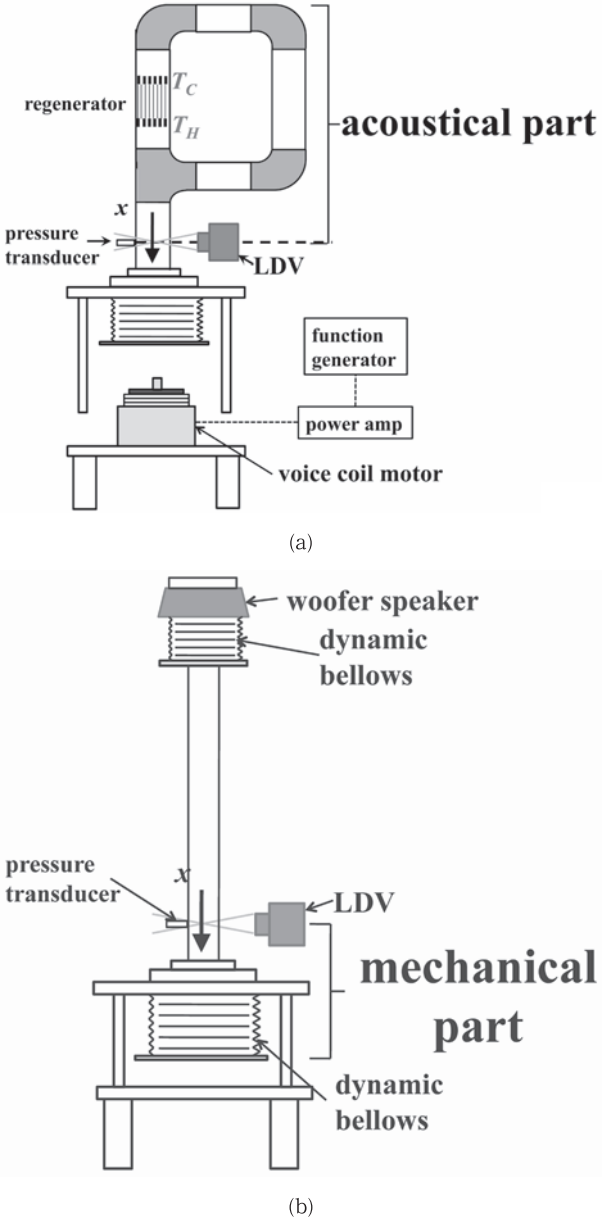


図 1. 音波エンジン概略図 (a). ループ部分とダイナミックベローズを枝管で接続した構造を有する. ループ管と枝管の半分を音響系, 残りの枝管とダイナミックベローズを機械系とする. 音響系の複素音響インピーダンスはベローズ底板に取り付けたボイスコイルモーターで強制振動して求め (a), 機械系の複素音響インピーダンスはウーハースピーカーで強制振動して求めた (b).

て大気圧空気が充填してある. 高温部は電気ヒーターにより加熱され, 低温部は冷却水により室温 (20℃) に維持される. 底板のついたダイナミックベローズは機械的 (負荷) 振動系として作動する. 管壁に取り付けられている長さ 10 mm, 直径 2 mm の銅管を用いて管内の圧力計測を行う. これらの銅管は, LDV による流速計測のためのシーディング粒子 (たばこの煙) を供給するためにも用いられる.

試作機の高温部 T_H を 280℃まで加熱すると, 内部の気体が自励振動を開始し, ベローズの底板も振動を始めた. 音波の圧力は, 加熱量に比例して増加するが, 周波数は自励振動開始から常に f_0 =31.7 Hz で加熱量によらずほぼ一定であった.

2.3. 実 験 方 法

試作機を二つの系からなる合成系とみなし, 二つの系でそれぞれ独立に計測された結果を, 合成系の計測結果と比較する. 本実験では, ループ管と上半分の枝管からなる部分を音響系, それ以外の部分を機械系とし, その接合部分を枝管の中心位置とした. 接合位置は枝管内であればどの軸座標位置にとることもできる. 部分系の特性を明らかにするために, 二つの系の接合部において圧力変動 (時間的平均圧力からのずれ) P と軸方向の流速振動の断面平均 U の比で与えられる複素音響インピーダンス Z を求める. 角周波数 $\omega(=2\pi f)$ をつかって P と U をそれぞれ

$$P = pe^{i\omega t} \tag{1}$$

$$U = ue^{i\omega t} \tag{2}$$

とするとき, 複素音響インピーダンスは

$$Z = \frac{P}{U} = \left|\frac{P}{u}\right| e^{i\Phi} \tag{3}$$

と表すことができる. ここで p と u は複素振幅であり, Φはその位相差 [$\Phi = \arg(p/u)$] である. なお, 図 1(a) にあるように流速は下向きを正とする. 圧力変動 P は小型の圧力トランスデューサー (JTEKT, DD102) で計測する. また管中心軸上の流速振動を LDV で計測し, 層流の理論式に基づいて断面平均流速振動 U を求める[14]. 圧力計測と流速計測を同時に行うことで, 位相差Φをおよそ 0.1° の精度で実験的に求めることが可能である.

次のような方法で音響系と機械系で独立に Z を測定した. 音響系の Z の計測では, 図 1(a) で示すように, ベローズの底板に設置した VCM (voice coil motor) に交流電流を流すことで, 内部の気体を強制振動する. 周波数と振幅は外力装置である VCM への電気出力で調整できる. 周波数 f を 26.0 Hz から 38.0 Hz まで変化させる一方で, 接続部における圧力振幅を, 常に 0.7 kPa で一定に保った. また高温熱交換器に巻き付けた電気ヒーターにより高温部を加熱し, 温度 T_H を制御した. この実験系では加熱温度範囲では自励振動が生じることはなかった. つまり強制外力によっていつでも周波数と振幅がコントロール可能である. 自励振動が生じる場合にはその振動数と振幅を自在にコントロールすることは一般には難しい.

機械系における Z の測定は図 1(b) に示す実験系で行う. 外力装置 (ウーハースピーカー, FostexFW108N) で内部流体とベローズを強制振動させ, 音響系の計測と同様に, 圧力振幅を 0.7 kPa に保ったまま周波数を 26.0 Hz から 38.0 Hz まで変化させた. 図 1(b) において枝管そのものの長さは任意で良いが, 計測位置は合成系における接合部と等価な位置となるように, ベローズ底板の平衡位置からの距離をもとの音波エンジンと同じにしてある. なお, 部分系の Z と比較するために合成系で観測される自励振動においても複素音響インピーダンス Z を計測する.

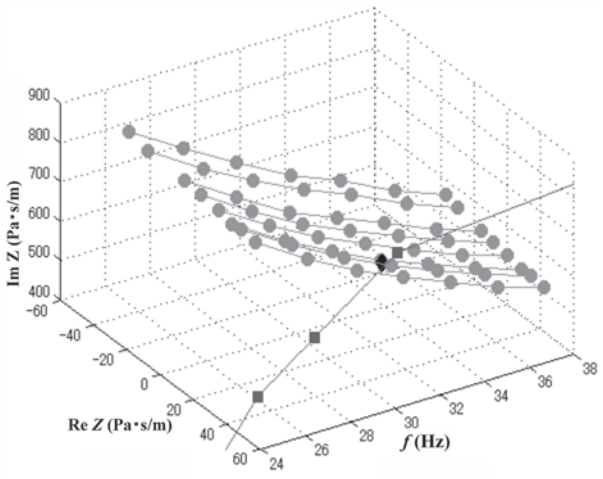
3. 実 験 結 果

図 2(a) に音響系と機械系, 合成系の複素音響インピーダンス Z を複素平面と周波数ではられる 3 次元空間にプロットした. 図 2(b) はその複素平面上への射影である. 図中, 実線で結ばれた点同士は等しい温度差 $\Delta T = T_H - T_C$ での実験データであり, また破線で結ばれた点同士は等しい周波数 f での実験データである. 図 2(b) より明らかなように温度差 ΔT が増加すると Z の実部 ReZ は増加することがわかる. ReZ は音響強度 I (単位断面積当たりの音響パワー) と次式で関係づけられる.

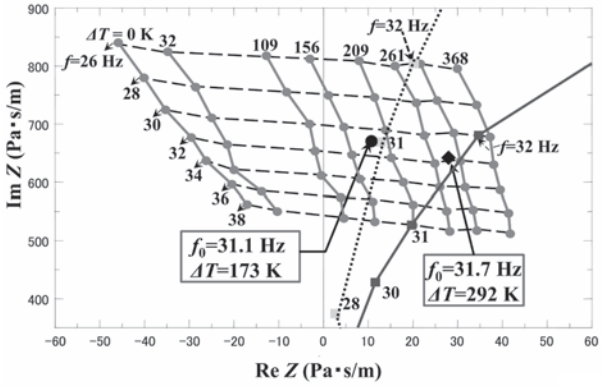
$$I = \frac{1}{2}(\mathrm{ReZ})\,|u|^2 \tag{4}$$

(4)式で与えられる音響強度 I の符号は音響パワーの流れの向きを表す. 正ならば軸座標の向きへの流れ, 負ならば逆方向への流れを表すので, 温度差 ΔT の増加による実部 ReZ の符号の変化は, 加熱することで音響系から音響パワーがわき出し始めることを意味する. これは音響系が音源として動作するためには, 十分に加熱することが必要なことを示している. 一方の機械系においては ReZ は常に正である. 座標軸の向きから分かるように ReZ＞0 は機械系にむけて枝管から音響パワーが流れ込むことを表す. 決して向きが反転しないので, この機械系は常に音響パワーの吸い込み口であり, 音源として動作することはない.

複素平面と周波数で 3 次元的にプロットした Fig. 2(a) より, 音響系と機械系の Z は周波数が f_0 =31.7 Hz, 温度差が ΔT =313℃において交点を持つことがわかる. さらに, この二つの系の Z の交点は, 合成系における自



(a)



(b)

図 2. 音響系 (●), 機械系 (■), 合成系 (◆) の複素音響インピーダンス (a) およびその複素平面上への射影 (b). (b) には内直径を 70 mm のベローズを使った機械系のインピーダンスを点線で示し, この場合の合成系のインピーダンス (●) も示した.

T_H 励振動の Z (◆) とも一致する. つまり, 音響系と機械系の Z の複素平面と周波数における 3 次元空間における交点が, これら部分系を合成した系で自励振動を起こすのに必要な温度比と動作周波数を与える. 部分系を接続点で結合するとき, 結合位置では体積流量に関する連続性が満足されなければならない. 複素音響インピーダンスが一致する点で合成系の動作条件が決定されるのは, これ以外の点では連続の条件を満足できないからである. 交流電気回路の分野で「インピーダンスマッチング」という概念がある. 電源側と負荷側で「インピーダンスマッチング」するとき, 負荷での消費電力がもっとも大きくなる. また伝送線では「インピーダンスマッチング」するとき, 反射が発生せず一方向に伝播する進行波が実現する. 合成系の音波エンジンでは部分系同士で「インピーダンスマッチング」するとき連続の条件が成り立ち, 自励振動が起きる. インピーダンスは様々な振動現象で登場する重要な物理量である.

音響系と機械系における Z が交点を持つかどうかで自励振動が起こるかどうかが決まり, また交点を持つ場合には, 自励振動周波数や測定した圧力とするために必要な温度比が決まることを見た. 図 2 によれば, より低い温度で合成系を動作させるためには, 機械系の音響インピーダンスの虚数部分 ImZ がより大きければよいことが分かる. このことを確かめるために, 機械系に使用したダイナミックベローズを内直径が 90 mm のタイプから 70 mm のタイプに変更して実験を行った. 得られた結果を図 2(b) に示す. 機械系の変更により, 交点の位置が変化し, その結果, 動作に必要な温度差が 292 K から 173 K へと一度に 120 K も減少した. 音響系と機械系の複素音響インピーダンス測定をするこの手法は, 望みの特性をもつエンジンを作成する上で有用な方法となる.

4. ま と め

本研究では, 強制振動をつかって音波エンジンの特性診断をする方法を提案した. この方法を使えば, 複素音響インピーダンスを部分系についてあらかじめ調べておくことで, 望みの合成系を設計できるようになる. そのため試行錯誤的にパーツを組み合わせて自励振動が起こるかどうかを調べる必要がない点が優れている. しかしこの手法では熱効率に関わる情報が十分ではない. 今後の課題として, どのような動作条件が熱効率や出力にとって有利か, 音響系と負荷となる部分系 (冷凍部や発電部) の両方で明らかにし, 両者を接続することがあげられる. Q 値計測や今回のこの手法をもとにして評価手法を発展させ, 有用な音波デバイス開発に結びつけたい.

参 考 文 献

1) 富永 昭. 熱音響工学の基礎, 内田老鶴圃 (1998).
2) G. W. Swift. Thermoacoustics ―A unifying perspective for some engines and refrigerators―, Acoustical Society of America (2002).
3) T. Biwa, T. Iwase, T. Yazaki. J. Appl. Phys. accepted (2010).
4) J. Wheatley, T. Hofler, G. Swift, A. MIgliori, Am. J. Phys. **53** (1985) 147.
5) G. W. Swift. J. Acoust. Soc. Am, **8**4 (1988) 1145.
6) A. Migliori, G. Swift. Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 355.
7) T. Yazaki, A. Iwata, T. Maekawa, and A. Tominaga. Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3128.
8) P. H. Ceperley. J. Acoust. Soc. Am. **66** (1979) 1508.
9) S. Backhaus and G. W. Swift. Nature **399** (1999) 335.
10) D. Gardner and G. Swift. J. Acoust. Soc. Am.

114 (2003) 1905.
11) S. Backhaus, E. Tward, and M. Petach. Applied Physics Letters **85** (2004) 1085–1087.
12) 琵琶哲志. 豊田研究報告, No. 62 (2009) 209.
13) T. Biwa, D. Hasegawa, T. Yazaki. submitted to Appl. Phys. Lett.
14) 琵琶哲志. 低温工学, **43** (No. 12) (2008) 517.

水晶微細加工技術による水晶センサの極限性能実現への挑戦

安　部　　隆*　　板　坂　洋　佑**

Challenge to Realize Ultimate Resonant Performance of Microfabricated Quartz Sensor

Takashi ABE and Yousuke ITASAKA

This paper describes the development of highly sensitive quartz crystal resonators based on quartz micromachining technologies. Inverted mesa type resonators with a convex shape were fabricated by using dry etching and double layer mask. The fabricated resonators have superior resonant characteristics. The dependence on the convex-height was evaluated for sensor applications.

1. は　じ　め　に

圧電性を有する単結晶材料として古くから知られている水晶は，その優れた特性からセンサ・デバイスへ使われてきた．例えば，センサ応用としては，キュリー夫妻がポロニウムなどの放射能を有する材料の発見に水晶電位計を使用したことが有名である．また，デバイス応用としては，無線通信などへの用途で，発振器やフィルターに使用されている．このように水晶は科学技術において重要な材料であるが，脆性材料であり微細加工が困難であるという課題があり精微な加工技術が検討されてきた．

近年，筆者らのグループにより水晶 MEMS (Micro ElectroMechanical Systems) 用途を目的とした加工性の優れた水晶のドライエッチング技術が開発され，従来と比較し大幅に短時間で所定の立体形状を有する振動子が量産できるようになった[1]．

ドライエッチング技術では，ウエットエッチング技術と異なり，水晶の結晶方位の影響を受けずに加工を行なうことができ，また，所定形状としたフォトレジスト形状の水晶板への転写により，立体的に加工することが可能である．このようにドライエッチング技術は優れているが，既に工業化された従来技術と比較して加工賃が高くなるのが欠点である．しかし，その優れた加工性と得られる振動子の性能から高スペックの仕様が要求される先端科学技術や特殊環境下で使用するセンサなどの用途への応用が期待されている．

2010 年 1 月 21 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

本稿では，ドライエッチング技術を用いずには作製がほぼ不可能な小型でありながら極限の振動特性を有する水晶振動子センサの研究開発の経過について報告する．

2. 実　　験

2.1. カット角の選定と形状

振動子作製に使用する水晶のカット角として入手が容易でかつ微小天秤センサや圧力センサなどの幅広い応用がある AT カット水晶を用いた．AT カット水晶は厚みすべり振動モードと呼ばれる低振動損失の振動モードを持っており，高い Q 値 (後述) を有する．この振動子の感度は理論的には，厚さの自乗に逆比例することが知られている[2]．薄い振動子ほど厚み変化などに高感度になるが，異種材料である電極金属の堆積，接する媒体との摩擦などにより，最適値が存在する．また，薄くすると機械的なストレスに弱くなるので部分的に薄くした逆メサ形状の振動子が作製されるが，支持部との摩擦により Q 値が低下することが知られている[3]．このような影響を低減する方法として振動子中央を凸としたコンベックス形状とする方法があるが逆メサ形状とコンベックス形状を組み合わせた振動子を精度よく形状制御できる加工方法はこれまで報告されていない．従来は，加工時のストレスによるたわみを利用するなど自然に形成されることを期待した加工法が提案されている[4]．本研究では，ソフトマスクとハードマスクを組み合わせた二重マスク法とドライエッチング技術により所定のコンベックス形状を有する逆メサ型水晶振動子の作製を試みた．

2.2. 作製プロセス

図 1 に水晶振動子の作製プロセスを示す．水晶板とし

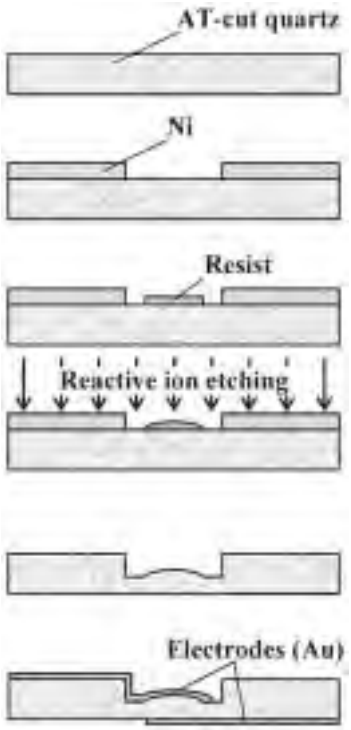


図 1. 振動子の作製プロセス

て 100 μm 厚さの AT カット水晶板 (シチズンファインテックミヨタ) を用いた. まず, 水晶板を硫酸過水で洗浄した. 次に, 逆メサ形状を形成するためのハードマスク (Ni) のパターンを薄いシード用金属膜上に電解めっき法により形成した. ここで, 逆メサ形状の直径は 1 mm とした. さらに, コンベックス形状を形成するためのソフトマスクとなるポジ型フォトレジストのパターニングを行ない, リフロー法により曲面とした. 曲面の高さは所定形状のコンベックス高さ (1 μm または 3 μm) となるように回転数および粘度の異なるレジストの選定により調整した. コンベックス直径は 0.6 mm とした. 最後に, 反応性イオンエッチング法によりこの形状を水晶板に転写することで所定の形状を得た. ここで, 反応ガスとして $C_4F_8/SF_6/Xe$ の混合ガスを目的形状に加工できる混合比で用いた[1]. プロセス圧, バイアス電圧はそれぞれ 2 mtorr, −390 V とした. 加工後に表面ダメージ層を除去した後, 電極 (Au) をスパッタ法で成膜し, パターニングをした. 電極直径は 0.3 mm とした. 質量検出用センサとして使用した場合の理論感度は約 100 fg/Hz であり, 市販品並の共振周波数の安定性が実現できれば, 市販の最も優れたセンサよりもおよそ 3 桁高い感度となる.

2.3. 振動特性の評価

本研究では Q 値を指標としてセンサの性能を評価した. Q 値とは振動エネルギーの損失の程度を示すパラメータであり高いほど安定性に優れて高感度であることを示す. Q 値の測定には, ネットワークアナライザー (アジレントテクノロジー, HP4194A) を用いた. なお, 得られるスペクトラムからはスプリアスの有無も確認できる.

3. 結果及び考察

3. 1. 加工形状の評価

図 2 に作製した振動子の例を示す. 図 2(a) がコンベックス形状を有する逆メサ型水晶振動子であり, 図 2(b) がコンベックス形状を形成しない場合の振動子である. エッチング深さは約 70 μm であり, 100 μm の水晶板を用いていることから振動子の厚さは約 30 μm である (共振周波数は約 56 MHz). 図 2(a) からは, コンベックス形状

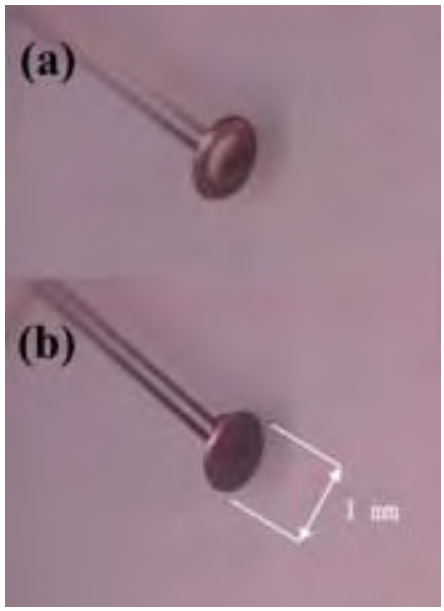


図 2. 作製した逆メサ型水晶振動子の例 (a) コンベックス形状有り (b) コンベックス形状無し

が加工できていることが分かる.

次に, 所定の形状に加工できたかを確認するために断面形状プロファイルの測定を行なった. 図 3 にその結果を示す. 加工面の平均表面粗さは 4 nm 以下の鏡面であり, 図 3(b) の拡大図に示すようにコンベックスの曲面が形成されていることが確認できた. 逆メサの側面形状は針形状を反映してテーパを持つように見えるが SEM で観察してもテーパを有していることを確認した. テーパ形状の形成は, ハードマスクの断面形状や堆積性ガスの添加により調整できることが分かっている. コンベックスの高さは 1 μm 程度となるように加工条件 (フォトレジストの高さとガス混合比) を調整し, 実際に 10%以下の精度で加工することに成功した. このように, 二重マスク法によりコンベックス形状を有する逆メサ型水晶振動子の作製に成功した.

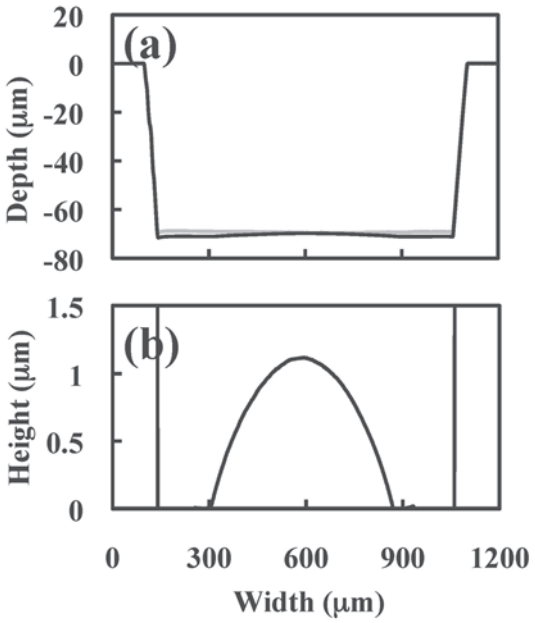


図 3. 水晶加工後の表面形状プロファイルの例 (a) 逆メサの深さとコンベックス高さの比較 (b) コンベックス加工部の縦軸方向への拡大表示

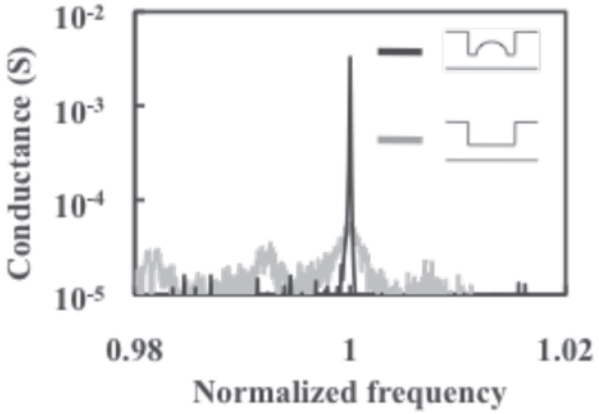


図 4. 逆メサ型水晶振動子のコンダクタンススペクトルの測定例

3.2. 振動特性の評価

図 4 にコンベックス形状を有する場合と無い場合の逆メサ型水晶振動子のコンダクタンススペクトルを示す. ここでは, 加工量を約 70 μm にした場合 (56 MHz) の結果を示す. 共振周波数は両者で少し違うために比較のために 1 に規格化した. コンベックス形状の高さが 1 μm 程度でも先鋭な共振ピークになることが示された. 形成しない場合は, 二桁以下の非常に弱いピークを示すとともに, スプリアスのピークが主振動のピークの近傍に観察された. このように, コンベックス形状形成の有効性が示された.

次に, 加工条件の調整によりコンベックス高さと加工深さの異なる振動子を作製し同様の評価を行った. 図 5

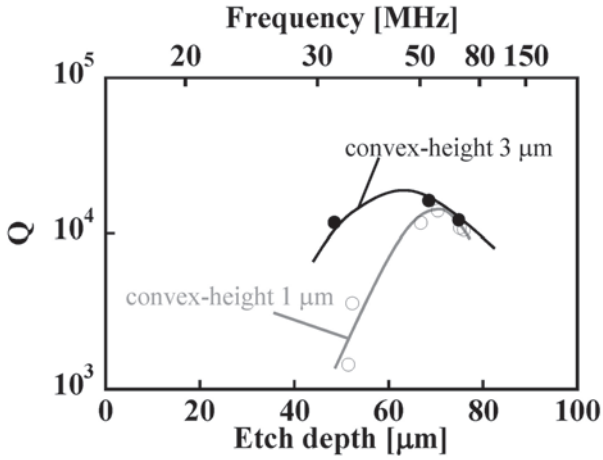


図 5. 逆メサ型水晶振動子の Q 値の加工深さおよびコンベックス高さへの依存性

にその結果を示す. Q 値は加工量の増加とともに高くなりピークを示した後, 緩やかに低下する変化を示した. Q 値の最高値はコンベックスが高くなると低周波側にシフトすることが分かった. これは, 支持損失の低減による効果と振動子の質量減少の効果 (Q 値は共振周波数に対して減少関数である) により説明される. 本実験から, 小型の低周波の振動子を作製したい場合はコンベックス高さをより高くするとよいことが確認された. 本実験結果は, 使用したい周波数帯に対する設計ルールが示唆されており有用である.

以上に示したように, これまでは加工技術の制限で定量的には分からなかった振動特性を実際に作製した振動子で確認することができた.

4. ま　と　め

本研究では, 小型化と高感度化を満たすコンベックス形状を有する逆メサ型水晶振動子の作製工程を考案し試作に成功するとともに作製した振動子が優れた振動特性を有することを実証した. 冒頭で述べたように製造技術の進展によるセンサ性能の向上は科学技術の発展と不可分であり, 本振動子の科学技術分野における特殊用途用センサへの応用展開が期待される.

謝辞　本研究の一部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. 助成関係者の皆様と事務局の手厚い支援に深く感謝致します.

参　考　文　献

1)「マイクロ・ナノデバイスのエッチング技術」, シーエムシー出版, (2009) 200.
2) G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarsen zur Wängung dünner Schichten und Mikrowängung, Z. Phys., **155** (1959) 206.

3) T. Abe, V. N. Hung, and M. Esashi, Inverted mesa type quartz crystal resonators fabricated by deep reactive ion etching, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Cotr., **53** (2006) 1234.
4) Y. Nagaura and S. Yokomizo, The Machining and Characteristics of an Ultra Thin Plano-Convex Type Quartz Oscillators, Proc. of IEEE International Frequency Control Symposium (1998) 844.

外場に応答する異方性複合粒子の合成とその集積化による高次構造制御

長尾大輔*　早坂健太郎**
杉本真貴**　今野幹男**

Synthesis of Anisotropic Composite Particles Responsive to External Fields and Structure Control of Colloidal Crystals

Daisuke NAGAO*, Kentaro HAYASAKA**,
Maki SUGIMOTO** and Mikio KONNO**

Monodisperse particles ordered with a regular structure, which is called colloidal crystals, are a promising candidate for photonic crystals that can control propagation of light in visible region. To efficiently control the direction of light, perfect photonic band gaps to forbid the propagation of light toward all directions have to be created in the colloidal crystals. Some computer simulations predicted that both large differences in refractive index in the crystals and non-close-packed structure such as diamond structure led to opening the perfect band gaps in the colloidal crystals. Here, we synthesize anisotropic composite particles responsive to external fields. The anisotropy of particles is expected to diversify the structure of colloidal crystals, and application of external fields to the crystals can be effective for precise controls over particles in the fabrication of colloidal crystals.

1. はじめに

フォトニック結晶は, 特定の波長帯の光伝播を禁止する光学材料であり, 光導波路や面発光レーザーへの応用に向けた研究が進められている. フォトニック結晶の作製法としてはこれまで, 半導体加工技術を利用するトップダウン方式や, 微粒子などを規則配列させるビルトアップ方式が検討されてきたが, 微粒子を規則配列させるビルトアップ型のアプローチは特殊な装置を必要とせず, 簡便かつ低コストでフォトニック結晶を作製できるという観点から注目されている.

微粒子配列体 (コロイド結晶) を光学素子として今後利用するには, あらゆる空間方位に対して光の伝播を禁止できる, すなわち完全フォトニックバンドギャップを有する結晶を作製することが必要となる. 従来のシミュレーション結果[1)~3)]では, 微粒子の規則配列化により完全フォトニックバンドギャップを得るには, 屈折率差の大きな粒子界面を結晶内に導入することや, 多様な粒子配列構造を形成することが必要とされている. このような観点から本研究では, 多様な結晶構造を形成できる異方性粒子を合成するとともに, その異方性粒子に外場応答性を付与することを検討した. 外場に応答する異方性粒子をコロイド結晶のビルディングブロックとして活用すれば, 従来の球状粒子とは異なる新たな粒子配列構造が期待できる. さらに, その配列過程において粒子に外場を印加すれば, 異方性粒子の配向性など, これまで以上に精密な構造制御を実現できる可能性がある. ここでは, 電場または磁場に応答する異方性複合粒子を合成し, その複合粒子の外場作用下での配列構造を光学顕微鏡で観察した結果を紹介する.

2010年1月13日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東北大学大学院工学研究科)
** 東北大学大学院工学研究科

2. 結果と考察

外場に応答する粒子として, マグネタイトを含有した異方性ポリマー複合粒子と, チタニアを含有した異方性ポリマー複合粒子の2つを合成した. 以下では, 各粒子の合成法について紹介する.

2.1. 磁場に応答する異方性複合粒子の合成

図1に示す手順によりマグネタイトを含有した異方性ポリマー複合粒子を合成した. まず, 異方性複合粒子

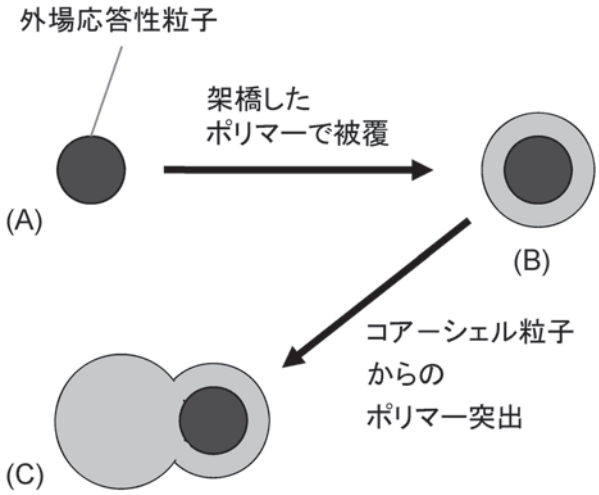


図 1. 外場に応答する異方性ポリマー複合粒子合成法の概略図

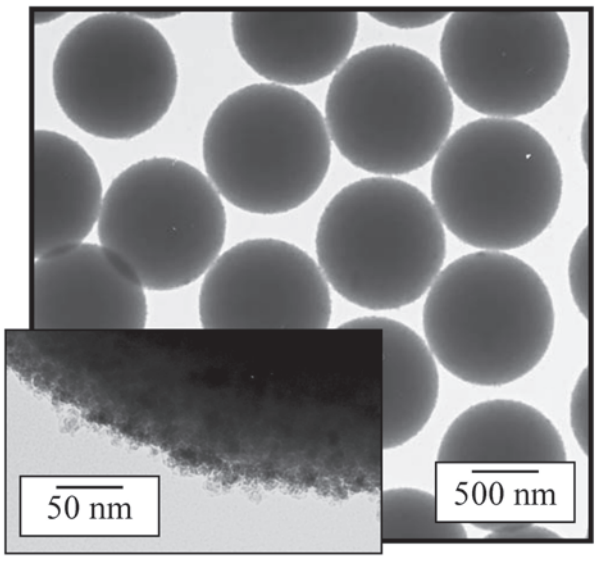


図 2. 静電ヘテロ凝集により調製した Fe_3O_4-シリカ複合粒子

に埋包するためのマグネタイト (Fe_3O_4)-シリカ複合粒子 (磁場応答性粒子, 図 1(A)) を合成した. 磁場応答性粒子は, 負に帯電したシリカ粒子に正に帯電したマグネタイトナノ粒子を静電的にヘテロ凝集させることにより作製した[4)5)]. 静電ヘテロ凝集により得られた粒子を, さらに薄膜シリカで被覆した粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 2 に示す. この像からマグネタイトのナノ粒子がシリカ粒子に均一に吸着したことがわかる. その外表面には, 図 2 の挿入図に示すように, 薄いシリカ層が形成されていた. この薄膜シリカ形成により磁場応答性粒子の液中分散安定性を向上させることができる. この分散安定性の向上は動的光散乱測定でも確認した.

図 3 は, 図 2 の磁場応答性粒子をコア―シェル状に架橋ポリマーで被覆し, さらにそのコア―シェル粒子から異種ポリマーを突出させた複合粒子[6)]の TEM 像である.

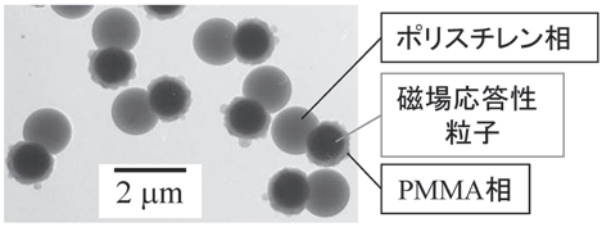


図 3. マグネタイトを含有した異方性ポリマー複合粒子

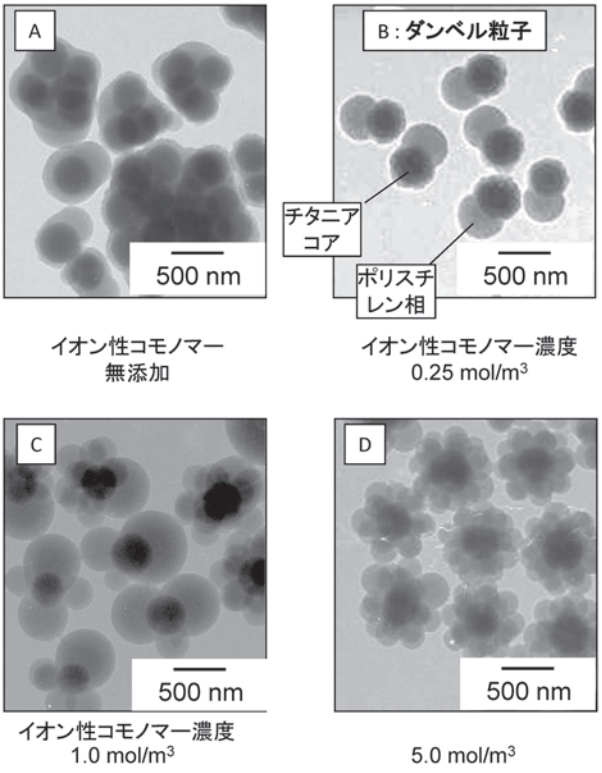
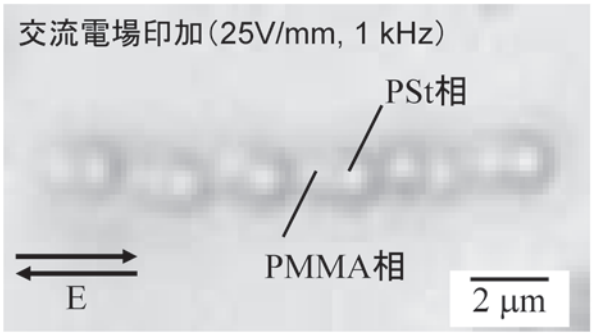


図 4. 種々のイオン性コモノマー濃度で得られる
チタニア-ポリマー複合粒子

TEM 像中の濃い部分が図 2 の磁場応答性粒子, その周囲の薄い部分が架橋ポリマーシェル (ポリメタクリル酸メチル, PMMA), コア―シェル部と対をなしているのがポリスチレン相である. 架橋ポリマーシェルの形成過程では重合性シランカップリング剤を使い, シェル部 (PMMA 相) に架橋点を導入した. 架橋点の導入によりコア―シェル型粒子が非等方的に成長し, 図 3 の TEM 像に示すように複合粒子からポリスチレン相が一方向に突出した. その突出度はいずれの複合粒子においても同程度であり, 粒径, 形態ともに均一な粒子が得られた (粒径分散度 (長径)<3%). この複合粒子の飽和磁化は 0.76 emu/g であり十分な磁場応答性を有することから, 2. 3. 節ではこの複合粒子に外場を印加し, 外場作用下の粒子集積状態を調べた.

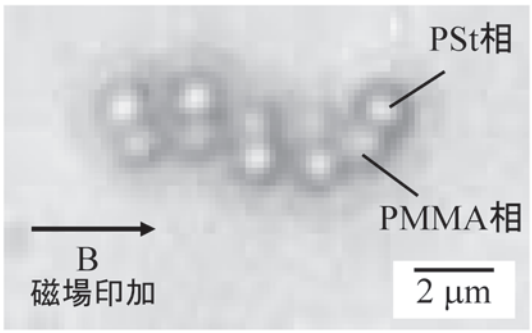
2. 2. 電場に応答する異方性複合粒子の合成

電場に応答する異方性複合粒子として, 球状チタニア[7)]



（A）電場作用下での異方性複合粒子
（光学顕微鏡像）

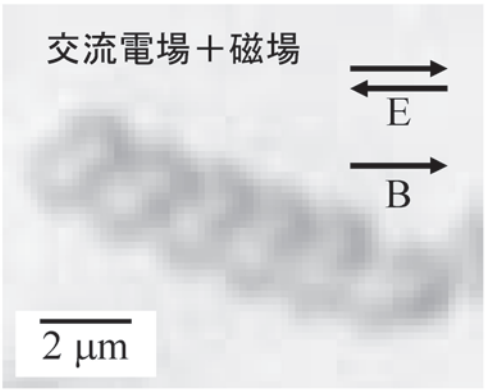
図 5. 電場作用下での異方性粒子集積状態の観察



（A）磁場作用下での異方性複合粒子
（光学顕微鏡像）

図 6. 磁場作用下での異方性粒子集積状態の観察

を含有したダンベル状の複合粒子を合成した (図 4(B)). この複合粒子合成にあたっては, まず 2. 1. 節に記載したシランカップリング剤を使って, 球状チタニア粒子を架橋 PMMA 層でコア―シェル状に被覆した. その後, PMMA 層からポリスチレン相を突出させた. PMMA シェル形成過程で使用するイオン性コモノマー濃度を変えて調製した異方性ポリマー複合粒子の TEM 像を図 4 に示す. TEM 像から, 架橋シェル形成過程で用いるイオン性コモノマー濃度によって, 最終的に得られる複合粒子の形態が大きく変化することがわかる. 目的とするダンベル状の複合粒子を得るのに適切なイオン性コモノマー濃度が存在した.



（A）電場と磁場を平行に印加したときの
異方性複合粒子（光学顕微鏡像）

図 7. 電場および磁場作用下での異方性粒子集積状態の観察

2.3. 外場印加による異方性粒子の集積化

2. 1. 節で合成した異方性粒子 (図 3) に交流電場 (周波数 1 kHz) を印加した. 図 5 に, 電場作用下での異方性粒子の集積状態を光学顕微鏡で観察した結果を図 5(A) に示す. 顕微鏡観察においては, 分散媒 (水) との屈折率差が大きいポリスチレン (PSt) 相が, PMMA 相より鮮明に観察できた. 観察した粒子集積状態を図 5(B) に示す. 図(A) および (B) から, 異方性粒子の長軸が電場方向に対して平行になった状態で鎖状構造を形成することがわかる. 電場印加により粒子に誘起される双極子モーメントは粒径の 3 乗に比例することから, 粒子形状 (異方化度) に強く依存した配列構造を取ったと考えられる.

次に, 同じ異方性粒子に磁場のみを印加した. そのときの粒子を光学顕微鏡で観察した結果, ならびに粒子集積状態の模式図を図 6 に示す. 模式図からわかるように, 磁場応答性のコア粒子が磁場方向に対して直線的に並んだ構造が観察された. このときポリスチレン相は, 線状配列したコア粒子を中心に旋回していた. これは, コア粒子間の磁気双極子が互いに強く作用しあったためであり, 磁場作用下の異方性粒子は, 材料が有する磁気特性に強く依存した構造を形成した.

交流電場を作用させた後に磁場を印加した場合についても検討した. 図 7 はそのときの光学顕微鏡像と粒子集

積状態の模式図である. 図5および図6では, 異方性複合粒子がランダムに集積していたが, 電場と磁場の両者を作用させることで, 一軸配向した異方性粒子を規則配列させることができた.

チタニア粒子を内包した異方性複合粒子に関しては, 交流電場 (周波数 1 kHz) を印加し, その電場応答性を確認することができた. 現在は種々のチタニア系異方性複合粒子を合成し, その異方化度が配列構造に与える影響を検討している.

3. ま と め

電場あるいは磁場に応答する異方性粒子を合成し, 外場作用下での粒子配列構造を検討した. 外場印加によって形成される異方性粒子の配列構造は, 外場応答性の大きさだけでなく, 異方性粒子の形状 (異方化度) にも強く依存した. 今後, 粒子配列構造をより多様化させるには, ビルディングブロックとなる複合粒子の外場応答性と粒子形態の両者をさらに高精度で制御することが求められる.

参 考 文 献

1) Y. Xia, B. Gates, Z.-Y. Li, "Self-Assembly Approaches to Three-Dimensional Photonic Crystals," *Adv. Mater.* **13** (2001) 409–413.
2) T. T. Ngo, C. M. Liddell, "Tetrastack: Colloidal diamond-inspired structure with omnidirectional photonic band gap for low refractive index contrast," *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 241920.
3) A.-P. Hynninen, J. H. J. Thijssen, E. C. M. Vermolen, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, "Self-assembly route for photonic crystals with a bandgap in the visible region," *Nat. Mater.*, **6** (2007) 202–205.
4) D. Nagao, M. Yokoyama, N. Yamauchi, H. Matsumoto, Y. Kobayashi, M. Konno, "Synthesis of Highly Monodisperse Particles Composed of a Magnetic Core and Fluorescent Shell," *Langmuir,* **24** (2008) 9804–9808.
5) H. Matsumoto, D. Nagao, M. Konno, "Repetitive Heterocoagulation of Oppositely Charged Particles for Enhancement of Magnetic Nanoparticle Loading into Monodisperse Silica Particles," *Langmuir*, **26** (2010) 4207–4211.
6) D. Nagao, M. Hashimoto, K. Hayasaka, M. Konno, "Synthesis of Anisotropic Polymer Particles with Soap-Free Emulsion Polymerization in the Presence of a Reactive Silane Coupling Agent," *Macromol. Rapid Commun.* **29** (2008) 1484–1488.
7) E. Mine, M. Hirose, D. Nagao, Y. Kobayashi, M. Konno, "Synthesis of Submicrometer-Sized Titanate Spherical Particles with a Sol-Gel Method and Application to Colloidal Photonic Crystals," *J. Colloid Interface Sci.*, **291** (2005) 162–168.

出会い頭事故低減化を目指したドライバの知覚行動と操作行動の分析

小　竹　元　基*

Analysis of Driving Behavior for Decreasing the Number of the Traffic Accidents while Crossing Non-signalized Intersection

Motoki SHINO

In order to clarify the mechanisms for traffic accidents, we focused on cross-road incidents and attempted to discover factors by analyzing the near-miss incident data. We found out that, when there are parked cars sticking out to the driver's lane near intersections, brake reaction time for sudden appeared cars increases by 0.15 s. We reconstructed the circumstances by using driving simulator and conducted the verification experiments.

1. は じ め に

自動車の安全技術の進歩, 救急医療技術の進歩などにより, 交通事故による死者数は減少傾向にある. 一方で交通事故の発生件数は, 平成 20 年の調査で, 年間 76 万 6147 件と未だに高い水準にある[1]. 四輪車相互事故のうち, 出会い頭事故件数は全体の 27.2%を占め, 追突事故に次ぐ事故件数となっている. そのため, 出会い頭事故を未然に防ぐ予防安全技術の開発・発展が重要である. そのためには出会い頭事故を引き起こす要因の解明と, 事故発生メカニズムを明らかにする事が必要である. 本研究では事故の前段階であるヒヤリハットという事象に着目し, 無信号交差点における出会い頭ヒヤリハットの発生メカニズムを明確にすることを試みた.

2. 研究の位置づけと方針

出会い頭事故を取り扱った研究としては, 非優先側運転者のヒューマンエラーを定性的に分類した研究[2]や, 熟練者, 非熟練者の比較をし, 問題となる運転行動を明らかにした研究[3]などがある. しかし, これらの研究は事故の要因をヒューマンエラーであるとはしているが, なぜヒューマンエラーが起こったのかといった更に踏み込んだ例はあまり無い. また, ほとんどの研究が非優先側運転者に着目したものである. これは事故の主要因が非優先側運転者の不安全行動によるという考えに基づいていると考えられるが, 出会い頭事故は非優先側車両と優先側車両が相互干渉する事故であり, 優先側運転者の行動も事故要因になると考える. そこで非優先側運転者における研究事例は存在するため, 優先側運転者の運転行動と環境要因について分析する.

方針としては, まずヒヤリハットデータ分析により, 出会い頭ヒヤリハットを引き起こす要因の抽出を行う. 次にその環境状況をドライビングシミュレータ (以下 DS) 上に再現し, 運転行動, 視行動を定量的に計測することによって要因がドライバに与える影響を検討する.

3. ヒヤリハットデータ分析

3.1. ヒヤリハットデータ

交通事故発生メカニズム解明には, 大量かつ定量的な事故データが必要である. しかし, 実際, 事故データを収集することは困難であり, 事故に至るメカニズムの解明や要因分析を行うには, 事故に至る過程のデータを収集する必要がある. そこで, 事故に至る過程のデータとして, 私の研究室も参画し収集した, 自動車技術会所有のヒヤリハットデータベースを用いて, ヒヤリハットデータの分析を行った. ヒヤリハットデータとは, 事故に至りそうになり, ドライバが急ブレーキを踏んだ事象を収集したデータである. 具体的には, 0.45 G の前後加速度が 90 msec 以上の急ブレーキを踏んだことをトリガとして, トリガ発生前 10 秒間, トリガ発生後 5 秒間のデータを市販のドライブレコーダで記録したものである. 事故よりも高確率で発生するため, 十分な量のデータの収集が可能であり, ヒヤリハットにいたる過程を計測することが可能となる. 採取したデータの事例を図 1 に示す.

2010 年 1 月 20 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東京大学大学院)

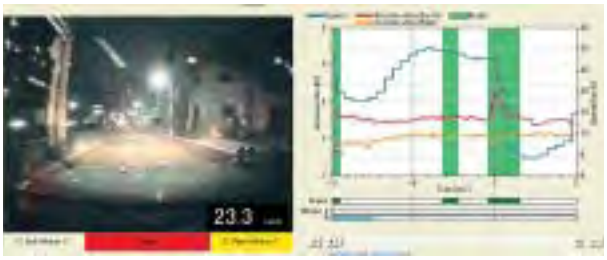


図 1. ドライブレコーダで採取したデータ例

図 1 の左側が水平画角 107 度の前方映像を示し, 右側が車速, 加速度, ブレーキ (on/off), ウィンカ (on/off) の時系列データである.

3.2. 解析対象のデータ

ヒヤリハットデータ 32354 件のうち, 四輪車相互の出会い頭事象は 1090 件である. そのうち, 事故に至る可能性の高いと判別された高, 中レベルヒヤリハットは 438 件存在する. この中から信号無視の事例や, 交差点が複雑で起きた事例など, 原因が明らかであるものを除いた 240 件のデータを解析対象とした.

3.3. 評価指標の選定

ヒヤリハット事象には, 事故に近いものからそうでないものまで様々なデータが存在する. 事故につながる不安全運転を引き起こす要因を抽出するには, 何かの指標で運転行動を評価する必要がある. 本研究では, 無信号交差点通過, 停止時に運転者が行うべき安全運転を以下のように考えた.

1. それぞれの車線での交差点に見合った速度で走行すること
2. 他車の飛び出し時に, 素早くブレーキを踏めること

そのため, 優先車線では交差点を通過する際の「速度」および他車の飛び出しに対する「ブレーキ反応時間」を評価指標とし, 非優先車線ではブレーキ開始時間とした. 出会い頭事象におけるブレーキ反応時間は, 他車の飛び出しに気づいてから, ブレーキを踏むまでに経過した時間のことである. しかし, ドライブレコーダの制約条件上, ドライバがどのタイミングで他車に気付いたのかを判断するのは難しい. そのため, 本研究ではブレーキ反応時間を「他車が前方カメラ映像に映った瞬間から, 自車ドライバがブレーキを踏むまでの時間」と定義した.

4. ヒヤリハットデータ発生要因の抽出

4.1. 交通環境の整理

出会い頭ヒヤリハットは, 特定の交通環境がドライバに何らかの影響を及ぼし, その結果起きてしまったと考え, 高レベルヒヤリハットデータ 70 件を交通環境別に分類したところ, 以下に示す交通環境が抽出された.

交通環境 1: 交差点手前に駐車車両が存在する. 41 件
交通環境 2: 交差点付近に歩行者が存在する. 33 件
交通環境 3: 前方車両が存在し, 追従している. 16 件
交通環境 4: 対向車が存在する. 16 件
交通環境 5: 交差点奥に右左折待ちの車が存在する. 16 件
交通環境 6: 隣接車が存在する. 1 件

駐車車両が交差点手前に存在する環境が半数以上を占め, 次に, 歩行者が交差点付近に存在する環境であったことがわかった. したがって, これらの交通環境はヒヤリハットを引き起こす可能性があると考え, 詳細な分析を行った.

4.2. 優先側車両における環境要因の影響

4.2.1. 駐車車両の存在による影響

3.3. 節で記したように, 優先側車両のドライバに対しては, 交差点を通過する際の速度と他車の飛び出しに対するブレーキ反応時間を評価指標とした. 交差点手前 30 m 地点から交差点に進入するまでに駐車車両が存在したか否かで分類し, ヒヤリハットの瞬間の速度の比較, およびブレーキ反応時間の比較結果を図 2 に示す.

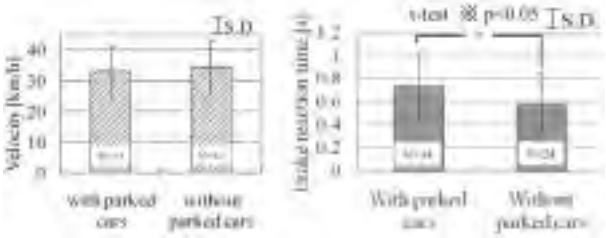


図 2. 駐車車両の有無による交差点通過時の速度 (左) とブレーキ反応時間 (右)

速度に関しては特に違いが見られず, 駐車車両は交差点に進入時の速度設定には影響を及ぼしていないことがわかる. 一方, ブレーキ反応時間に関しては, 駐車車両がない事例群と比較して, 存在する事例群は約 0.15 秒反応が遅れていることがわかった.

4.2.2. 駐車車両の位置による影響

駐車車両がドライバに何らかの影響を与えると仮定した場合, 駐車車両の自車線へのはみ出しの有無で影響が異なると考えられる. したがって, はみ出しが無い群とはみ出しがある群に分類し, 駐車車両通過時の行動, およびそれぞれのブレーキ反応時間を比較した. その結果を図 3, 図 4 に示す.

図 3 より, はみ出し無しの駐車車両を通過する際には, 一定速, 減速している場合が多いが, はみ出しありの駐車車両を通過する場合, 加速しながら通過する場合が多いことがわかった. 加速しながら通過している事例のほとんどは, 加速状態のまま交差点に進入するという危険行動を取ってしまい, 交差点において危険予測ができない状態になっていることが考えられる. また図 4 より, はみ出しありの駐車車両を通過する際のブレーキ反応時

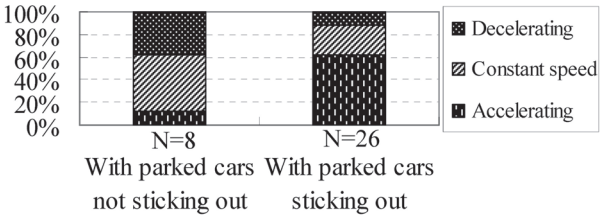


図 3. 駐車車両通過時の運転行動

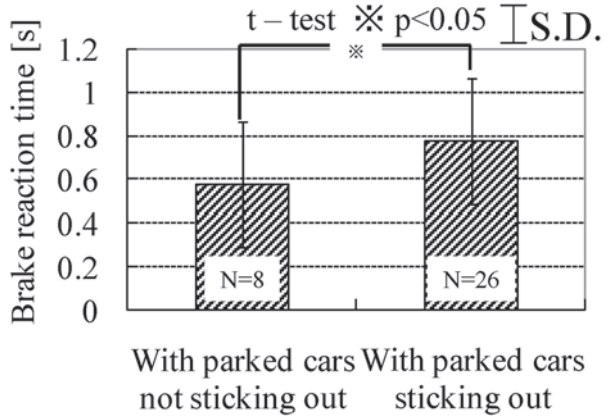


図 4. 自車線へのはみ出しの有無によるブレーキ反応時間

間が遅延していることがわかった. これは前述した, 交差点に対するドライバの危険意識が小さくなっていることに因るものと考えられる.

4.3. 非優先側車両における環境要因の影響

非優先側道路を走行しているドライバに対しては, ブレーキを開始するタイミングが重要であると考え, ブレーキ開始時の TTI (Time to Intersection) を評価指標とする. TTI とは停止線までの距離を自車速度で除した値で, 現在の速度を維持したならば, 何秒後に停止線を通過するかという値を表したものである.

4.3.1. 駐車車両の存在による影響

交差点手前 30 m 地点から交差点に進入するまでに駐車車両が存在したか否かで分類し, ブレーキを踏み始めた瞬間の TTI の比較をしたものを図 5 に示す. 非優先側道路には, 駐車車両が存在する事例が 50 件中 11 件しか存在しなかった. しかしその多くの事例において, ブレーキを踏むタイミングの遅れが見られた. 駐車車両が存在しない事例群と比べると, 0.8 秒ほどブレーキ開始時の TTI が減少しているのがわかる. これは, 非優先側の自車線幅はそれほど広くなく, 駐車車両があることにより対向車線にはみ出さざる得ない状況になり, 加速状態で駐車車両脇を通過しており, 停止するためのブレーキタイミングが遅れている.

4.3.2. 歩行者の存在による影響

交差点手前 30 m 地点から交差点に進入するまでに, 歩行者が存在したか否かで分類し, ブレーキ開始時の TTI の比較した結果を図 5 に示す. 駐車車両と同様に件数は少ないが, 0.85 sec ほどブレーキ開始時の TTI が減少している. この場合, 歩行中の歩行者に意識が偏り, 交差点の停止線に対する意識が薄れ, ブレーキタイミングが遅くなってしまったのではないかと推察できる.

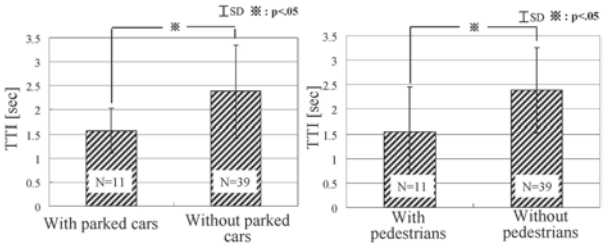


図 5. 非優先車線における駐車車両, 歩行者の存在が TTI に与える影響

4.4. ヒヤリハットデータ分析のまとめ

- 交差点手前に駐車車両が存在する環境において, 出会い頭ヒヤリハットが多発している.
- 優先側車両では, 歩行者の存在がドライバに与える影響は少ないが, 駐車車両の存在が他車の飛び出しに対するブレーキ反応時間を遅延させる要因の可能性があり, 特に, 駐車車両が自車線にはみ出ている状態が, ブレーキ反応時間遅延に影響する可能性がある.
- 非優先側車両は駐車車両, 歩行者の存在の影響により, ドライバのブレーキタイミングを遅らせる可能性がある.

5. ドライビングシミュレータを用いた運転行動分析

出会い頭ヒヤリハット事象の分析により明らかになった, 交差点手前に駐車された車両の存在が, 交差点進入に対するドライバの運転行動にどのような影響を与えるか, ドライビングシミュレータを用いて検討した.

5.1. 実 験 装 置

安全性, 実験条件の統制のし易さを考慮し, DS を用いて検証実験を行った. この DS はドライバの操作量 (アクセル, ブレーキ, ステアリング) を計測するセンサ部, センサからの情報を入力として車両挙動を計算する制御部, 道路に対する位置情報をもとにスクリーンに映像を描画する描画部から構成される. DS では自車速度, アクセル操作量, ブレーキ操作量などの操作履歴を記録し, それと同時に NAC 社のアイマークレコーダ EMR9 により視行動を記録した.

5.2. 実 験 条 件

被験者は 20 代の男子学生 5 名 (A〜E) であり, 事前にインフォームドコンセントを得ている. 図 6 に実施した DS 内の走行コースを示す. 1 辺が 1350 m の正方形

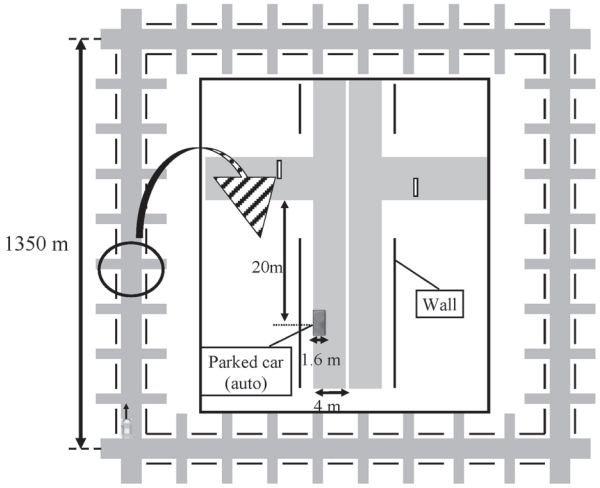


図 6. DS 内の走行コース

のコースで, 一辺には交差点が 8 カ所あり, 各交差点は 150 m 間隔で並んでいる. 道路から 2.5 m 離れた場所にブロック塀が設置しているため, 見通しがやや悪い交差点となっている. また, 実際の走行環境に近づけるため, 1 周する間に対向車とすれ違うというイベントをランダム的に 12 回存在させた.

交差点手前には駐車車両が存在する場合としない場合があり, 優先車線における交通環境を想定している. 以下に示す 5 通りの交差点をランダムに配置し, 実験を行った.

1. 交差点手前に何も障害物がない場合
2. 交差点手前 20 m 地点に, 自車線にはみ出ていない乗用車がある場合
3. 交差点手前 20 m 地点に, 自車線に 1.6 m はみ出ている乗用車がある場合
4. 交差点手前 20 m 地点に, 自車線にはみ出ていないトラックがある場合
5. 交差点手前 20 m 地点に, 自車線に 1.6 m はみ出ているトラックがある場合

5.3. 実 験 内 容

被験者には十分な練習を行ってもらった後, 普段の運転をするよう指示し, 実験コースを 2 周してもらった. この実験で観測された運転行動を通常運転と考え, 他車の飛び出しに対するブレーキ反応時間を測定するため, 交差道路上に青いマーカが出現したら, すぐにブレーキを踏むように指示し, その条件下で 4 周走行するよう指示した. 本来ならば車を飛び出させるのが望ましいが, それを行った場合, それ以降の運転が事故を起こさないような慎重な運転になってしまい, 想定した通常運転時のドライバ状態で実験が行えない可能性を考え, 存在そのものの影響が低い青いマーカで代用した. 青いマーカは, ドライバが駐車車両を通過すると同時に, 交差点の左右どちらかにランダムに現れるように設定した.

ブレーキ反応時間を「マーカが出現してからドライバがブレーキを踏むまでの時間」と定義し, 5.2. 節で示した各条件につき 8 回測定した. ただし, 通常運転から著しく逸脱した場合のブレーキ反応時間は解析対象から除外した.

5.4. 実 験 結 果

最初の 2 周分のデータより駐車車両通過時の運転行動を分析したところ, 被験者 D 以外のドライバにおいて, 駐車車両通過直前にアクセルを踏み込み, その加速状態を維持したまま交差点に進入するという行動が確認できた. 次にブレーキ反応時間比較の代表例として被験者 B の実験結果を図 7 に示す. このグラフより以下のことがわかる.

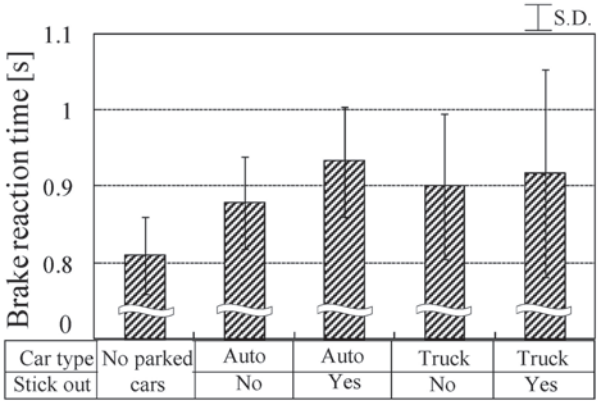


図 7. 各実験条件のブレーキ反応時間

- 駐車車両が存在しない場合, ブレーキ反応時間が最も短く, またばらつきも小さい.
- 駐車車両が自車線にはみ出ている場合, ブレーキ反応時間が遅延する傾向にある.

これらの傾向は, 被験者 C, E でも確認でき, 駐車車両がブレーキ反応時間遅延の要因であること, そして駐車車両の種類よりもはみ出しの有無の影響が大きいことがわかった.

5.5. ブレーキ反応時間遅延の要因推定

ブレーキ反応時間の遅延は, どの段階で発生しているのかを考察する. 具体的にはブレーキ反応時間を

1. マーカが出現してから認知するまでの「認知時間」
2. 認知してから脳からブレーキを踏むよう指示が出るまでの「判断時間」
3. アクセルペダルからブレーキペダルに踏みかえるためにかかる「踏み替え時間」

の 3 つの段階に分けた. 認知時間に関しては, マーカが出現してから, ドライバの注視点がマーカに動くまでの時間を計測し, 踏み替え時間に関しては DS のアクセル, ブレーキ両ペダルに取り付けられた光電性の位置センサによって計測した. しかし, これらの計測値は, 条件ごと

に有意な差は見られなかった.

したがって, 各条件により変化するブレーキ反応時間の遅延は, 脳内で処理を行う判断時間に影響する可能性を導くことができた.

6. 結論と展望

本研究では, 出会い頭事故の発生要因解明のため, 四輪車相互の出会い頭ヒヤリハット事象に注目し, ヒヤリハットデータ分析, 検証実験を行った結果, 以下の知見を得た.

- 交差点手前に駐車車両が存在する環境において出会い頭ヒヤリハットが発生しやすいことがわかった.
- 駐車車両が交差点手前に存在する場合, 駐車車両の存在がドライバの判断時間に影響を及びし, 他車の飛び出しに対する反応が遅れる可能性を見出した.

今後は被験者数を増やすとともに, 駐車車両の位置・数・種類等のパラメータを変更し, 脳計測等の生体情報と比較することにより, 交通環境がドライバの運転行動に与える影響要素を特定していく予定である.

参考文献

1) 警察庁交通局: 平成 20 年度中の交通事故の発生件数, (2009).
2) 神田直弥, 他: 出会い頭事故における非優先側運転者の交差点進入行動の検討, 日本交通科学協議会誌, **Vol. 1**, No. 1 (2001) pp. 11–22.
3) 小坂洋明, 他: 熟練ドライバの非優先側交差点通過行動, 自動車技術会春季学術講演会前刷集, No. 1–08 (2008) pp. 17–20.

エバネッセント・マルチフォトンプローブの生成および解像力解析

高　橋　哲*

Experimental Verification of Evanescent Multi-photon Probe and Resolution Improvement Characteristics

Satoru TAKAHASHI

In recent years, new optical measurement methods with high resolution and various applications are required, because measurement objects has been miniaturized in Semiconductor industry and Biotech industry. We proposed a super-resolution microscopy using standing evanescent light, which we call as the evanescent multi-photon probe. This microscopy is based on the active control of spatial distribution of standing evanescent illumination, also based on the iterative reconstruction of multiple images with respect to each spatial position of the standing evanescent illumination. In this report, we developed an experimental apparatus to generate the evanescent multi-photon probe, to control spatial distribution of the illumination, and to obtain scattered light images. In order to verify the fundamentals of the proposed super-resolution microscopy, we carried out the basic experiment for resolving a discrete sample with standard fluorescent particles.

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, 提案解像法の確立を目指すため, 実験的にエバネッセント・マルチフォトンプローブの生成を試みるとともに, 蛍光標準粒子を用いた原理検証実験を行い, 提案手法の有効性について実験的に検討を行った.

2010 年 1 月 28 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 にエバネッセント・マルチフォトンプローブを用いた超解像イメージング法の概念図を示す. 反射鏡等を用いてエバネッセント光を対向励起させ, 両者の干渉現象を利用することにより, 観察サンプル界面近傍の局在的光エネルギー染みだし領域において, 面内方向に空間的周期状光エネルギー分布をなすエバネッセント・マルチフォトンプローブを生成させる. このとき生成されるエバネッセント・マルチフォトンプローブの周期ピッチは, 全反射条件で入射している光波の入射角度に依存するが, おおよそ, 全反射媒体内部の伝搬波長の半分程度までの微小周期が可能となる. 本手法は, この微細周期状照明分布を微小シフトさせ, 変化する結像イメージを複数取得し, それらの複数結像イメージを再構成することで回折限界を超えた物体分布イメージングを行う. すなわち, 微細周期状面内変調照明が有している帯域情報を結像イメージに反映させるとともに, 観測条件の異なる複数の結像イメージから逐次的再構成を行うことでロバスト性の高い超解像観察を実現するものである.

図 2 に複数結像イメージを用いた逐次物体分布再構成フロー例を示す. 未知なサンプルに対して, 定在波照明を適用し, 照明シフトを行いながら, 結像イメージを複数取得する. 一方で, 計算機内において, 初期値として一様な物体分布 A_0 を設定し, 定在エバネッセント波照明時の結像分布を計算により求める. この計算結像分布と, 実際に観察された結像イメージを比較, エラー値を算出して, 推定物体分布 A_1 に修正を施す. これを, 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逐次的に繰り返し演算することで, 物体分布を再構成する. 以上により, 帯域拡大情報を有する複数結像イメージ群を再構成物体分布に反映させることが可能であり, またこのプロセスは, 数学モデルにあてはめた物体分布探索処理をしていることに相当するため, 原理上は, 変調照明周波数で規定される帯域拡大効果以上の超解像性の発現可能性も有したものとなる.

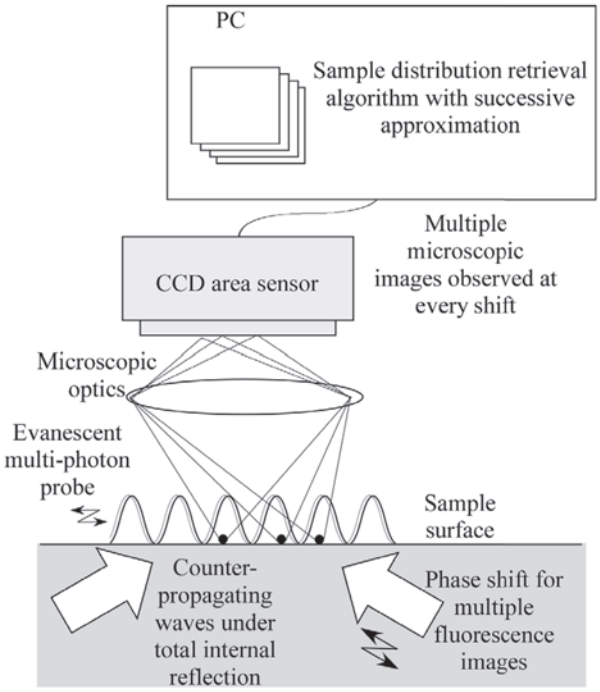


図 1. エバネッセント・マルチフォトンプローブ (定在エバネッセント波照明) を用いた超解像イメージングの概念図

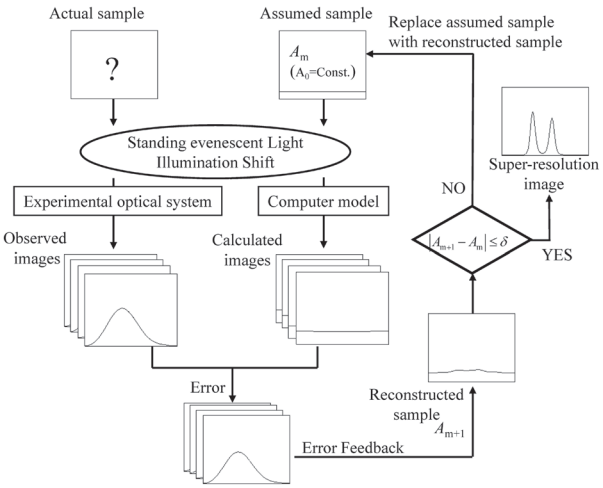


図 2. 複数結像イメージを用いた逐次物体分布再構成フロー

3. エバネッセント・マルチフォトンプローブ生成・散乱光結像装置

エバネッセント・マルチフォトンプローブ生成および散乱光結像のための基礎実験装置の模式図を図 3 に示す. まず, 光源をビームエキスパンダを用いてビーム径を拡大した後, プリズムへ内部全反射条件を満たした角度で入射することでエバネッセント光を励起する. 更に, ビームスプリッタにより分けられた 2 光束に対してミラーを用いて 2 方向からプリズムに入射させ, これにより全反射界面で対向励起させ, エバネッセント・マルチフォトンプローブに相当する定在エバネッセント照明を生成する. ここで, レーザの入射角度を制御することにより, 定在エバネッセント光ピッチ (強度分布のピーク間距離) を可変とする事ができる. 更に, 一方のミラーに設置した PZT を駆動することにより 2 光束に位相差を与え, 定在エバネッセント照明の空間位置をシフトさせることが可能となる.

次に, 定在エバネッセント照明により試料から発生する散乱光を対物レンズおよび結像レンズを用いて CCD 上に拡大・結像する. 定在エバネッセント照明の空間シフトと同期して PC で散乱光像を取得し, 複数画像を得る.

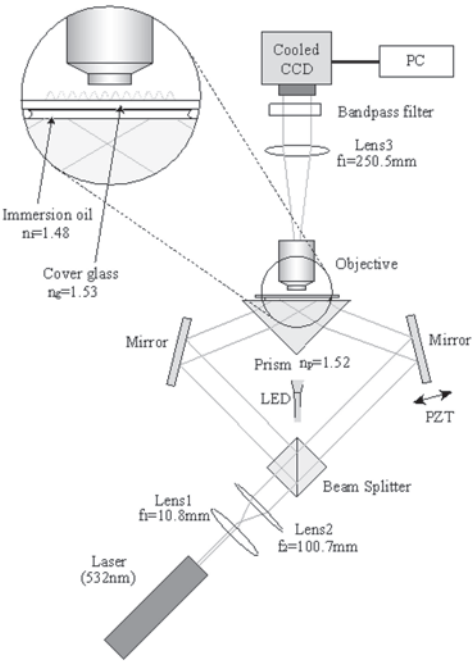


図 3. エバネッセント・マルチフォトンプローブ生成・散光顕微観察実験装置

表 1. 解像力向上検証基礎実験の実験条件

item	value
光源波長：λ	532nm
入射角：θ	55°
エバネッセント・マルチフォトンプローブ照明ピッチ：T	325nm
開口数：NA	0.35
光学系の拡大倍率：f_2/f_0	69.6倍
試料に使用した標準蛍光粒子の径：ϕ	200nm
照明シフト量	47nm
照明シフト回数	7回（1ピッチ分）
逐次再構成回数	2000回

4. 標準蛍光粒子を用いた解像原理検証実験

構築した基礎実験装置を用いて定在エバネッセント照明の空間シフトによるサンプルの散乱光像を複数取得し, それらに対して超解像アルゴリズムを適用することで解像原理を実験的に検証する. 解像原理確認を目的としているため, 本実験では試料として低スペックル検出が可能な標準蛍光粒子を用いた. 更に, 結像 NA を超えた解像が可能であることを検証するため, 一様エバネッセント照明かつ高 NA 結像系 (NA 0.90) による解像結果を基準として低 NA 結像系 (NA 0.35) に超解像処理を適用した結果を評価する. 実験条件を表 1 に示す.

図 4 に試料の一様エバネッセント照明による像を示す. 高結像 NA 像 (a) から 768 nm 離れた 2 点構造が確認できる. 低 NA 像 (b), およびその結像強度ラインプロファイル (c) をみると 2 点構造が解像出来ていないことがわかる. これは, 2 点間隔が低 NA 結像系における光学的解像限界より狭いことに起因する. この低 NA 光学系において, エバネッセント・マルチフォトンプローブ

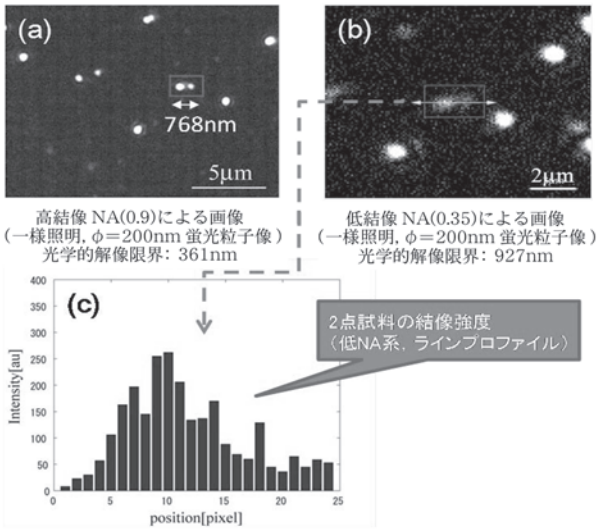


図 4. 一様エバネッセント波照明による蛍光粒子像

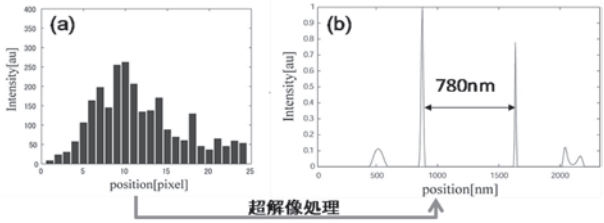


図 5. エバネッセント・マルチフォトンプローブを用いた超解像処理結果

で照明し, PZT を駆動, 照明光を 47 nm 刻みで 7 回空間シフトさせて複数画像を得た. ここで, トータルのシフト量を定在エバネッセント照明のおよそ 1 ピッチ分と設定した. これは, 照明シフトの独立性を保障することで実験ノイズの抑制を効果的に行うためである. 定在エバネッセント照明をシフトさせることで蛍光粒子の結像強度が変化し, 輝点が明暗を繰り返す結果となった. 取得した複数画像に対して超解像処理を行った. ここで,逐次再構成の回数は収束に充分な 2000 回とした. 解像結果を図 5(b) に示す. 780 nm 離れた強度ピークが 2 つ確認できた.これより, 一様照明, 低 NA(0.35) 下で判別不能であった 2 点構造が提案手法によって明確に分離されることがわかった.

5. ま　と　め

本報では, 提案解像法の確立を目指すため, 実験的にエバネッセント・マルチフォトンプローブの生成を試みるとともに, 蛍光標準粒子を用いた原理検証実験を行い, 提案手法の有効性について実験的に検討を行った. その結果, 325 nm ピッチの定在エバネッセント光をシフトすることにより得られた NA 0.35 (光学的解像限界: 927 nm) の対物レンズによる複数像 (8 枚) を用いて超解像処理することにより, およそ 780 nm 離れた ϕ=200

nm の蛍光粒子の 2 点構造が明確に分離されることを確認した. エバネッセント・マルチフォトンプローブを複数シフトさせた際の結像イメージを用いる本手法の超解像メカニズムは, 観測条件を変えながら取得した複数の物体情報から直接的に解像力向上を行うと同時に, 一般的に超解像再生問題が有するノイズ脆弱性問題を軽減し, そのロバスト性を向上させたものと解釈可能である. この両者の実現の上で, 変調照明には高い空間周波数が望まれる. その観点から, 全反射媒体の高い屈折率を利用できる定在エバネッセント波は, 理想的な変調照明の一つであるといえる. すなわち本手法は, 全反射媒体の高い屈折率値を面内分解能向上へ寄与させていることに相当し, 結果として超長作動距離観察下においても 100 nm を上回る面内分解能を発現可能なユニークな特性を有する. 今後, 多様なアプリケーションへ適応が可能な広い汎用性を有する超解像顕微法としての確立が期待される.

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) (1988) 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 1987 Collection mode near-field scanning optical microscopy Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 2088.

歩容特徴と局所的な見えを用いた特徴点軌跡クラスタリングによる混雑環境下人物追跡

佐藤洋一* 杉村大輔** 木谷クリス真実***
岡部孝弘** 杉本晃宏****

Tracking People in Crowds based on Clustering Feature Trajectories Using Gait Features and Local Appearances

Yoichi SATO*, Daisuke SUGIMURA**, Kris M. KITANI***,
Takahiro OKABE** and Akihiro SUGIMOTO****

We propose a method for tracking individuals in crowds. Our method is based on a trajectory-based clustering approach that groups trajectories of image features that belong to the same person. The key novelty of our method is to make use of a person's individuality, that is, the gait features and the temporal consistency of local appearance to track unique individuals in a crowd. Gait features in the frequency domain have been shown to be an effective biometric cue in discriminating between individuals. In addition, we incorporate the temporal consistency of local patch appearance to differentiate trajectories of multiple people moving in close proximity. Our experiments show that the use of gait features and the temporal consistency of local appearance contribute to significant performance improvement in tracking people in crowded scenes.

1. はじめに

近年, 朝夕のラッシュ時の駅構内やイベント会場などの混雑環境下における人物追跡への関心が高まっている. 事故や事件の未然防止といったセキュリティ分野をはじめ, 視野内の人数の自動計測, 混雑解消のための情報源としての利用など, 様々な分野への応用が期待される.

しかしながら, 実際の混雑環境において頑健な追跡を実現するためには, 頻繁に発生する遮蔽, 非常に近接している複数の人物個々の識別といった様々な問題に対処する必要がある. そのため, 背景差分に基づく人物の形状モデルを利用した検出手法や見えを手掛かりにした時系列フィルタリング手法は, 混雑環境における追跡に不向きであると考えられる.

一方, このような形状や見えを用いた追跡手法とは異なり, 画像中の特徴点の動きを利用した手法が提案されている[1)~3)]. これらの手法は, 同じ人物に属している特徴点は類似した動きをするという仮定に基づき, 特徴点軌跡群を動きの類似性と位置関係に基づきクラスタリングすることにより人物追跡を実現する. これらの手法は, 対象の一部が観測されていれば追跡可能であるため, 一般に部分遮蔽に頑健であるといえる.

しかしながら, 混雑した状況下では, 群集全体により形成される大きな動きの流れにより人物個々の動きは制限されやすい. これにともない, 隣接する人物と動きが類似する傾向にあるため, 軌跡の動きの類似性と位置関係に基づいた手法では個々の人物を区別することは難しい.

このような問題に対処するために, 本稿では, (1) 周波数領域における歩容特徴, (2) 局所領域における見えの時間変動という二つの異なる種類の指標を導入する. これらを特徴点軌跡のクラスタリング手法の考え方を用いて追跡の枠組みへ組み入れることにより, 混雑シーンにおける頑健な人物追跡を実現することが可能となる.

周波数領域における歩容特徴の利用は, 群集における個々の人物の識別に非常に有効であると考えられる. 互いに近接した複数の人物が同じ方向に同じ速度で歩いている場合においても, 各人物の歩幅や歩行周期は異なるため, その周波数特徴には各人物固有の性質が現われる. このような個人特性はその人物に属する特徴点の動きに

2010年1月25日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東京大学生産技術研究所)
** 東京大学生産技術研究所
*** 電気通信大学
**** 国立情報学研究所

も現われると考えられることから, 本手法では特徴点軌跡の動きの周波数特性を個々の人物の識別に利用する. 歩容特徴は個人認証のための重要な手掛かりとしてバイオメトリクスの分野で広く利用されており[4], これは群集中の人物追跡においても歩容特徴は有用な指標になることを示唆している.

局所領域における見えの時間的な変化を利用することは, 動きの周波数特徴さえも類似する場合において効果的に働くことが期待される. 本手法では, 三つの特徴点の軌跡によって張られる三角パッチを考え, その見えの時間変動に着目する. 同じ人物に属する特徴点軌跡により張られる三角パッチ内の見えは時間的にほぼ変化しないことが期待されるが, その一方で他の人物との間に張られる三角パッチは背景や他の人物を含むためその時間変動は大きくなると考えられる. また局所領域のみに注目しているため, 追跡対象全体の見えを必要としない. そのため部分的な遮蔽について頑健である. このように, 動きと見えの異なる種類の指標を利用することにより, 混雑環境においても頑健な人物追跡を実現することが可能になる.

2. 特徴点軌跡のクラスタリングに基づく人物追跡

図に本手法の概要を示す. 本手法は, 映像から得られる特徴点の動きの軌跡群を用いてグラフを形成し, それをクラスタリングすることにより人物追跡を実現する. このグラフにおいて各ノードは特徴点軌跡を表し, 各ノード間に張られるエッジは特徴点軌跡間の相違度を表す.

最初に, KLT 特徴点追跡法を用いて画像中の各特徴点の動きの軌跡を獲得する. 時間を追うごとに遮蔽により特徴点軌跡の数が減少することが懸念されるため, 本手法では[3] において行われていたように毎フレーム新たな特徴点検出を行い, 特徴点軌跡の数の減少を防ぐ. 信頼度が高い特徴点軌跡を獲得するために, 得られた特徴点軌跡群のうち, (1) ほとんど動かないもの, (2) 連続的に変化していない (次フレームにおける特徴点位置が誤って遠い位置に推定される) もの, そして (3) 軌跡の生存時間が短いものを除去する. 以上の処理により得られた特徴点軌跡群を用いて, ドロネー三角形分割により初期グラフを構築する (図 1-(a)).

二つのノード (特徴点軌跡) を繋げるエッジは軌跡間の相違度を表す重みを持つ. 相違度は, 先行研究[1)~3)] において利用されていた空間関係, 動きの一貫性に基づく尺度に加え, (1) 歩容特徴, (2) 局所領域の見えの時間変化の二つの新たな指標をを用いることで計算される. それぞれの指標に基づき計算された重み (相違度) をもとに, 最終的な二つの軌跡 p, q の間の相違度 $e^{p,q}$ は以下のように計算される.

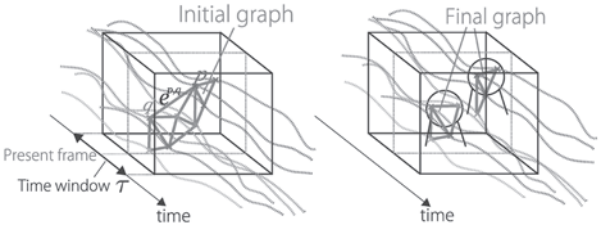


図 1. 提案手法概要. (左) 特徴点軌跡群のグラフの構築, (右) 特徴点軌跡群のクラスタリング結果

$$e^{p,q} = e^{p,q}_{freq} \cdot e^{p,q}_{app} \cdot e^{p,q}_{proz} \cdot e^{p,q}_{coh}, \qquad (1)$$

ここで (1) 式の右辺はそれぞれ, 歩容特徴に基づく重み $e^{p,q}_{freq}$, 局所領域の見えの変化に基づく重み $e^{p,q}_{app}$, 空間関係に基づく重み $e^{p,q}_{prox}$, そして動きの一貫性に基づく重み $e^{p,q}_{coh}$ を意味する. これらの指標の詳細は次節で詳しく述べる. もしひとつの指標に基づく重みが 0 になった場合, 他の指標に基づく重みの大きさに拘らず最終的な相違度は常に 0 になってしまう問題が考えられる. このような状況を避けるために, 本手法ではいずれかの重みが 0 になった場合事前に定めた定数 $e_{\min} > 0$ で置き換える.

以上のような指標をもとに, 構築された初期グラフはいくつかの部分グラフへクラスタリングされる (図 1-(b)). 得られたそれぞれの部分グラフは追跡対象それぞれを意味する. クラスタリング処理は, 本稿では単純にエッジの重み (相違度) がある閾値 th_p より大きいものを枝打ちをすることで実現する. また本手法ではある有限の時間幅を持つ時間窓 τ を考え, この窓内における特徴点軌跡群のみを考慮する. 時間窓はτ/4 ずつシフトされる, すなわちτ/4 時間毎にクラスタリング処理 (相違度に基づくエッジの枝打ち処理) が行われる.

3. 軌跡間の相違度の計算

二つの特徴点軌跡 (ノード) 間のエッジの重みは, 歩容特徴, 局所的な見えの変化, そして先行研究でも利用されている動きの一貫性, 空間関係の 4 つの指標に基づき計算される. これにより, これらの特徴点軌跡が同じ人物に属しているかどうか判断する. 本節ではそれぞれの指標について詳しく説明する.

3.1. 周波数領域における歩容特徴

周波数領域における歩容特徴は人物個々が持つ固有の特性であり, 混雑環境下において各人物を識別するための非常に有効な指標である. 本手法では, 人物が歩くときに観測される歩容特徴は人間の身体的な構造から垂直方向の周期的な動きに現われると仮定する. この仮定に基づき, まず特徴点軌跡の動きの垂直方向成分について直線当てはめを行うことにより, 垂直方向の周期的な動き $y_p(t)$ を抽出する. 得られた周期的な動き $y_p(y)$ について高速フーリエ変換を施すことにより, 歩容特徴にあ

たる振幅スペクトル, 位相を獲得する.

歩容特徴に基づく二つの特徴点軌跡の相違度 $e^{p,q}_{freq}$ は, 振幅スペクトルと振幅成分が最も含まれている周波数における位相成分の二つの尺度を用いることにより計算される. 振幅スペクトル間の相違度は, それぞれの軌跡の振幅スペクトル間のユークリッド距離を計算することにより求められる. この評価尺度は歩容認証に関する研究分野において一般に使われている[4]. また位相に関する相違度については単純に差の絶対値を利用する. これより, 歩容特徴に基づく軌跡間の相違度 $e^{p,q}_{freq}$ は次のように計算される.

$$e^{p,q}_{freq} = \sqrt{\sum_{k=0}^{r/2} [a^p_k - a^q_k]^2 |\phi^p - \phi^q|}, \qquad (2)$$

ここで a^p_k と ϕ^p は p 番目の特徴点軌跡の k 番目の周波数帯の振幅成分, 振幅成分が最も含まれる周波数帯における位相成分をそれぞれ意味する. また周期的な動き $y_p(t)$ は実数値信号なので, 半分の周波数帯のみ考慮すればよい.

3.2. 局所領域における見えの時間変動

歩容特徴は混雑状況において個々の人物を特徴づける有効な指標であるが, 混雑環境下ではまわりの人物の歩容特徴も類似したものになる傾向にある. このような問題へ対処するためには, 特徴点軌跡の動きに基づいたものとは異なる種類の指標が必要となる. そこで本手法では, 局所領域における見えの時間的な変動を手掛かりとして利用する.

本手法では, 初期グラフにおいて連結された 3 つの特徴点軌跡によって張られる三角パッチを考え, そのパッチ内の見えの時間変動を利用する. 同じ人物に属する特徴点軌跡により張られる三角パッチ内の見えは時間的にほぼ変化しないことが期待されるが, それに比べて他の人物との間に張られる三角パッチは, 背景や他の人物を含むためその時間変動は大きくなると考えられる. これにより動きが類似する傾向にある混雑環境においても個々の人物を識別することが可能となる.

見えに関する尺度は, 色ヒストグラムをはじめ, テクスチャや勾配ヒストグラムなど様々なものが考えられるが, 本稿では簡単のため HS 色ヒストグラムの時間変動を考える. 具体的には, 時間窓 τ 内の各時刻の色ヒストグラム $\mathbf{h}(t)$ と, その平均色ヒストグラム $\bar{\mathbf{h}}$ の Bhattacharyya 距離の RMS を計算し, これを見えに基づく相違度 $e^{p,q}_{app}$ とする, すなわち,

$$e^{p,q}_{app} = \sqrt{\frac{1}{\tau}\sum_{t=t_s}^{t_s+\tau-1} d^2_{hist}(\mathbf{h}(t), \bar{\mathbf{h}})}. \qquad (3)$$

ここで t_s は時間窓の最初のフレームを意味し, $d_{hist}(,)$ は Bhattacharyya 距離を意味する. 得られた相違度 $e^{p,q}_{app}$ は, 三角パッチを構成するすべてのエッジに割り当てられる. またエッジは隣り合う二つの三角パッチにより共有される可能性があるが, この場合は二つの三角パッチのうち相違度が大きい方を割り当てるものとする.

3.3. 空間関係と動きの一貫性

先行研究[1)~3)] において利用されているように, 本手法でも同様に特徴点軌跡間の空間関係, 動きの一貫性に基づいた相違度を評価する. もし二つの特徴点軌跡が同じ人物に属しているならば, それらは空間的に近い距離にあり (空間関係), 時間窓内において同じ距離関係を保ちやすい (動きの一貫性) と考えられる. そこで, 空間関係に基づく相違度 $e^{p,q}_{prox}$ として本手法では時間窓内における二つの軌跡間で最大となる距離を利用する. また時間窓内における二つの軌跡間の距離関係の標準偏差を, 動きの一貫性に基づく相違度 $e^{p,q}_{coh}$ として利用する.

4. 実 験・考 察

本手法の有用性を確認するために実際の群集の映像を用いて実験を行った. 実験に用いた環境は, OS: Windows XP, CPU: Intel Core2 Quad2.66GHz, RAM: 3.00GB である. 効果の比較をするために, 歩容特徴と局所的見えの変化に基づく指標を除いたものを基準のシステムとして用いた. これはすなわちエッジ間相違度を空間関係と動きの一貫性のみ ($e^{p,q} = e^{p,q}_{prox} \cdot e^{p,q}_{coh}$) で計算することを意味する.

本実験では, それぞれ異なる場所から撮影した 3 つのシーケンス (A), (B), (C) と, UCSD のデータセット[3)] を利用した. 表 1 に用いた映像の詳細を示す. また本実験で利用したパラメータを表 2 に示す. エッジの枝打ちのための閾値 th_p は予め獲得したエッジの重み $e^{p,q}$ の集合のメディアン値とした. また時間窓 τ は, 一般的な人物の歩行周期 (およそ 1 秒) を確保するように, データのフ

表 1. 実験で利用した映像のパラメータ

	解像度	fps	総フレーム数
(A)	1280x720	60	700
(B)	1280x720	60	730
(C)	800x600	30	300
UCSD data 3)	720x480	30	1000

表 2. 実環境下実験に利用したパラメータ

		提案手法		基準システム	
	τ	$e_{\min}$	th_p	$e_{\min}$	th_p
(A)	64	0.1	0.269	0.1	64.759
(B)	64	0.1	1.375	0.1	560.002
(C)	40	0.1	0.675	0.1	66.611
UCSD data 3)	40	0.1	1.102	0.1	207.700

図 2. シーケンス (A) における追跡の様子: 左図: 提案手法, 右図: 基準システム

図 3. UDSD のデータ[3]における追跡の様子: 左図: 提案手法, 右図: 基準システム

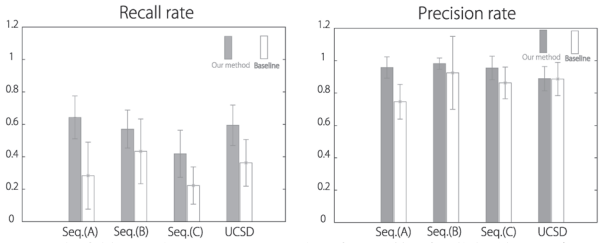


図 4. 追跡結果: 左のグラフは再現率 (平均, 標準偏差) を表し, 右のグラフは適合率を表す.

レームレートに応じて決定した.

図 2, 3 にシーケンス (A) と UCSD シークエンスにおける比較結果を示す. いずれのシーンにおいても, 基準としたシステムに対して提案手法の方がより多くの人物を正しく追跡できていることが確認できる.

追跡性能を定量的に評価するために, 本稿では再現率と適合率を用いて評価した. また本実験では false positive を, (1) 1 人の人物に複数のクラスタが生成される場合, (2) 複数の人物が 1 人の人物として追跡される場合, の二種類とした. 図 4 に各シーケンスにおける追跡結果を示す. いずれのシーケンスにおいても提案手法の方が追跡性能が向上していることがわかる. 主に再現率についてその差が顕著であり, 基準としたシステムと本手法にはおよそ 2 倍の性能差が見られる. このことから, 歩容特徴と局所領域における見えの時間変動に基づいた指標が追跡性能に大きく寄与しているといえる.

5. お わ り に

本稿では, 人物の歩容特徴と局所領域における見えの時間変動の一貫性を利用した混雑環境下における人物追跡手法を提案した. 特徴点軌跡のクラスタリングに基づく考え方を用いて, これらの指標を追跡の枠組みへ組み入れることにより, 頑健な人物追跡が可能となる. 人工データ, 実際の群集の映像を用いた実験を通じて, 歩容特徴は混雑環境において個々の人物の識別に有効であることを確認した. さらに局所領域の見えの時間変動を計測することにより, 動きが類似する傾向にある混雑状況において有効な指標となることを確認した.

実際の群衆の映像を用いた実験において観測された追跡失敗について詳しく考察することにより, 現段階における本手法の問題点についてまとめた. 今後は, 前述したような人物の各部 (腕や脚など) の動きの特徴のばらつきに起因する追跡失敗について対処する予定である. また, 現行のシステムでは同じ人物であるにも拘らず遮蔽前と後で異なる人物とみなして追跡してしまっている. このような人物の対応付けについても今後検討する予定である.

文　　献

1) G. Brostow and R. Cipolla: “Unsupervised bayesian detection of independent motion in crowds”, Proc. of IEEE CS Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, **Vol. 1** (2006) pp. 594–601.
2) Y. Li and H. Ai: “Fast detection of independent motion in crowds guided by supervised learning”, Proc. of IEEE International Conference on Image Processing, **Vol. 3** (2007) pp. 341–344.
3) V. Rabaud and S. Belongie: “Counting crowded moving objects”, Proc. of IEEE CS Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, **Vol. 1** (2006) pp. 705–711.
4) Y. Makihara, R. Sagawa, Y. Mukaigawa, T. Echigo and Y. Yagi: “Gait recognition using a view transformation model in the frequency domain”, Proc. of European Coference on Computer Vision, **Vol. 3** (2006) pp. 151–163.

MRI 環境下における拡張現実感ディスプレイに関する研究

正宗 賢* 白井 悠** 佐藤生馬**
山下紘正** 土肥健純**

Augmented Reality Display System for MRI Environment

Ken MASAMUNE*, Haruka SHIRAI**, Ikuma SATO**
Hiromasa YAMASHITA**, and Takeyoshi DOHI**

In this decade, MRI is utilized actively for surgical treatment, however, in the MRI environment, the surgeon imagines the position of target region by observing pre-acquired images and patient body during the operation, therefore the accurate positioning of the surgical tools such as a needle is not achieved even though using the navigation system. Thus information from the MRI image is not fully utilized. In order to solve this problem, we developed a prototype of a new LASER scanning device which indicates the spatial LASER line inside the MRI gantry. Accuracy and MRI compatibility experiments were performed.

1. はじめに

近年，より低侵襲の検査および治療が望まれ，高度技術の導入による患者の QOL の向上が図られている．特に体内の画像情報を基にした精密検査・ピンポイント治療の技術は画像取得装置の発達とともに著しく発展し，代表例として，核磁気共鳴画像診断法 (MRI)，X 線 CT，超音波画像診断法などが重要な役割を果たしている．その中でも MRI は被曝が無く，軟組織のコントラストも良いという特長があり，非侵襲の診断装置として活躍しているが，さらに現在では，手術室にオープン MRI を導入し，画像を撮像しながら治療を行うシステムが盛んに研究開発されている[1)~7)]．

手術を遂行しやすくする治療支援環境の構築として，我々はハーフミラーによる断層像を重畳表示するシステムの開発を行ってきた[1)]．システムは，非磁性ディスプレイ，ハーフミラー及び三次元位置姿勢測定装置から構成される．非磁性ディスプレイは，縮小された液晶プロジェクタ画像をイメージガイドファイバによって室外から MRI ガントリ内部まで画像転送させたものであり，金属を用いない完全な非磁性ディスプレイである．これにより磁場環境内にて高精細な映像が表示可能である．ディスプレイと MRI 装置の位置関係を三次元位置計測装置によってレジストレーションし，ハーフミラーを用いることで，MRI 撮像断面と MRI の画像を正しく重ね合わせる．これにより，あたかも体内を透視した映像でのアプローチが可能となる (Fig. 1 左)．本手法は幾何学的に正しい重ね合わせではある一方で，三次元的な位置把握には個人差や慣れの問題が生じている．特に，重畳情報を用いて徒手で患部にアプローチを行うと，重畳画像のみでは奥行き情報の把握が困難という問題があった．

また一方で，直観的な徒手による穿刺手術支援のためのレーザガイダンスが研究されており[2)]，我々はこれまでに手術室・検査室内でのオーバーレイとレーザガイダンスを組み合わせた装置を開発した[3)]．しかしながらこのシステムでは術前画像を用いる必要があるため，術中情報の欠如により，針の変形や対象の変形などによる精確な位置合わせが困難であり，また術中に経過を確認できないといった問題が生じた．また，狭所である故に術者へのより効果的な視覚提示無くしては効果的な診断治療が実施できないことも指摘されていた．

そこで本研究では，視覚支援のための断層画像重畳システムを用いた作業を支援し，より直感的に患部へアプローチするための三次元位置把握を円滑にする位置提示デバイスとして，MRI 対応レーザスキャニング装置の開発および評価実験を行ったので報告する．

2010 年 2 月 15 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(東京大学大学院情報理工学系研究科)
** 東京大学大学院情報理工学系研究科

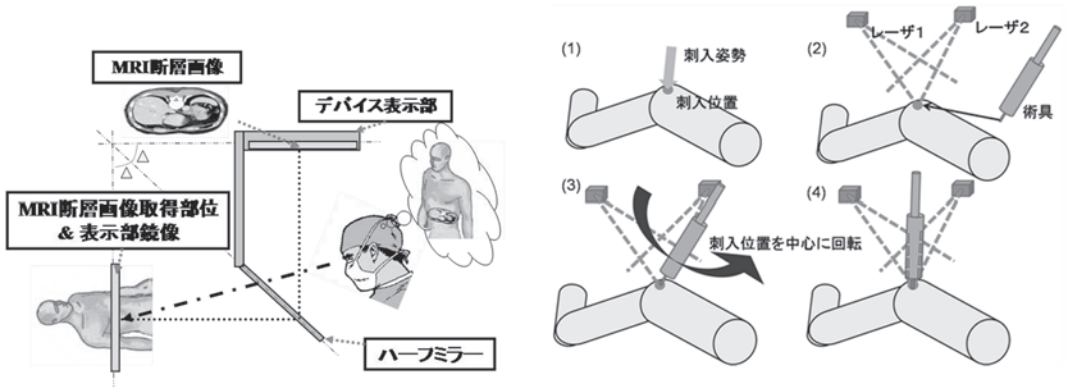


Fig. 1. MRI Image overlay (左) とレーザガイダンスによる穿刺 (右) の原理

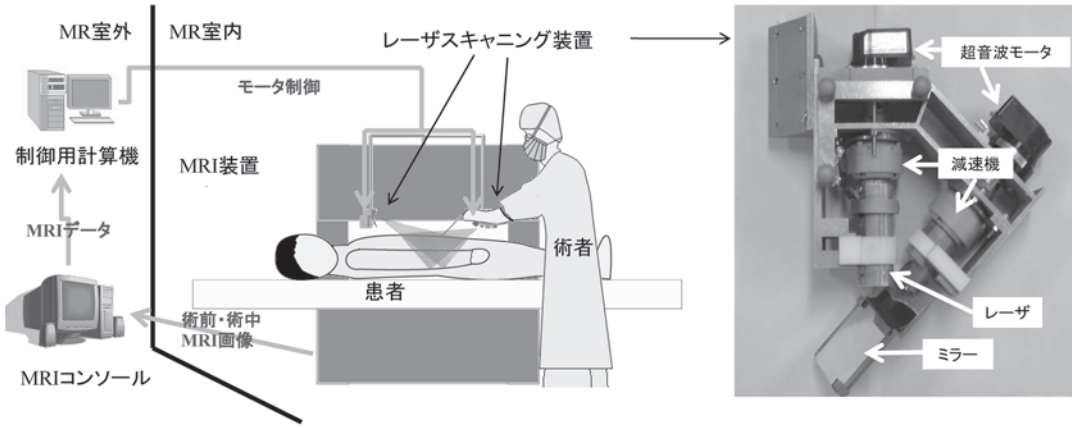


Fig. 2. システム概観 (左) と開発したレーザスキャニング装置 (右)

2. 方　　法

2.1. MRI 下画像重畳システムを補助するレーザスキャニング装置

レーザガイダンスによる具体的な穿刺手術手法を述べる. ラインレーザとミラーとそれぞれの角度を制御するための 2 個のモータで構成されるユニットをペアで用いる. 2 方向のラインレーザが作る平面の交線を患部表面および手持ちのツール上に投影させることで, 術者に対して直感的に空間位置・姿勢を示すことが出来る. レーザガイダンスによる穿刺の流れを Fig. 1 右に示す. 術者の具体的な作業としては, (1) 予め MRI 画像による術前の計画から提示すべき刺入点及び刺入方向を定める, もしくは, 術中に撮像された画像上でそれらを指定する. (2) 交線と患者体表面との交点に穿刺針先端を位置合わせする. (3) 針先端を中心にピボット運動させ, 2 本のラインレーザが穿刺針に重なり合う穿刺針の角度を探る. (4) 完全に重なりあったことを確認したら, そのままの角度で刺入する. 以上により, 刺入経路や患者体表面上の交点を示すことができ, 医師にとって直観的なナビゲーションを行なうことができる.

2.2. レーザスキャニング装置の設計と座標系統合

使用環境である MRI ガントリ内においてレーザの照射域を最適にするスキャニング装置の設置位置, 構成部品の検討を行った. MRI 装置として, 日立メディコ社製 0.2 T オープンタイプ MRI (AIRIS Mate) を用いた. Fig. 2 左に示すように, MRI ガントリ上部から 2 個のレーザスキャニング装置を吊り下げる方式とした. レーザスキャニング装置の駆動モータには, 非磁性超音波モータ (USR 30-E3N, 新生工業社製) を使用した. モータにはエンコーダが取り付けられており, 最小ステップ角は 0.09° である. レーザの照射位置精度として仮に 1 m 前方の照射を 1 mm 未満の分解能で行う仕様とするため, 非磁性減速機 (ウェーブドライブ, スターライト工業社製) により 1/49 の減速を行い, モータの回転角度分解能を確保した. また, 照射範囲が大きく取ることができるラインレーザ (VLM™ ラインジェネレータモジュール 670 NM X 60°, Edmund Optics 社製) を使用した. ケーブル類は全てシールドし, 電源装置と制御用計算機類は MRI 室外に設置した. 他の全ての構成部品にも非磁性材料を用いた. Fig. 2 左にシステム外観を示す. また, 試作したレーザスキャニング装置の一つを Fig. 2 右に示す.

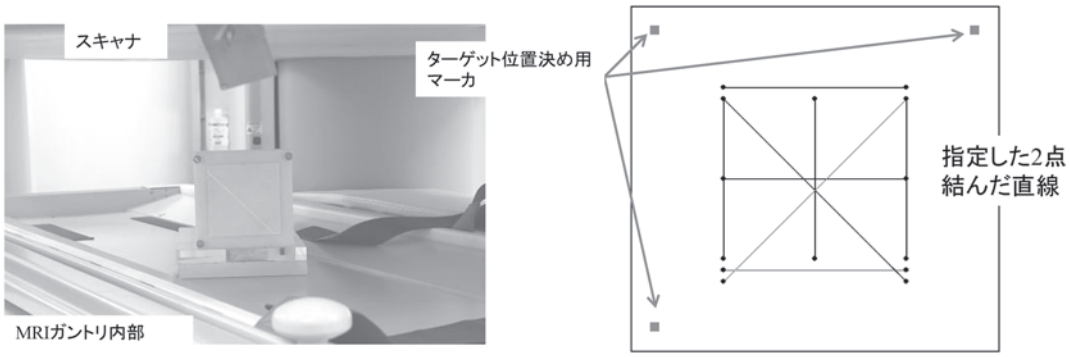


Fig. 3. レーザの位置決め精度評価用ターゲットの概観 (左) と測定した直線群 (右)

本システムを MRI 装置, MRI 画像と連動させるためには, MRI 装置とスキャニング装置の持つ座標系を統合する必要がある. ここでは三次元位置計測装置 (Polaris, NDI 社製) を用い, MRI ガントリに取り付けたマーカとレーザガイダンスに取り付けたマーカの座標を計測した. Polaris 座標系から見た MRI 装置 の座標変換行列を ${}^{Polaris}_{MRI}T$, レーザスキャニング装置の座標変換行列を ${}^{Polaris}_{LASER}T$ と定義すると, レーザ座標系から見た MRI 装置座標系は次式で表現することができる.

$$ {}^{LASER}_{MRI}T = {}^{Polaris}_{LASER}T^{-1} \cdot {}^{Polaris}_{MRI}T $$

MRI 画像は, 内部情報だけでなく MRI 装置座標系の位置情報も同時に取得できるので, 設置時にレジストレーションを行えば, レーザスキャニング装置座標系から見た MRI 画像の座標系を自動で取得することができる.

2. 3. レーザスキャニング装置の精度評価および照射精度評価

本デバイスは刺入位置とターゲット位置を示すことを目的とするため, 双方のレーザスキャニング装置のレーザの交線の位置と目標値とのずれを評価する必要があるが, ここでは, ナビゲーション精度が臨床で実用可能かどうか検証するため MRI ガントリ内での照射精度評価実験を行った. 片側の装置を制御して指定した 2 点を照射し, 実際に照射された位置との距離を計測した. ターゲットは Fig. 3 に示すように, 平面上の 3 点に Polaris 用のマーカを取り付けたもので, その格子上の点をカメラにて撮像し画像処理による位置計測が出来るようにセットした. ターゲット格子上で指定した 2 点を刺入点および目標点として駆動させ, 目標点と実際に照射された直線との距離の絶対値を計測した. Fig. 3 に MRI ガントリ内に設置されたターゲットと測定対象とした 8 通りの直線を示す.

2. 4. MR 対応性評価

試作したレーザスキャニングモジュールの MRI 内での動作確認及び S/N 評価・歪みに関する MR 対応性の評価を行なった. 本実験では MR 対応性の評価として良く用いられている, 画像の S/N 比, 差分の絶対値の画像から画像の歪みの有無, ジッパーノイズ等のアーチファクトの有無による MR 対応性を評価した.

MRI 画像撮像は, (1) コントロール: 撮像ファントムのみ設置, (2) レーザガイダンスデバイスを設置, (3) 設置したデバイスを稼働させる, という 3 状態において, それぞれ円筒ファントムの MRI 画像の撮像をスピンエコー法 (Spin Echo; SE) とグラディエントエコー法 (Gradient Echo; GE) の 2 種類で行ない, S/N 比を算出した. 撮像コイルにはヘッドコイルを使用し, 撮像対象として標準円筒型ファントムを用いた (N＝5). SE 法の画像については, 差分を取り画像の歪みも検証した.

SE 法の撮像条件は撮像断面: TRS, FOV: 256 [mm], TR/TE: 500/40 [ms], フリップ角 (FA): 90 [degree], スライス厚さ: 10 [mm], Freq/Phase: 256/256, 撮像積算回数 (NSA): 1, バンド幅 (BW): 7.2 [kHz] とした. また, GE 法の撮像条件は撮像断面: TRS, FOV: 256 [mm], TR/TE: 300/23 [ms], フリップ角 (FA): 90 [degree], スライス厚さ: 10 [mm], Freq/Phase: 256/256, 撮像積算回数 (NSA): 1, バンド幅 (BW): 11.3 [kHz] とした.

以上の実験を行った評価実験セットアップの概観を Fig. 4 に示す.

3. 結　　果

3. 1. レーザスキャニングの精度結果

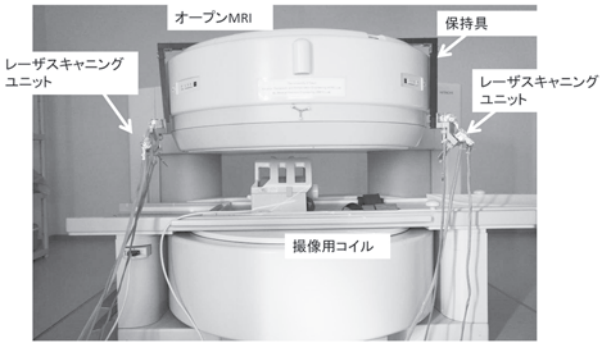


Fig. 4. 評価実験セットアップ

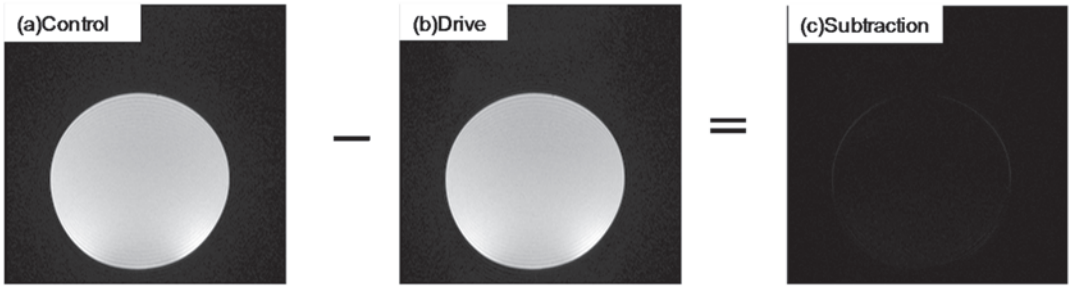


Fig. 5. MRI 画像の歪曲測定結果

片側のユニットを制御して指定した 2 点を照射し, 実際に照射された位置との距離を計測した結果, 各指定した点におけるターゲットと点との位置誤差の平均値は, 0.95±0.87 mm となった. 試行回数は 3 回で, 測定点は 16 点である. また, 一部の直線上で最大で 3.3 mm のずれが確認された.

3.2. MR 対応性の評価結果

Fig. 5 に 0.2 T MRI を用いた撮像実験結果の一例を示す. Fig. 5(a) は円筒型ファントムのみを設置した状態で撮像した画像, Fig. 5(b) は設置したデバイスを稼働させた状態で撮像した画像, Fig. 5(c) は, (a) と (b) の差分の絶対値の画像である. 稼働させた状態で MRI 画像に歪みは確認されなかった.

また, Table 1 に撮像した画像の S/N 比を示す. デバイスを設置した状態ではファントムのみの場合に比べ, S/N 比は SE 法で 3.3%の上昇が見られた. 設置したデバイスを稼働させた状態ではファントムのみの場合に比べ, S/N 比は SE 法で 1.4%の低下が見られた.

Table 1. S/N 比の評価の結果

	Spin Echo		Gradient Echo	
	S/N比	S/N change rate	S/N比	S/N change rate
Control	120.0±3.2		127.1±2.8	
Device Set	123.9±1.4	+3.3%	130.5±2.7	+2.7%
Device Drive	118.3±1.9	−1.4%	129.8±3.7	+2.1%

4. 考　　察

今回提案したレーザスキャニング装置は, MRI に保持具を介して直接取り付けることにより精度が維持され, また MRI の座標系と統合することでレジストレーション作業が設置時の一回のみで済むように設計されている. そのため, 一度キャリブレーションを行えば, 以後は装置を移動させない限りは簡便に使用できる. また, レーザスキャニング装置の駆動源として今回は市販の超音波モータを用いたが, 今後はスキャニング装置の小型化を目指し, 定在波型の超音波アクチュエータ等の検討を行う.

照射位置決め精度の評価実験結果より, 位置決め誤差は 1 mm を下回る結果になったが, 標準偏差が大きく, また, 照射方向によっては誤差 3 mm 程度の箇所があった. 理由として, 装置取付の繰り返し誤差, 機構の製作時における歪みのほか, 三次元位置計測装置による座標変換の誤差等も含まれていると考えられ, 今後改良を行う. なお, 三次元位置計測装置の有する RMS 誤差は 0.35 mm である. また, 今回行なった実験では測定系の設置エリアの制限により, ナビゲーションの対象領域の一部の範囲でのみ実験を行なった. そのため広範囲で使用するには, 全体領域での精度評価・検証を行う必要がある.

MR 対応性の評価実験では, 最大でも S/N 比の低下が 1.4%であり, 歪みも確認されなかったため MR 対応性は十分であることが確認できた. しかしながら, 機器の持ち込みによる S/N 比の低下が機器を駆動させたときの誤差と比較して大きくなっている. 導電性材料を多く持ち込むことにより, MRI の傾斜磁場による電磁誘導が発生して S/N 比が低下した可能性がある. フレームにアルミニウムが多く使われているので, 樹脂素材でも精度良く加工できる部分を樹脂素材にし, また装置自体のサイズを小さくすることで, さらに改善出来ると考えられる.

5. 結　　言

本報告では, MRI 環境下で撮像した画像を観察しながらの治療を支援するレーザガイダンスデバイスの開発を行った. MR 対応性の評価実験では, 最大でも 1.4%の S/N 比低下であり, 歪みも確認されないため, 十分な MR 対応性を確認できた. デバイスの照射位置決め精度実験では, 片側ユニットの精度として 0.95±0.87 mm の精度で 2 点をレーザで指し示すことができたが, 機構的な系統誤差が一部で見られ, 改良および小型化による改良が求められた. 今後は, 新たなアクチュエータによるスキャニングデバイスを開発し, また, 重ね合わせ画像と実像との境界線や, ターゲットとなる部位を示すポインティングシステムの開発評価を行う.

参 考 文 献

1) Ken Masamune, et al.: Non-metal Slice Image Overlay Display System Used Inside the Open Type MRI, MIAR 2008, LNCS 5128, (2008) pp. 385-392, Tokyo, Japan.
2) 桃井康行, 笹間俊彦, 菅野伸彦, 中島義和, 佐藤嘉伸, 佐久間一郎, 藤江正克, 土肥健純, 米延策雄, 越智隆弘: 2 レーザー光面の光線を利用したレーザーガイダンスシステムの開発, 日本コンピュ-タ外科学会誌, **Vol. 4**, No. 3, (2002) pp. 233–4.
3) 森山真人, 他: Integral Videography 三次元オーバレイを融合したレーザナビゲーションシステムの開発, 日本生体医工学会学会誌, **vol. 47**, 25 amO-27-2, (2009) pp. 301.
4) R. T. Blanco, R. Ojala, J. Kariniemi, J. Perala, J. Niinimaki, and O. Tervonen: “Interventional and intraoperative MRI at low field scanner—a review”, *Eur J Radiol*, **vol. 56**, no. 2, (2005) pp. 130.
5) T. Schulz, R. B. Trobs, J. P. Schneider, W. Hirsch, S. Puccini, F. Schmidt, and T. Kahn: “Pediatric MR-guided interventions”, *Eur J Radiol*, **vol. 53**, no. 1, Jan, (2005) pp. 57.
6) R. B. Sequeiros, R. Ojala, J. Kariniemi, J. Perala, J. Niinimaki, H. Reinikainen, and O. Tervonen: “MR-guided interventional procedures: a review”, *Acta Radiol*, **vol. 46**, no. 6, (2005) pp. 576.
7) A. B. Stephan Clasen, Diethard Schmidt, Christina Schraml, Jan Fritz, Fritz Schick, Claus D. Claussen, Philippe L. Pereira: “MR-guided radiofrequency ablation in a 0.2-T open MR system: Technical success and technique effectiveness in 100 liver tumors”, *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, **vol. 26**, no. 4, (2007) pp. 1043.

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. In this paper, a cyclic job shop scheduling problem is studied in order to plan an appropriate production schedule corresponding to a change of product mix agilely. The product mix, which is defined as the total composite of products offered by a company, is generally changed to meet demand in a market. We propose a scheduling method for the cyclic job shop scheduling problem to plan the feasible schedules under the different product mix conditions. A re-scheduling method is also introduced in order to shift the production schedules as soon as possible.

1. 緒　　言

生産設備を常に稼動させるためには, 生産設備が与えられた仕事を終えたときに, すぐに取り掛かることができる新たな仕事が準備されていなければならない. 言い換えれば, 十分な在庫がなければ設備の稼働率を上げることはできない. 一方, 顧客の注文にすばやく応じるために, 製品の製造中での仕掛在庫の状態を避けるためには, 常に生産設備は使用可能な状態になければならない. このことは, 仕掛在庫を減らすためには, 生産設備の稼働率が低くなることを受け入れなくてはならないことを意味する. このように, 製品の仕掛在庫量と生産設備の稼働率は互いに相反する関係にあり, その調整は難しい.

ここでは, 生産設備の高機能化に合わせて, これまでの大量生産が前提としているような 1 つの処理工程に 1 台の生産設備を用いるのではなく, 1 台の設備が 1 種類の製品の異なる処理工程に対して使用される形態の生産方法を対象にする. 特に, 複数の異なる製品を繰り返し生産する場合のスケジューリング手法に対して検討を行う. さらに, 立案されたスケジュールに従って生産活動を行っている状況から, 市場の要求に応じて新しいスケジュールに迅速に移行するための方策を提案する.

2010 年 1 月 20 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋大学)

Table 1. Re-entrant job shop scheduling problem (4 products consisting of 8 processes by 4 machines)

No	Machine No. : Processing time
1	1:1 → 2:2 → 3:2 → 4:1 → 1:3 → 2:4 → 3:2 → 4:1
2	1:2 → 3:1 → 4:2 → 2:1 → 3:4 → 4:2 → 1:2 → 2:1
3	1:3 → 4:2 → 3:1 → 2:1 → 4:3 → 3:2 → 1:2 → 2:1
4	2:2 → 1:1 → 3:3 → 4:1 → 3:2 → 1:1 → 2:1 → 4:2

2. 複数製品に対する生産性と迅速性の検討[1)~3)]

2.1. 前提条件と用語の説明

本研究で取り扱う生産計画問題は, サイクリックジョブショップスケジューリング問題と呼ばれる. この問題に与えられる条件を以下に示す.

1) 多段階の処理工程から成る複数種類の製品を対象
2) 各処理工程に使用される機械および処理時間は既知
3) 各機械が一度に処理できる処理工程はただひとつ
4) 工程処理順序の遵守
5) 1 製品の製造過程に同一機械の繰返し使用を許可

2.2. サイクリックスケジューリング問題

対象とするスケジューリング問題の 1 例を表 1 に示す. ここでは, 4 種類の異なる製品の製造工程を示しているが, 個々の製品は, その製造工程において, 同一の加工機械を 2 度使用している.

この問題については, 次の混合整数計画問題を解くことにより, 加工機械の稼働率を最大にする条件下において, フロータイムを最小にする生産スケジュールを知る

ことができる. ここで, 下添え字の α, i は, その記号が表す内容が, 製品 α の第 i 番目の処理工程に関することを意味し, S, s はそれぞれ絶対時刻および相対時刻での処理開始時刻である. また T は, 繰り返しの周期となるいわゆるサイクルタイムであり, 機械の稼働率が最大になるようにあらかじめ設定される. また p は処理時間を表し, x, y はそれぞれ, 0-1 の整数値をとる決定変数である.

$$
\begin{aligned}
&\text{minimize} && C_{max}\\
&\text{subject to}\\
&C_{max} \geq S_{\alpha,n_\alpha} + p_{\alpha,n_\alpha} - S_{\alpha,1}\\
&s_{1,1} = 0\\
&S_{1,1} = 0\\
&s_{\alpha,i} \leq T\\
&S_{\alpha,i+1} - S_{\alpha,i} \geq p_{\alpha,i}\\
&S_{\alpha,i+1} - S_{\alpha,i} = s_{\alpha,i+1} - s_{\alpha,i} + T\cdot y_{\alpha,i}\\
&s_{\beta,k} \geq s_{\alpha,i} + p_{\alpha,i} - T\cdot x_{\alpha,i,\beta,k}\\
&s_{\alpha,i} \geq s_{\beta,k} + p_{\beta,k} - T\cdot(1 - x_{\alpha,i,\beta,k})\\
&\qquad \{\mu_{\alpha,i},\mu_{\beta,k} | \mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,k},\\
&\qquad\qquad \mu_{\alpha,i},\mu_{\beta,k} \in R\},\\
&x_{\alpha,i,\beta,k}, y_{\alpha,i} \in \{0,1\}, \alpha, \beta \in P\\
&i < k, i = 1,2,\ldots,n_\alpha, k = 1,2,\ldots,n_\beta
\end{aligned}
$$

図 1(a) は, それぞれの製品を繰り返し製造することを目的として立案した基準となるスケジュールである. このスケジュールを元に, 図 1(b) に示す生産計画を立てることができる. この例題では, 機械 *machine* 3 に遊休時間がなく, 本生産設備を用いる稼働率最大の計画であることが理解できる. 図 1(c) はサイクリックガントチャート[4]上に整理した基準となるスケジュールである. サイクリックガントチャート上では, 前提条件の 4 番目に示した工程順序の遵守を満足しなくて良い代わりに, すべての機械に対し, 最初に仕事を初めてから最後の仕事の処理を終えるまでの時間がサイクルタイム以下でなくてはならない. このサイクリックガントチャート上に示されるスケジュールを繰り返すことでも, 図 1(b) に示すスケジュールを得ることが可能である.

2.3. 異なる製品構成に対する迅速な移行

企業では一般に, 市場における消費者の要求に応じて製品構成, いわゆるプロダクトミックスを変えることにより, 収益を高める努力が行われる. 所与の製品構成に対するスケジュールの立案に対する解法の 1 つとして, 構成比率に応じて見掛け上製品種類を増やしたスケジューリングを行うことが考えられる.

簡単のため, 表 2 に示すような 2 種類の製品の工程計画を例にあげる. 例えば, 製品 *product* 1 を 10 個, 製品 *product* 2 を 5 個ずつ製造する場合には, 製品の構成比率に等しい個数ずつ製造を行うことを考えれば良い. すなわち, 製品 *product* 1 を 2 個, 製品 *product* 2 を 1 個ずつ製造する計画を 5 回繰り返せば良い.

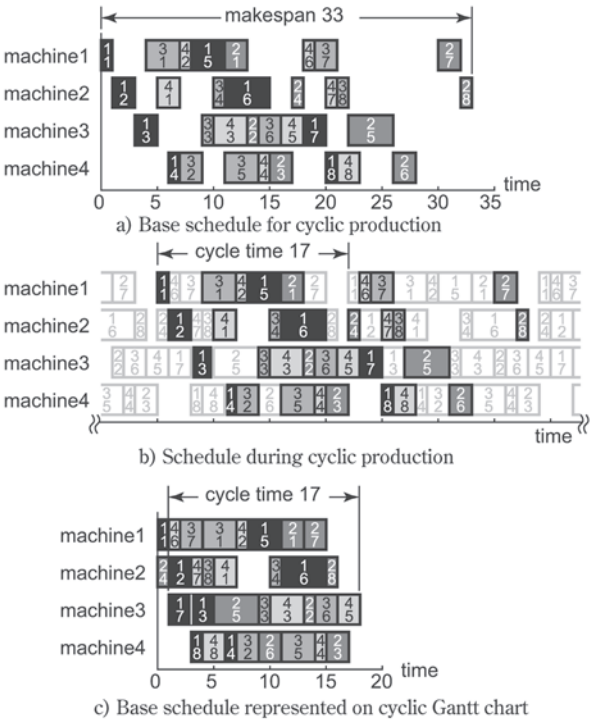


Fig 1. Examples of cyclic schedule

Table 2. An example of process plans

No.	Machine No. : Processing time	Total time
1	1:1 → 2:2 → 3:1 → 4:3 → 5:2	9
2	3:3 → 4:2 → 5:4 → 1:3 → 2:2	14

製品構成が変更されるときには, 一部の作業を対象にスケジュールを再度行う必要がある. 図 2(a) は, 製品 *product* 1 と *product* 2 の製品の構成比率が 2 : 1 から 1 : 1 に変更される様子を模式的に示している. 一方, 図 2(b) (c) は, それぞれの製品構成に応じた製造を行うために必要となる基本スケジュールを示している. これらのスケジュールは, 先に示した混合整数計画問題を, 製品の構成比率に応じて定義することにより, 最適なスケジュールを得ている. さらに, これらの図では, 再スケジュールの対象となる仕事を強調して示している.

図 2(d) は, スケジュールの修正が必要となることを理解するために, 最初の製品構成に対する製造を完全に終えてから, 新たな製品構成に対する製造を開始するときのスケジュールを示している. この時, 一部の仕事の処理予定時刻を変えることにより, さらに速やかに新しい生産活動の移行が行えることが考えられる. 図 2(e) は, 対象となる仕事に対する再スケジュールの結果を示している. この例から, 製品構成が変化する時間帯において再スケジュールを行うことが, 仕掛かり在庫を減らす生

産活動を行いながら, 同時に変化に迅速に対応する上で重要になることが理解できる.

製品構成が変更される移行期間におけるスケジュールは, 対象となる仕事に対して次の混合整数計画問題として定式化することができる.

$$
\begin{aligned}
&\text{minimize} && C_{max}\\
&\text{subject to}\\
&&& S_{\alpha,i} \geq \hat{S}_{\alpha,i}\\
&&& C_{max} \geq F_{\alpha,i} + \hat{F}_{\alpha,i}\\
&&& S_{\alpha,i+1} - S_{\alpha,i} \geq p_{\alpha,i}\\
&&& S_{\beta,k} \geq S_{\alpha,i} + p_{\alpha,i} - M\cdot x_{\alpha,i,\beta,k}\\
&&& S_{\alpha,i} \geq S_{\beta,k} + p_{\beta,k} - M\cdot(1 - x_{\alpha,i,\beta,k})\\
&&& \{\mu_{\alpha,i}\mu_{\beta,k} | \mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,k}\mu_{\alpha,i}\mu_{\beta,k} \in R\}\\
&&& x_{\alpha,i,\beta,k} \in \{0,1\}, \alpha,\beta \in P,\\
&&& j_{\alpha,i} j_{\beta,k} \in \Omega_{1-2}\\
&&& i < k, i = 1,2,\ldots,n_\alpha, k = 1,2,\ldots,n_\beta
\end{aligned}
$$

ここで, 集合 Ω_{1-2} は, 異なる製品構成のスケジュールにおいて, 再スケジュールの対象となる仕事から成る集合と定義する.

具体的には, 変更前の製品構成に応じたスケジュールの終了直前と, 変更後の製品構成に応じたスケジュールの開始直後に処理開始が予定されている仕事が集合 Ω_{1-2} に属する. 一方, Ω_1 および Ω_2 は, 再スケジュールの対象とはならない仕事から成る集合と定義する. 具体的には, 変更前および変更後の製品構成に対するスケジュールの内, サイクリックガントチャートに立案する際に用いた仕事がすべて含まれているサイクルを同定し, これらのサイクルに含まれる仕事が Ω_1, Ω_2 に属する. 本問題の特徴は, 再スケジュールの対象となる仕事毎に, 処理を開始することができる時刻 $\hat{S}_{\alpha,i}$ が異なる点にある.

図 3 は, 50 台から 150 台の機械により処理される製品を対象に, 製品の構成比率が 1 : 1 から 2 : 1 に変更される場合の, 移行期間における機械の稼働率の平均値を示している. ただし, このときのスケジュールは, 処理工程の規模が大きいため, 先に示した混合整数計画問題を解くのではなく, 別に提案している発見的手法によるスケジュールを示している[1]. 図 3 より, 機械の稼働率が高いことから, 単純に前詰めにより得られた計画に比べより迅速に新しい製品構成の生産に移行できていることが理解できる. なお, 製品構成の移行の前後では, 高い機械稼働率を達成できているが, これは対象としている問題の工程の処理時間の差を小さくしていることに因る. すなわち, 工程の処理時間のばらつきを抑えることにより, 一定の製品比率の生産を繰り返し行う限り, その処理順序とは無関係に機械稼働率は高めることが可能である. 言い換えれば, 本論文で扱うように製品構成を変える際の稼働率の低下を抑えることが生産性を高める上で重要になる.

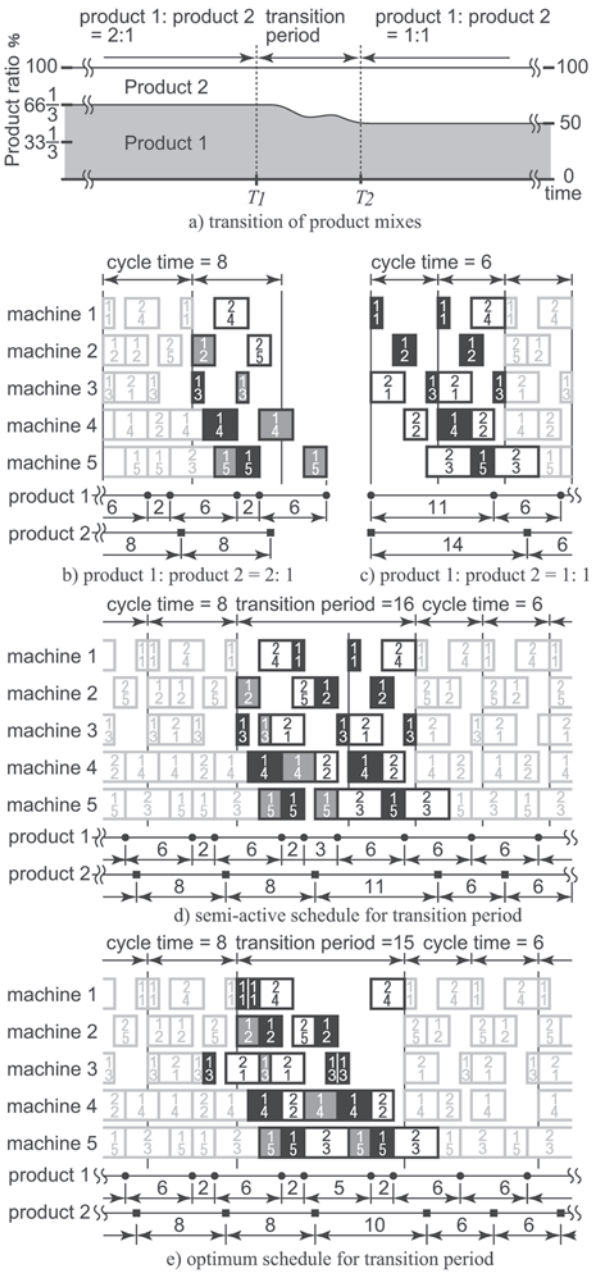


Fig 2. Examples of transition of product mixes and re-scheduling

3. 結　　言

生産工程を細かく分割することにより, 各処理工程の作業時間の差は小さくなる. その結果, 機械の稼働率を高めることが可能になる. したがって, 工程の分割により使用される加工機械の台数が増加しても, それを上回る稼働率が達成できる場合には, 商品価格を下げることが可能になる. 自ずと, 製造される製品の個数も増加することになるが, 需要が十分に見込める場合には極めて有効な方策である.

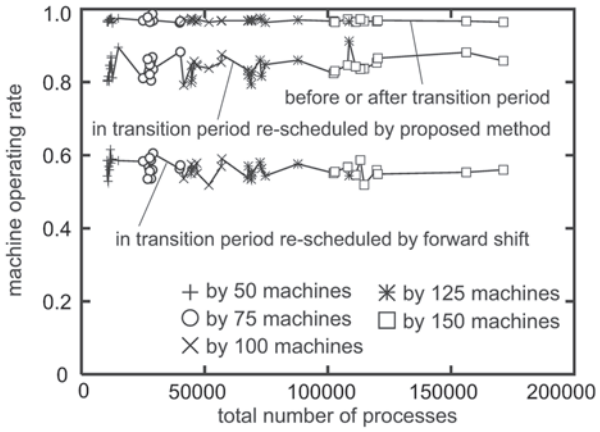


Fig 3. Re-scheduling results for middle size productions in transition period from product mix 1 : 1 to 2 : 1

近年, 情報処理技術と装置制御技術の発達により, 単体で多くの処理を行うことができる加工機械が開発されている. 例えば, 旋盤とフライス加工機の機能を併せ持つ, 多軸の複合加工機はその代表的な例である. この場合, 工程分割に合わせた加工機械を準備しなくても, より少ない装置台数で所定の生産活動を行うことが可能になる. そのとき, 機械稼働率を高くすることが可能になれば, 少量しか生産しなくても, 大量生産を行った場合と同等の価格に抑えることが期待できる.

この方針に従って, 本研究では, 生産性と迅速性を両立することが可能な仕掛かり在庫の制御方法として, 2 種類のスケジューリング問題に対して検討を行った. これらのスケジューリング問題はいずれも, 1 台の加工機械を製品 1 つについて繰り返し使用するいわゆるリエントラント性を取り扱っている. まず, 製品の工程間仕掛かり在庫の削減を目的として, フロータイムを評価関数とするスケジューリング問題の定式化を行った. 特に異なる複数種類の製品の製造を前提とすることで, 与えられた製品製造比率での繰り返し生産を行うことができることを示した. このスケジュールは製品の製造リードタイムの短縮を可能にするため, 結果として製品在庫の削減にも寄与する.

次に, 市場の動向に応じて, 製品の製造比率を変更した際に, 新しい生産計画に迅速に移行するためのスケジューリング問題を明らかにした. この場合も, 機械稼働率を可能な限り高めることにより, さらなる企業の収益を確保することが可能になると考えている.

参 考 文 献

1) 片岡良介, 樋野　励, 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 (製品構成の変化に対する再スケジューリング) 精密工学会誌, **76**, 2 (2009).
2) 樋野　励ほか, リエントラントフローショップスケジューリング問題関する研究 (第 1 報) 数理計画法による最適化, 精密工学会誌, **74**, 10 (2008) 1119.
3) 樋野　励ほか, リエントラントフローショップスケジューリング問題関する研究 (第 2 報) 発見的なスケジューリング手法の提案, 精密工学会誌, **74**, 11 (2008) 1225.
4) Stephen C. Graves, *et. al.*, Scheduling of re-entrant flow shops, Journal of Operations Management, **3**, 4 (1983) 197.

窒化物磁性体の機能開拓とその応用: 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の窒素欠損効果

竹　中　康　司*

Novel Physical Properties of Transitional Metal Nitride Magnets and Their Applications: Effects of Nitrogen Deficiency on Physical Properties of Antiperovskite Manganese Nitrides

Koshi TAKENAKA

Physical properties of antiperovskite manganese nitrides Mn_3AN are dramatically altered by nitrogen deficiency. The operating temperature window of negative thermal expansion in $Mn_3(Cu_{0.5}Ge_{0.5})N$ is broadened by reducing nitrogen content. This may be because local lattice distortion relevant to the broadening of the volume change is enhanced by nitrogen deficiency. For magnetostrictive Mn_3CuN, nitrogen deficient $Mn_3CuN_{0.8}$ contracts in a direction parallel to the magnetic field, in contrast to the expansion observed in stoichiometric Mn_3CuN, implying that the easy axis of magnetization is converted from the longer a axis in Mn_3CuN to the shorter c axis in $Mn_3CuN_{0.8}$. Nitrogen deficiency is an effective parameter for tuning the functions of antiperovskite manganese nitrides.

1. は　じ　め　に

逆ペロフスカイト M_3AX は機能の宝庫である; 負熱膨張[1], 磁歪[2], 磁気熱量効果[3)4)], 磁気抵抗効果[5)6)], 低抵抗温度係数[7], 超伝導[8)9)], 革新的な機械的性質[10)]など, 様々な機能が逆ペロフスカイトで発現している. これは, M3d と X2p をともに含む軌道キャラクターの豊富さと, それに由来する化学結合の多様さによるものである. 加えて, 立方晶 M_3AX 特有の軌道縮退は, 構造不安定性を生み出し, これが磁性と構造の強い相関の物理的背景となっている. 特にマンガン逆ペロフスカイト Mn_3AX[11)12)]における磁気—構造相関の制御は, 今や機能材料の主要な開発原理となっている.

物性を決めるフェルミ準位付近の電子状態に直接的に関与する[13)14)]という意味で, 侵入元素 X の果たす役割は本質的である. 一方で, 侵入元素 X のオフストイキオメトリが大きい, すなわち, X が欠損しやすい, ことが逆ペロフスカイトの構造的特徴となっている. したがって, 逆ペロフスカイトの機能制御を行う上で, X の含有量が重要なパラメータになり得ることが容易に理解できる. 筆者はこの観点に立って, 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物 Mn_3AN の窒素欠損と物性の相関を調べてきた. 本稿では, Mn_3AN に特徴的な負熱膨張と, Mn_3CuN における磁歪に対する窒素欠損効果を検証する.

2010 年 1 月 19 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結晶材料工学専攻)

2. 負熱膨張に対する窒素欠損効果

逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の顕著な磁気体積効果はすでに 1960 年代には知られており, 1970 年代から 1980 年代にかけて, 磁性物理学の主要な課題として精力的に研究されてきた. 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[11)]. 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 で置換することにより, 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[1)]. これまでの研究で, A サイトの Ge や Sn による部分置換の他, N サイトの炭素 C による部分置換などもこの体積変化の緩慢化に有効であることが明らかになっている.

最近になって, 窒素欠損を積極的に導入することにより, この体積変化の緩慢化が一層進行し, 特定の組成で

はゼロ熱膨張も実現できることが明らかになった[15]. しかし同時に、これまでの研究で用いられた試料の窒素含有量を分析してみたところ, Mn_3GeN や Mn_3SnN では他の組成に比べて窒素含有量が少ないことが示唆された. つまり, 負熱膨張温度域の拡張に有効とされる Ge や Sn 置換であるが, Ge や Sn 置換が果たす本質的な効果か, 同時に生じる窒素欠損による副次的な効果か, 見極める必要があると言える.

そこで, Ge も Sn も含まず, したがって, 磁気体積効果による体積変化が急峻なままである Mn_3GaN と, 典型的な負熱膨張組成である $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ の両者について, 窒素欠損導入の効果を調べ, 体積変化の緩慢化に果たす窒素欠損の役割を検証した.

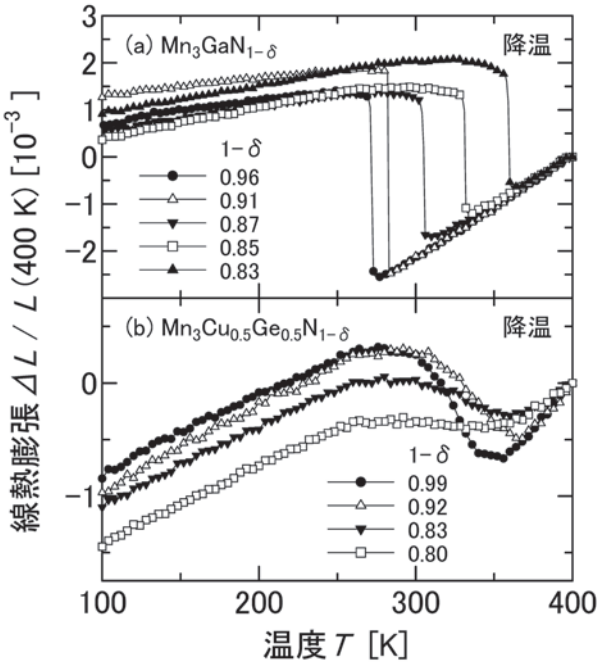


図 1. 窒素含有量が調整された $Mn_3GaN_{1-\delta}$ (a) および $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N_{1-\delta}$ (b) の線熱膨張.

図 1 には, 窒素欠損した逆ペロフスカイトとして, (a) $Mn_3GaN_{1-\delta}$ と (b) $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N_{1-\delta}$ についての線熱膨張 $\Delta L/L$ (基準温度: 400 K) を示す. ここで, 試料は全て固相反応法により作製した多結晶焼結体であり, 石英管真空封入の方法を用いた. 焼結時の温度を高くすることで窒素欠損量を意図的に増やした. 窒素含有量は堀場 EMGA-2800 により分析した. 線熱膨張は歪みゲージを用いて測定した. 顕著な磁気体積効果を示す Mn_3AN では, 線熱膨張の異常が磁気転移温度で生じ, そこを境に低温側で体積が大きくなる. $Mn_3GaN_{1-\delta}$, $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N_{1-\delta}$ とも, 窒素欠損が増すにつれて磁気転移温度 (ここでは, 線熱膨張に異常が現れる温度) が高くなるという共通点を有するが, 磁気転移温度付近における線熱膨張の温度依存性に関しては顕著な違いがある. $Mn_3GaN_{1-\delta}$ においては窒素含有量 $1-\delta$ が 0.96 から 0.83 まで減少しても, 磁気転移温度での線熱膨張の変化は急峻なままで, 緩慢化は全くといってよいほど生じていないのに対し, $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N_{1-\delta}$ では, 窒素含有量 $1-\delta$ の減少により緩慢化が進行する. $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N_{1-\delta}$ に関しては, これまで研究で用いた試料より窒素欠損 δ を減らして化学量論に近づけた試料 ($1-\delta=0.99$) も評価したが, $1-\delta=0.99$ ですでに緩慢化が生じており, $Mn_3GaN_{1-\delta}$ との違いは明白である.

以上の結果は, 単に窒素欠損だけを導入しても, 体積変化の緩慢化は生じないことを明瞭に示すものである. つまり, Ge や Sn の置換は, 窒素欠損導入の助けなくとも, 何らかの理由により, 体積変化の緩慢化を生じさせる. 同時に, $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N_{1-\delta}$ や $Mn_3(Cu_{1-x}Sn_x)N_{1-\delta}$ で見られる通り, Ge や Sn を含んだ組成で, 窒素欠損が緩慢化を促進するのは事実である. では, これらの実験結果をどのように解釈すればよいであろうか. 最近なされた中性子回折の PDF (Pair-Distribution-Function) 解析[16]からは, 負熱膨張組成 $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N_{1-\delta}$ では, X 線回折などの手法で測定される平均結晶構造が立方晶であっても, 隣接原子間の局所スケールでは正方晶に歪んでいること, そしてその正方晶歪は $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ のエンドマテリアルである Mn_3GeN の正方晶構造 T_4 に等しいこと, が示唆されている. つまり, この局所歪が体積変化の緩慢化に関係していると思われる. 仮にこのような局所歪がなければ, 特定の温度 (磁気転移温度) で瞬時に体積膨張 (磁気モーメントの伸長) が生じるが, このような局所歪が存在すると, それに脚を引っ張られる形で, 体積膨張を完了するのに一定の温度幅を要するようになるのかもしれない. こう言ったとしても, 局所歪はオングストロームオーダーでびっしりと入っているので, 決して系は「不均一」というわけではない. 今回の実験結果は, この正方晶歪を窒素欠損が増幅する可能性を示すものである. もともとこの正方晶歪がないのであれば, 窒素欠損を導入しても緩慢化が起きなくてもよい. $Mn_3GaN_{1-\delta}$ と $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N_{1-\delta}$ の違いは, 以上のように解釈できる. 局所構造と負熱膨張は大きなテーマになりつつあり, Ge 置換系とならび典型的な負熱膨張組成である Sn 置換系での PDF 解析とともに, XAFS[17]や電子顕微鏡観察[18]など, 局所構造を調べる別の手法による実験を, 現在進めている.

3. Mn_3CuN の磁歪に対する窒素欠損効果

顕著な磁気体積効果 (負熱膨張) を示す Mn_3AN が共通して低温基底状態として立方晶・反強磁性をとる中で, 例外的に正方晶・強磁性 (ある種のフェリ磁性) を基底状態とするのが Mn_3CuN である[19]. この Mn_3CuN は磁気転移と同時に現れる構造変態において体積は変化せず,

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ところ, 最大2000 ppmを超える巨大な磁歪を発見した[2]. この磁歪は, 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[20]やFe_3Ptなど一部のFeを基調とするfcc合金[21]で見られる, 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[22]. すなわち, Mn_3CuNは新しい結晶系での「強磁性形状記憶合金」であると考えられる[23].

強磁性形状記憶効果の特性を決定しているのが「結晶磁気異方性」である. 大きな結晶磁気異方性が存在し, 磁気モーメントが特定の方向に向く性質が強くなることで磁歪が生まれる. したがって, 結晶磁気異方性の起源は強磁性形状記憶合金の特性を向上させることに直結する重要な情報である. d軌道が半占有に近く大きな磁気異方性が期待できないMnで, かつ結晶構造の異方性(c/a＝0.985)もホイスラー合金(最大でc/a＝0.9に達する[22])に比べ小さいにもかかわらず, どうして巨大な磁歪が出現するか, 大きな疑問が残る. Mn_3CuNにおける結晶磁気異方性の起源には, 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」を克服するための手がかりが含まれている可能性があり, これら合金をはじめとする磁歪研究にとって大いなる刺激となっている.

我々はMn_3CuNの物性がわずかの窒素欠損により敏感に変化すること, 特に, 磁歪の磁場方向依存性が逆転することを発見した. これは磁化容易軸の交替を示しており, 磁気異方性の起源を考える上で重要な手がかりを与える.

ここでも焼成温度を変えることで窒素含有量を調整した. 窒素含有量分析の結果, 800℃焼成試料では窒素欠損が小さく, $Mn_3CuN_{1-\delta}$と表記したときδは最も大きく見積もっても0.06程度であった. そのため本稿では, この条件で作製された試料については化学量論組成にあるとして単にMn_3CuNと表記している. 一方, 1050℃焼成の試料では窒素欠損量δがおよそ0.2と見積もられた. この窒素欠損試料は$Mn_3CuN_{0.8}$と表記される.

図2には, 窒素欠損のないMn_3CuNに加えて, 窒素欠損を導入した$Mn_3CuN_{0.8}$の磁化Mを示す. Mn_3CuNは143 Kでの一つの転移, すなわち立方晶・常磁性—正方晶・強磁性転移で特徴づけられていたが, 窒素欠損$Mn_3CuN_{0.8}$は2つ相転移を持つ. 一つが380 K付近で, ここで常磁性－強磁性転移が生じる. このとき結晶構造は立方晶を保ったままである. もう一つが70 K付近で, 低温側の磁化が15%程減少する. 図3に示す磁場下線熱膨張の測定から, 70 K以下で磁歪が出現することがわかる. Mn_3CuN同様, 磁場に平行方向の歪$e_{\parallel}$と垂直方向の歪$e_{\perp}$の間に$e_{\perp} \sim -e_{\parallel}/2$の関係が成り立っており,

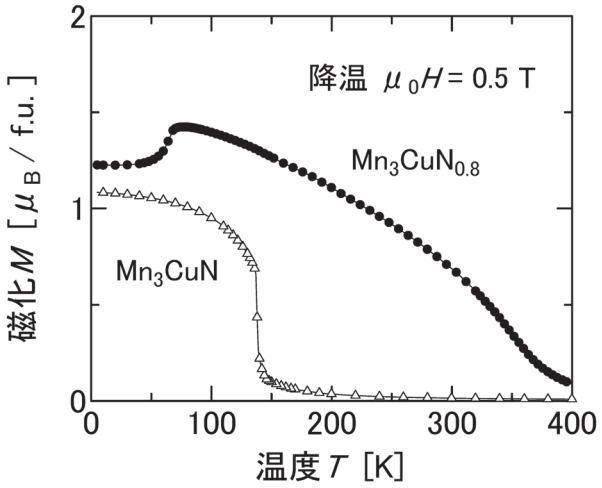


図2. 化学量論Mn_3CuNと窒素欠損$Mn_3CuN_{0.8}$の磁化. $\mu_0 H$＝0.5 Tの磁場のもと, 降温過程で測定した.

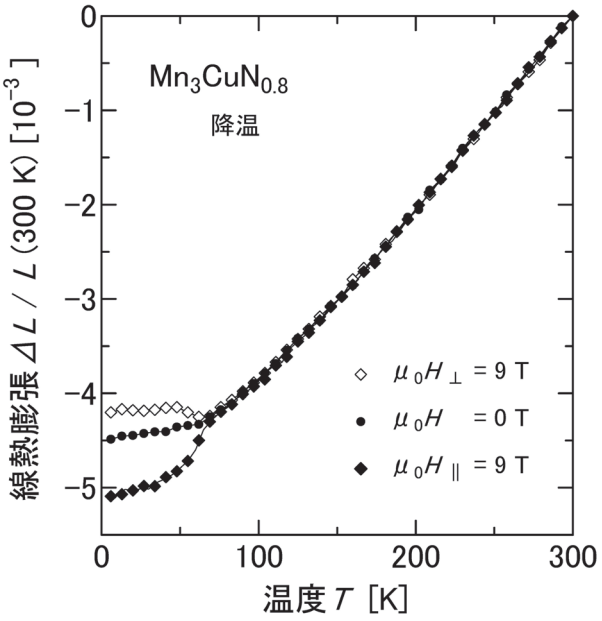


図3. 窒素欠損$Mn_3CuN_{0.8}$の磁場下線熱膨張($\mu_0 H$＝9T). 化学量論Mn_3CuN化の場合と逆に, 平行方向($\mu_0 H_{\parallel}$, ◆)に縮み, 垂直方向($\mu_0 H_{\perp}$, ◇)に伸びる.

体積の変化がないことがわかる. 後述の通りこの70 K付近の転移は正方晶への構造変態を伴っている. つまり, 窒素欠損のないMn_3CuNでは一致していた構造相転移温度と強磁性相転移温度が, 窒素欠損$Mn_3CuN_{0.8}$ではもはや一致せず, 強磁性相転移がより高い温度で生じ, その後, より低い温度で構造相転移が生じていると解釈される. このことはホイスラー合金はじめ多くの強磁性形状記憶合金で, 強磁性転移より低温で構造相転移(マルテンサイト変態)が生じることと対応している. Mn_3CuNの70 K付近での磁化率が著名な強磁性形状記憶合金Fe_3Ptのマルテンサイト変態温度(～100 K)におけるそれと酷似している[21]ことに注目されたい. 窒

素欠損 $Mn_3CuN_{0.8}$ の磁歪メカニズムも Mn_3CuN と同じく強磁性形状記憶効果に由来するものと示唆される. 70 K 以下とは対照的に, 70〜380 K の強磁性相では顕著な磁歪は観測されなかった.

重要な点は磁歪の磁場方向依存性が $Mn_3CuN_{0.8}$ と Mn_3CuN で逆になる, すなわち, $Mn_3CuN_{0.8}$ では磁場に平行方向で縮み, 垂直方向で伸びることである (図 3). X 線構造解析の結果は $Mn_3CuN_{0.8}$ でも磁歪の出現する低温強磁性相で結晶構造は Mn_3CuN と同じ正方晶 T_1^- ($c/a < 1$) となることを示している. つまり, 磁歪の磁場方向依存性が逆になることは, Mn_3CuN では長い a 軸であった磁化容易軸が $Mn_3CuN_{0.8}$ では短い c 軸になることを意味している. それほど大きいとはいえない窒素欠損により磁化容易軸が交替する理由は, そもそもこの系で大きな結晶磁気異方性を生み出す起源は何かという問題と密接に関係しており, 今後解決すべき重要な課題である.

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いると考えられてきた[11)〜14)]. Cu など A サイトに存在する元素は単にこの Mn−X バンドの占有率を変える電子供給体であるとみなされ, A＝Mn (Mn_4N)[24)]を除いて, A サイトの磁性が検討されたことはなかった. しかし一般に, 遷移金属の d 軌道は, 原子番号が小さくなるにしたがってエネルギー準位が浅くなるのが一般的であり, その意味で, バンド計算[13)14)]においてその寄与が無視されてきた A＝Zn や Ga と異なり, A＝Cu ではその 3d 軌道がフェルミ準位付近に寄与を持つことがあり得る. このことは Mn_3CuN における結晶磁気異方性と磁化容易軸の交替を説明する鍵となるかもしれない.

4. おわりに

本稿では, 逆ペロフスカイト M_3AX の機能が, X サイトの占有率に大きく左右されることを Mn_3AN について見てきた. その結果, X の占有率が逆ペロフスカイトの機能を制御する重要なパラメータとなり得ることが明瞭に示された. 一歩進んで, X が欠損を含む場合, その規則・不規則も機能を左右する例が, 実は報告されている[10)]. 規則・不規則性は, 例えば熱処理条件を調整することで人為的に制御できる可能性がある. 今後は X サイト欠損の「量」だけでなく「質」の制御を通して, より豊かな機能が逆ペロフスカイトを舞台に開拓されてゆくものと考える.

文　献

1) K. Takenaka and H. Takagi: Appl. Phys. Lett., **87** (2005), 261902 (3 pages).
2) K. Asano, K. Koyama and K. Takenaka: Appl. Phys. Lett., **92** (2008), 161909 (3 pages).
3) T. Tohei, H. Wada and T. Kanomata: J. Appl. Phys., **94** (2003), 1800-1802.
4) B. S. Wang, P. Tong, Y. P. Sun, X. Luo, X. B. Zhu, G. Li, X. D. Zhu, S. B. Zhang, Z. R. Yang, W. H. Song and J. M. Dai: Europhys. Lett., **85** (2009), 47004 (5 pages).
5) K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa, N. Miura, M. Ohashi, N. Mori, T. Sasaki and T. Kanomata: Phys. Rev. B, **63** (2000), 024426 (6 pages).
6) B. S. Wang, P. Tong, Y. P. Sun, L. J. Li, W. Tang, W. J. Lu, X. B. Zhu, Z. R. Yang and W. H. Song: Appl. Phys. Lett., **95** (2009), 222509 (3 pages).
7) E. O. Chi, W. S. Kim and N. H. Hur: Solid State Commun., **120** (2001), 307-310.
8) T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong and R. J. Cava: Nature, **411** (2001), 54–56.
9) M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa and Y. Kimishima: J. Phys. Soc. Jpn., **78** (2009), 033702 (4 pages).
10) Y. Kimura, K. Sakai, F. -G. Wei and Y. Mishima: Intermetallics, **14** (2006), 1262–1269.
11) D. Fruchart and E. F. Bertaut: J. Phys. Soc. Jpn., **44** (1978), 781–791.
12) T. Kaneko, T. Kanomata and K. Shirakawa: J. Phys. Soc. Jpn., **56** (1987), 4047–4055.
13) J. -P. Jardin and J. Labbe: J. Solid State Chem., **46** (1983), 275–293.
14) K. Motizuki and H. Nagai: J. Phys. C: Solid State Phys., **21** (1988), 5251–5258.
15) K. Takenaka and H. Takagi: Appl Phys. Lett., **94** (2009), 131904 (3 pages).
16) S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa and S. Shamoto: Phys. Rev. Lett., **101** (2008), 205901 (4 pages).
17) J. Matsuno, K. Takenaka, H. Takagi, D. Matsumura, Y. Nishihata and J. Mizuki: Appl. Phys. Lett., **94** (2009), 181904 (3 pages).
18) 森　茂生: 私信
19) M. Barberon, R. Madar, E. Fruchart, G. Lorthioir and R. Fruchart: Mat. Res. Bull., **5** (1970), 1–8.
20) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett., **69** (1996), 1966–1968.
21) T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima and S. Muto: App.

Phys. Lett., **77** (2000), 1502–1504.
22) 土谷浩一, 及川勝成, 福田　隆, 掛下知行: まてりあ, **44** (2005), 642–647.
23) 竹中康司: 豊田研究報告, **62** (2009), 235–238.
24) D. Fruchart, D. Givord, P. Convert, P. l'Heritier, and J. P. Senateur: J. Phys. F: Metal Phys., **9** (1979), 2431–2437.

複数ロボットによる非定常対象のリスクマネジメントシステムと特性評価

関山浩介* 加藤大智** 福田敏男**

Risk Management System based on Uncertainty Estimation by Multi-Robot and Evaluation Method of Characteristics

Kosuke SEKIYAMA*, Daichi KATO** and Toshio FUKUDA**

The purpose of this paper is to create risk management system that multi-robot patrols for maintaining security and to propose evaluation method of characteristics for Multi-Robot System (MRS). We consider that maintainig security is equal to relieving uncertainty. Therefore, we formulate uncertainty of places needed to maintain security by the entropy in an information theory. We call the place "check point i(i＝1,2,…,n)". And, robots patrol and observe check point's condition value with updating patrol schedule on the baisis of the estimating uncertainty of check points in real time. We propose the method "Earliest Deadline First scheduling with adaptive Risk Estimation (EDFRE)" to relieve uncertainty. Then we compare EDFRE with simpleEDF (Earliest Deadline First) scheduling. The resalt indicated that EDFRE was effective for dynamic situation. Also we proposed evaluation method of characteristics. Then we could indicate to evaluate characteristics of MRS easily and appropriately.

1. はじめに

人やロボットが不確実性に満ちた環境で動くには, いかに不確実性を軽減しながら, 動くかが重要になる. このように不確実性を回避・軽減したり, または, 顕在化したリスクに対処する行動計画を考えることを一般的に"リスクマネジメント"と言う. 本研究では, 特に前者に焦点を当てたものを"リスクマネジメント"として定義する. このリスクマネジメントの例としては, 警官・警備員による監視と巡回を挙げることができる. これは観測対象の状態を常に知っておきたい, または, 予測の範囲内に留めておきたいという意図で巡回しており, つまりは, 観測不確実性リスクを軽減しようとして巡回を行っていると言える. この行為をシステム化するために, 本研究では, 複数ロボットによる観測対象の不確実性リスクを考慮した巡回スケジューリング問題を扱う. 各ロボットは複数の観測地点 (以下 Check Point: CP と記す) の状態量をセンシングしながら巡回を続ける. 各観測地点 (以下 i 番目の観測地点を CPi と記す) は, ロボットのセンシング直後には状態量に関する不確実性がゼロとなるが, 観測直後からの時間経過と共に, 観測不確実性指標が増大するモデルを提案する. また, ロボットはこの不確実性指標を各 CP に対する観測不確実性リスクと評価し, 各 CP に対する許容リスクに応じた観測インターバル (訪問時間間隔) を決定する. 非定常性が大きいと推定される CP へは, 高い頻度での訪問とセンシングが必要となる. 一方, 非定常性が小さく推定される CP は, 訪問間隔が長くてもよい. 逆に, 不確実リスクの小さい CP への過剰な訪問は観測リソースを節約する意味で抑制されることが望ましい. このように, ロボットは CP への観測インターバルを各 CP の非定常性レベルに合わせて調整し, 全体として不確実性リスクの許容水準を満たしつつ巡回スケジューリングの最適化を図ることが本研究の目的である. ここで, 各 CP の非定常性レベルは事前に未知である. 本論文では, 各ロボットは各 CP の非定常性レベルの推定を CP での観測結果に基づきベイズ推定によって逐次更新するアルゴリズムを提案する. これにより各 CP への適切な観測インターバルが更新され, 変動する不確実性リスクと観測リソースのバランスをとった巡回スケジューリング手法が実現される.

本研究が扱う観測対象の不確実性リスクを考慮した巡

2010 年 1 月 28 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋大学大学院工学研究科)
** 名古屋大学大学院工学研究科

回スケジューリング問題は従来研究では, マルチエージェントによる時間制約付き巡回スケジューリング問題(mTSPTW)[1]とリアルタイムスケジューリング[4]の二つのクラスに分類することができる. まず, mTSPTW は組合わせ最適化アルゴリズムのベンチマーク問題であり, 収束解が存在する問題である[2][3]. しかし, 本研究で扱う問題では常に巡回スケジューリングを更新するため, 最適解が収束することはない. よって似てはいるが本質的には異なる. 一方, リアルタイムスケジューリングは, 専ら, CPU のタスクスケジューリングに用いられ[5], ユーザーが命令したタスクのパラメータ (スタート時刻, コスト, デッドライン, 周期) が与えられることにより, リアルタイムでスケジューリングを行う. 最近では, ロボットのタスクスケジューリング[7]にも活発に用いられている. 代表的なアルゴリズムは, RM (Rate Monotonic), DM (Deadline Monotonic), EDF (Earliest Deadline First) スケジューリング[6]がある. 従来のロボットのタスクスケジューリングでは, タスクのパラメータは既知である[8]. 本研究に当てはめると, ユーザーが入力する推定非定常性の初期値であり, 初期推定値に基づいたスケジューリングが行われる. ユーザーによる初期推定はある程度適切かもしれないが, 不確実要因が増加するほど推定精度は下がる. よって, 本研究では, 時間発展する観測不確実性リスクが許容範囲を超えるまでの時間を訪問制約時間とするため, Deadline に着目したスケジューリング手法である EDF スケジューリングをベースに改良し, 逐次推定した非定常性に基づいた訪問制約時間を自動更新する機能を付加した EDF scheduling with adaptive Risk Estimation (EDFRE) を提案する. 観測不確実性リスクに着目した巡回問題に対する従来研究は乏しく, また, ロボットによる観測不確実性リスク推定から, 訪問制約時間を自己生成するという試みは類を見ない.

本論文では, 以上のような観測不確実性リスクに着目した巡回問題と EDFRE を実装させた複数ロボットをシミュレーションで再現し, 評価を行っていく. まず, 提案手法である EDFRE の理論検証のために, 各 CP に対して推定した非定常性と, そこから決定される各 CP への訪問時間間隔の相関をチェックする. 次に, 非定常性推定の初期値不確実性を順次増加させて (精度を順次減少させる) シミュレーションを行う. 初期値に対する最適スケジューリングで巡回を続ける simpleEDF (従来手法) とスケジューリングを逐次更新する EDFRE を比較し, EDFRE が初期値不確実性に対する適応性に優れていることを示す. さらに, 本論文では MRS の特性評価方法についても考察を深める. 従来の MRS の評価は, 与えられたタスクに対する全体挙動に関する定常特性 (環境条件一定の下での収束性) が主に議論されている[9]. また, 群れの挙動自体を評価するために情報エントロピーを用いた事例もある[10]. 多くの工学的応用では, 単なる集団戦略の収束性だけでなく, 環境変化に対する即応性, ロバスト性に関する, より動特性に着目した定量評価も必要であり, 本論文では. システムの安定性, 即応性に関する指標も提案する.

2. リスクマネジメント問題のモデル化

2.1. リスクマネジメント問題の概要

本論文では, 環境内の複数観測地点 (Fig. 1) をロボットが巡回し続けることで観測不確実性リスクを許容リスク内に保つというタスクを“リスクマネジメント”として定義する. 各ロボットは CP の状態量をセンシングしながら巡回し続ける. 各観測対象は, ロボットのセンシング直後には状態量に関する不確実性がゼロとなるが, 観測直後からの時間経過と共に, 観測不確実性リスクが増大する. この観測不確実性リスクをシステムのリスクとして定義し, ロボット群は各 CP に対する観測不確実性リスクを評価し, 各 CP に対する許容リスクに応じた観測インターバル (訪問時間間隔) を決定する. CP の状態量には一定時間間隔で変化する状態変数を設定する. その状態変数は確率的揺らぎを持ち, 確率分布が時間と共に広がっていくモデルを提案する. よって観測不確実性リスクが高まっていることは, 状態変数が安全水準 (閾値) を超える確率が高まっていることと同義である. つまり, 状態変数を閾値以内に常に保つことがロボットの本質的な目的となる.

2.2. 非定常対象のモデル化

まず, 環境の CPi の状態量として状態変数 x_i を定義する. x_i は閾値 x_{th} を持ち, $|x_i|$ が x_{th} を超えることは, CPi が安全基準を逸脱しているとする. x_i は一定時間間隔 d_τ で変化していく. このとき, x_i の変化は式 (1) で表される時間発展する正規分布によって決定される. この正規分布の σ_i は各 CP 固有の値で非定常性を示す.

$$p(x_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_i\tau_i}\exp\left\{-\frac{x_i^2}{2(\sigma_i\tau_i)^2}\right\} \qquad (1)$$

これにより, CP の状態量に確率的揺らぎが加わり, 存在確率分布が時間と共に広がっていくモデルとなる.

2.3. ロボットの設定

2.3.1. ロボットの機能

ロボットは皆移動速度は同じであり, フィールドの地図 (Fig. 1) は既知とする. また, ロボット間の明示的な通信は行わず, 情報の交換は黒板モデルを用いる. ロボットは CPi に訪れることにより CPi の状態変数 x_i を観測し, 状態変数を $x_i(0)=0$ に, 観測不確実性リスクを 0 にする ($\tau_i=0$ とする) ことが可能である. ロボットは次節で示す CP 推定モデルにおける $\hat{\sigma}_i$ について, 観測データから推定, 更新を行う. また, x_i が x_{th} を超えていた場合,

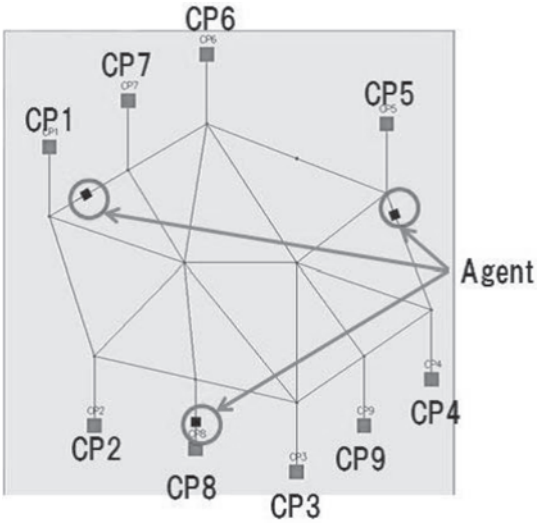


Fig. 1. Patrol map of Check Point

その事実を知ることができ, それに伴い非定常性の推定を変える. 観測から推定した CPi の非定常性 $\hat{\sigma}_i$ を基に CPi のリスク H を見積もり, 巡回スケジューリングをリアルタイムで更新し, リスクマネジメント行う.

2.3.2. Check Point 推定モデルの設定

CP 推定モデルには時間変化する正規分布に従う確率変数を与える. 時間変化する正規分布とは, 式 (2) で表され, τ_i が上昇すると共に, 見かけの分散 $(\hat{\sigma}_i\tau_i)^2$ が上昇し, それに伴い, 状態変数 x_i が閾値を超える確率が高くなるモデルである.

$$\hat{p}(x_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\hat{\sigma}_i\tau_i}\exp\left\{-\frac{x_i^2}{2(\hat{\sigma}_i\tau_i)^2}\right\} \tag{2}$$

状態変数 x_i は $N(0, (\hat{\sigma}_i\tau_i)^2)$ に従う確率変数と推定される. また, 推定非定常性 $\hat{\sigma}_i$ の初期値として $\hat{\sigma}_{i0}$ を与える. この初期値 $\hat{\sigma}_{i0}$ は, 初期推定非定常性の不確実性 $\hat{\sigma}_0$ を分散として持つ正規分布によって確率的に決定される. $\sigma_0 = 0$ ならば $\sigma_i = \hat{\sigma}_{i0}$ となるが σ_0 が大きくなるに連れて $|\sigma_i = \hat{\sigma}_{i0}|$ が大きくなる確率が高くなる.

$$p(\hat{\sigma}_{i0}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_0}\exp\left\{-\frac{\hat{\sigma}_{i0}-\sigma_i}{2\sigma_0^2}\right\} \tag{3}$$

さらに, 本研究では, 観測不確実性リスクを情報理論のエントロピーで定式化する. 式 (2) に対してエントロピー H_i を計算してみると,

$$\begin{aligned} H_i &= -\int_{-\infty}^{\infty}\hat{p}(x_i)\log\hat{p}(x_i)dx \\ &= \log\sqrt{2\pi e}\,\hat{\sigma}_i\tau_i \end{aligned} \tag{4}$$

となる. これを見ると, H_i は非定常性を示す $\hat{\sigma}_i$ に依存し, 時間と共に上昇することが分かる. また, 状態変数の閾値を x_{th} とすると x_{th} の, 推定存在確率が 0.1%を超えると危険であるとロボットは判断することにする (この x_{th} の推定存在確率の設定によって, ユーザーのミスを許す許容範囲を設定できる). x_{th} の存在確率が 0.1%となる $(\int_{x_{th}}^{\infty}\hat{p}(x_i)dx_i = 0.1)$ ときの見かけの分散 $(\hat{\sigma}_i\tau_i)^2$ を σ_{th}, 観測不確実性リスク H_i を H_{th} とすると,

$$\sigma_{th} = \hat{\sigma}_i\tau_i \tag{5}$$

$$H_{th} = \log\sqrt{2\pi e}\,\sigma_{th} \tag{6}$$

となる. 上 2 式はそれぞれ x_{th} の推定存在確率が 0.1%となることと同義になるため, H_{th} が観測不確実性リスクの閾値と設定できる.

3. EDF scheduling with adaptive Risk Estimation (EDFRE)

3.1. EDFRE の概要

提案する EDFRE はリスクマネジメント問題を解くために開発されたアルゴリズムで大きく 3 つの部分からなる. 1 つ目は, CPi の観測データからベイズ推定を用いた CPi の非定常性の推定アルゴリズム, 2 つ目は, 推定された非定常性から CPi のリスクをエントロピーを用いて定式化し, それに基づく CPi の目標観測インターバル決定アルゴリズム, 3 つ目は, 目標観測インターバルに基づく EDF を用いた巡回スケジューリングアルゴリズムである.

3.2. 非定常性推定アルゴリズム

ロボットは前述した CPi 推定モデルにおける $\hat{\sigma}_i$ をオンラインベイズ推定により, 推定, 更新する[11]. まず, ベイズ推定を行うために観測データの標準化を行う. CPi の観測から得た y_{in} (CPi の n 番目の観測値 x_i) と τ_{in} (CPi の n 番目の観測値 x_i を得たときの τ_i) から正規分布の標準化を用いて, $N(0, (\hat{\sigma}_i\tau_{in})^2)$ に従う値 y_{in} を $N(0, (\hat{\sigma}_i)^2)$ に従う値 z_{in} に式 (7) を用いて変換する.

$$z_{in} = \frac{y_{in}}{\tau_{in}} \tag{7}$$

これを観測データとし, ベイズ推定を行う. ベイズ推定を行うためのベイズの定理は母数 θ, データ x とすると以下の式で表される.

$$p(\theta|x) = \frac{l(\theta|x)p(\theta)}{k} \tag{8}$$

$p(\theta|x)$ は事後分布, $l(\theta|x)$ は観測結果から前提条件が何であったか推測する尤もらしさを表す数値である尤度, $p(\theta)$ は事前分布である. 分母の k は分子の積分値が 1 となるための定数であり $k = \int(\text{分子})\,d\theta$ である. 本研究では, $\theta = \hat{\sigma}_{in}^2$, $x = z_{in}$ となる. まず, 尤度から決定していく. $l(\hat{\sigma}_{in}^2|z_{in})$ は, CP 推定モデルが正規分布であるので,

$$l(\hat{\sigma}_{in}^2|z_{in}) = (2\pi\hat{\sigma}_{in}^2)^{-\frac{1}{2}}\exp\left\{-\frac{z_{in}^2}{2\hat{\sigma}_{in}^2}\right\} \tag{9}$$

となる. 次に事前分布には, 初回は自然共益分布を用い, 以降は, 前回の推定で得た事後分布 $p(\hat{\sigma}^2_{i(n-1)}|z_{i(n-1)})$ を用いる (式 (11)). よって, 事前分布 $p(\hat{\sigma}^2_{in})$ は

$$p(\hat{\sigma}^2_{in}) = p(\hat{\sigma}^2_{i(n-1)}|z_{i(n-1)}) = \frac{1}{k}(\hat{\sigma}^2_{i(n-1)})^{-\frac{\nu_{i(n-1)}}{2}-1}\exp\left\{-\frac{\lambda_{i(n-1)}}{2\hat{\sigma}^2_{i(n-1)}}\right\} \quad (10)$$

となる. ここで, $\nu_{i(n-1)} = n-1$, $\lambda_{i(n-1)} = \Sigma_{k=1}^{n-1} z^2_{ik}$ である. よって, 事後分布 $p(\hat{\sigma}^2_{in}|z_{in})$ は, 式 (9) (10) を式 (8) に代入し, $\nu_{in} = \nu_{i(n-1)}+1, \lambda_{in} = \lambda_{i(n-1)}+z^2_{in}$ とおくと,

$$p(\hat{\sigma}^2_{in}|z_{in}) = \frac{l(\hat{\sigma}^2_{in}|z_{in})p(\hat{\sigma}^2_{in})}{k} = \frac{1}{k}(\hat{\sigma}^2_{in})^{-\frac{\nu_{in}}{2}-1}\exp\left\{-\frac{\lambda_{in}}{2\hat{\sigma}^2_{in}}\right\} \quad (11)$$

となる. よって, $\hat{\sigma}^2_{in}$ の事後分布は, 逆カイ 2 乗分布 $\chi^{-2}(\nu_{in}, \lambda_{in})$ となり, この分布の平均 $\frac{\lambda_{in}}{\nu_{in}-2}$ を点推定値として $\hat{\sigma}^2_i$ を更新し, CPi 推定モデルが更新される.

3.3. 目標観測インターバル決定アルゴリズム

前節で得た CPi の正規分布 $N(0, (\hat{\sigma}_{in}\tau_{in})^2)$ にエントロピー H_i を計算し, 状態変数 x_i の閾値 x_{th} から, 観測不確実性リスクの閾値 H_{th} を求めると, 式 (6) となる. 以上から H_i が H_{th} を超えるまでの時間 $\Delta\tau_i$ を求めることができる. これが, 目標観測インターバル (Deadline) となる. 式 (4) の左辺に閾値 H_{th} を代入し, さらに両辺をネピア数 e の乗数とすると,

$$e^{H_{th}} = 1+\sqrt{2\pi e}\,\hat{\sigma}_i\Delta\tau_i \quad (12)$$

$$\Delta\tau_i = \frac{e^{H_{th}}-1}{\sqrt{2\pi e}\,\hat{\sigma}_i} \quad (13)$$

となる. (ここで, 式 (12) の右辺の $+1$ は $e^{H_{th}} < 1$ とならないため, つまり, $H_{th} > 0$ となるための措置である.) この $\Delta\tau_i$ が Deadline となり, $\Delta\tau_i - \tau_i$ が Deadline までの残り時間となる. これらを EDF に用いて巡回スケジュールを決定する.

3.4. 巡回スケジューリングアルゴリズム

ロボットは, H_i が H_{th} を超えないよう, かつ総移動距離を最小限に抑えたい. さらに H_i が H_{th} に近づくまで移動せず待機することにより過度な観測が減るため, 移動距離は削減され, さらに最適化されることが期待される. 待機する時間の決定法は, CP を n_c 個設置, ロボット数が n_r 体のとき, 1 体のロボットが負担するであろう CP は $c = n_c/n_r$ 最も移動時間がかかる CP 間の移動時間を t_{max} とすると, $\Delta\tau_i$ から今後, 訪れる予定の CP への移動時間を引いた時間 $t_{i,rest}$ が正の間は待機していられることになる. つまり,

$$t_{i,rest} = \Delta\tau_i - ct_{max} \quad (14)$$

よって, $t_{i,rest} < 0$ となるまで待機することになる. 以上の 3 つのアルゴリズムを統合した EDFRE の流れを示す.

(1) CP に到着
(2) x_{in}, τ_{in} を観測
(3) $x_i \to 0, H_i \to 0 (\tau_i \to 0)$
(4) $\hat{\sigma}_i$ を更新
(5) 他ロボットの目的地でない CP を $\delta\tau_i - \tau_i$ の昇順に整理
(6) 自分が CPi に一番近いかどうかを昇順に判断
(7) 自分が一番近い CP を発見したら, そこを次の目的地とする
(8) $t_{i,rest} < 0$ となるまで待機して, 移動
(9) (1) に戻る

4. Multi-Robot System (MRS) の特性評価手法

我々が提案する評価手法は, タスクに対する評価関数を時間微分することによって得られる dP を時間に対してプロットすることにより, 速応性 T_r, 安定性 E_1, タスクに対する平均パフォーマンス dP_a を同時に評価することが可能である (Fig. 2). (ただし, dP は正確に時間微分した値である必要性はなく, 得られるグラフの平滑化のために, 移動平均を用いてもよい.) dP_a は dP がサチュレーションしたときの平均値を指し, 速応性 T_r は dP が dP_a に達するまでの時間と定義する. 安定性 E_1 はサチュレーションしてからの dP の dP_a との平均誤差と定義する. また, 恣意的にアクシデントを加えることにより, そのアクシデントに対する MRS の適応性評価も行うことが可能である. 一般的に, アクシデントが発生したときの dP の振る舞いは, そのアクシデントに対する MRS に適応性が備わっているなら, Fig. 2 のようになることが予測される. Fig. 2 は $t = 175$ のときアクシデントが発生したときの想定されるグラフ形状を示している. このとき, アクシデント発生後の平均パフォーマンス dP'_a を定義すると, dP'_a に達するまでの時間 Δt を Ricovery time と定義でき, また, Ricovery rate R を以下の式で定義できる. また, アクシデントが発生してからの安定性 E_2 も E_1 と同様に dP の dP'_a との平均誤差と定義する.

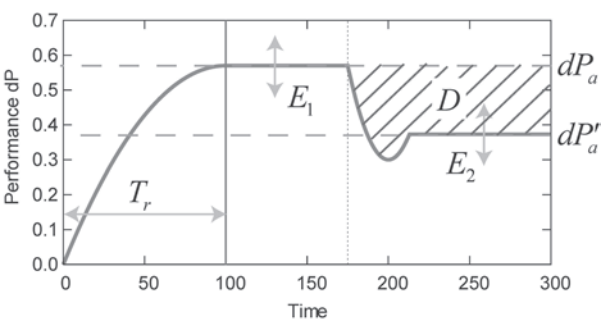


Fig. 2. Evaluation method of characteristics

これらの適応性指標は現段階ではアクシデントの種類や大きさに依存する指標となっている.

$$R = \frac{dP_a'}{dP_a} \tag{15}$$

さらに, アクシデントによって生じた損失 D は,

$$D = \int_t^{t+\alpha} (dP_a - dP(t))dt \tag{16}$$

以上の MRS 特性評価指標を本論文では提案し, 次章でリスクマネジメントシステムの特性評価を行う.

5. シミュレーション

5.1. 目　　的

まず, 提案手法の理論検証と EDFRE が推定非定常性の初期値不確実性に対する適応性を確認するために, EDFRE と simpleEDF それぞれで, 推定非定常性の初期値不確実性 σ_0 (σ_0 を大きくすると初期値 $\hat{\sigma}_{i0}$ の精度が下がる) を変化させてシミュレーションを行う (シミュレーション 1). 次に, MRS の特性評価手法を検討するために, リスクマネジメント実行中に恣意的にアクシデントを発生させるシミュレーションを行い, 特性評価を行う (シミュレーション 2).

5.2. シミュレーション 1

5.2.1. シミュレーション条件

状態変数 x_i の閾値 x_{th} は $x_{th}=33$ と設定する. $x_i=33$ の存在確率が 0.1%となるのは確率分布が $N(0,10.5^2)$ となるときであるため, 式 (6) に $\sigma_{th}=10.5$ を代入し計算すると, 観測不確実性リスクの閾値は $H_{th}=3.8$ となる. シミュレーションは 500[s] 回し, CP 数 $n_c=9$, ロボット台数 $n_r=3$ である. このとき, 各手法において初期推定値不確実性 σ_0 を 0〜2.0 まで 0.1 ずつ変化させ, 各値で 10 回実験を行い, パフォーマンス P の平均と標準偏差をプロットしていく. 比較対象の simpleEDF は初期条件を基にマップを 3 つの領域にクラスタリングすることにより, 初期値 $\hat{\sigma}_{i0}$ と $n_r=3$ においての最適な巡回方法が導かれる. ただし, 提案手法のように CP の観測による $\hat{\sigma}i$ の推定, 更新は行わないため, $\hat{\sigma}_{i0}$ に対する最適解で巡回を続ける. この simpleEDF と EDFRE で, 初期推定非定常性の不確実性の変化によるパフォーマンス P の変化を比較することで, EDFRE の有効性を示す. 評価関数 P はロボットの $\Delta t=1$ における移動距離を $v(=160)$, CP が状態変数を出力するループ間隔を Δt $(=0.25)$ とすると

$$P = \frac{tvn_r}{d\left(1+\exp\left\{n_m - \frac{tn_c}{1000\Delta t}\right\}\right)} \tag{17}$$

と定義する. この評価関数は, 移動距離は短く, ミス回数は少いとき高い評価を得ることができる. ここで, 式 (17) における $-tn_c/1000\Delta t$ は, $t=500$ のときのミスを許す許容範囲である 0.1% に相当するミス回数である.

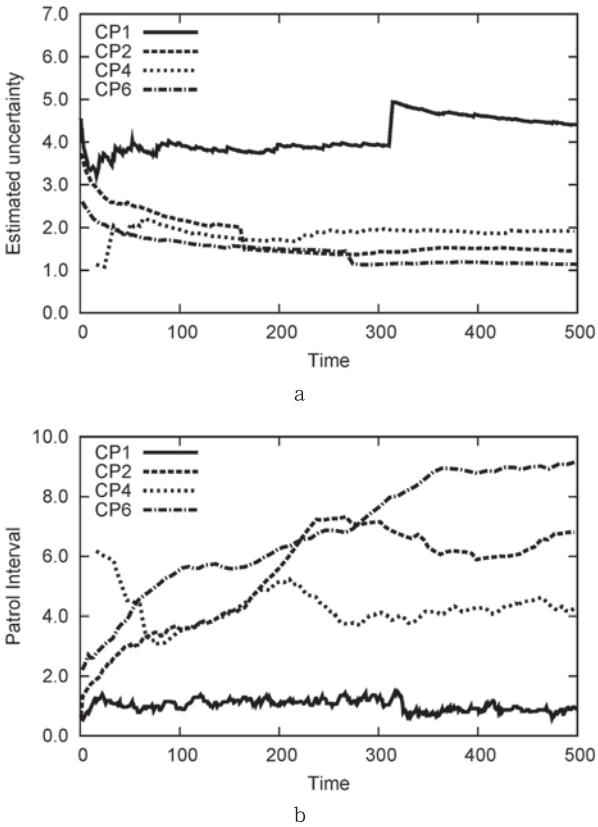


Fig. 3. Correlation between estimated variance and patrol interval.
(a) Transition of estimated variance
(b) Transition of patrol interval

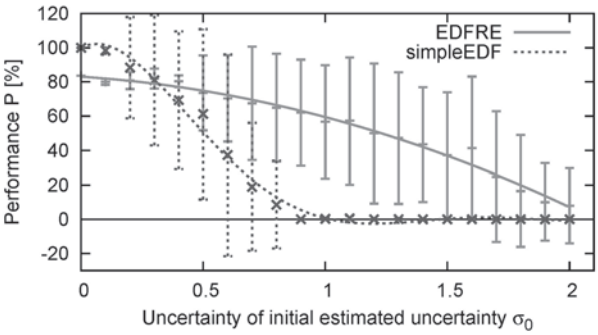


Fig. 4. Comparison between EDFRE and simpleEDF

5.2.2. 結　　果

Fig. 3 から, 推定非定常性 $\hat{\sigma}_i$ と訪問時間間隔 $\Delta\tau_i^*$ の相関を確認する. $\hat{\sigma}_i$ が高い CP には $\Delta\tau_i^*$ が短く, 逆に $\hat{\sigma}_i$ が低い CP には $\Delta\tau_i^*$ が長い. よって, 提案アルゴリズムが有効に機能していることが確認できる. Fig. 4 より, EDFRE に対する近似曲線を y_1, simpleEDF に対する近似曲線を y_2 とすると, $y_1=y_2$ を解くと $\sigma_0=0.31$ のとき, y_1 と y_2 は交わる. よって, 環境の非定常性 $\sigma_0 \leq 0.31$ の

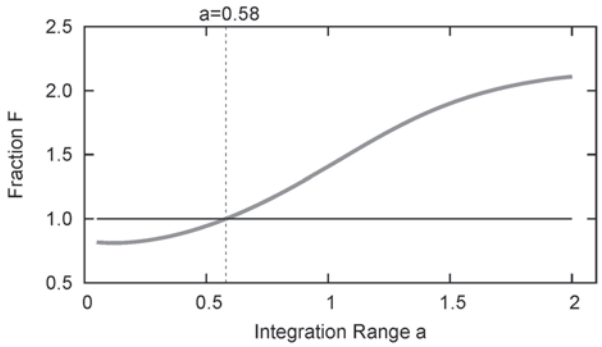


Fig. 5. Performance ratio curve F(a)

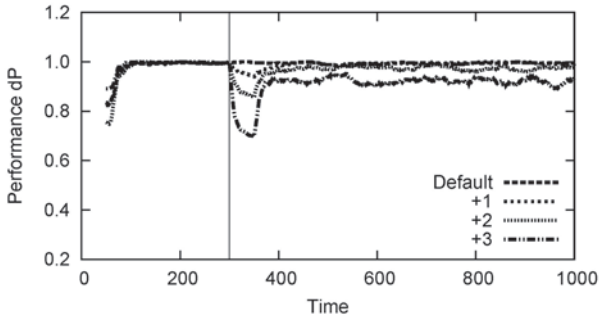


Fig. 6. Evaluation of adaptability for environmental variation (case 1)

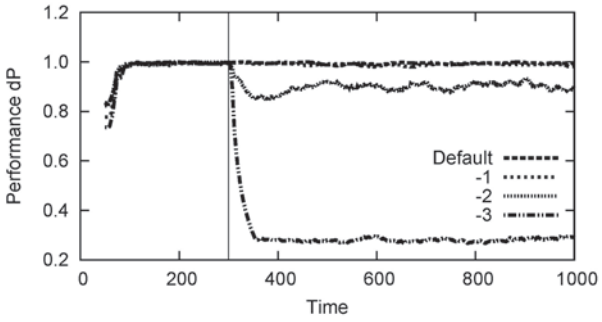


Fig. 7. Evaluation of adaptability for breakdown (case 2)

ときは, simpleEDF による最適手法が有効だが, $\sigma_0 \geq 0.31$ のとき EDFRE の方が P が高くなることが示された. また, 各近似曲線を $0 \leq \sigma_0 \leq a$ の範囲で積分した値 $(A_1(a), A_2(a))$ の比 $F(a)$ を見ることにより, 未知の環境に対するアルゴリズムの期待性能評価を比較する.

$$F(a) = \frac{A_1(a)}{A_2(a)} = \frac{\int_0^a y_1 d\sigma_0}{\int_0^a y_2 d\sigma_0} \tag{18}$$

Fig. 5 を見ると, $\sigma_0 = 0.53$ のとき $F=1$ となり, $0 \leq \sigma_0 \leq 2$ の範囲では, EDFRE は simpleEDF に比べ 2.96 倍有効であることを示し, EDFRE が非定常性に対する適応性に優れいることが確認できた.

Table 1. The result of evaluation indices of charactristics

	cace1			cace2		
	1	2	3	1	2	3
$T_r[s]$	74					
dP_a	0.9938					
$E_1[\%]$	0.2971					
dP'_a	0.9932	0.9734	0.9217	0.9938	0.9018	0.2801
$E_2[\%]$	0.3709	0.6719	0.9606	0.2971	1.0424	1.8620
$\Delta t[s]$	96	70	68	0	117	52
$R[\%]$	99.93	97.94	92.74	100	90.74	28.18
D	3.3568	19.558	60.775	0	66.511	485.75

5.3. シミュレーション 2

5.3.1. シミュレーション条件

提案する MRS 特性評価手法を検討するために, シミュレーションをスタートしてから, $t=300$ [s] 時にアクシデントを発生させ, システム特性評価を行う. スタート時, CP の非定常性の平均値 $\bar{\sigma}=3.0$, ロボット台数 $n_r=4$ という条件で, $t=300$ [s] に「CP の非定常性の平均値 $\bar{\sigma}$ を変化させる (case 1)」と「ロボットが故障する (case 2)」の 2 種類を実験する. その際, case 1 では, $\bar{\sigma}$ を +1, +2, +3 (各 σ_i を +1, +2, +3) の三種類, case 2 では, 故障する台数が 1, 2, 3 台の三種類 (n_r を −1, −2, −3) をそれぞれ行う. そして, それぞれ 10 回実験し, 評価関数 $dP(t)$ の平均値をプロットしていく. 評価関数 $dP(t)$ は m_t を単位時間当たりに起こったミス回数 (状態変数 x_i が閾値 x_{th} を超えた回数) とすると

$$N_m(t) = \frac{1}{50} \sum_{k=t-50}^{t} m_k$$
$$dP(t) = \frac{1}{1+N_m(t)} \tag{19}$$

で定義する. 式 (19) はグラフ平滑化のため, 移動平均を算出している.

5.3.2. 結　　果

Fig. 6 に case 1 のプロット結果を, Fig. 7 に case 2 のプロット結果を示し, それぞれのグラフから得られた特性評価指標を Table 1 に示す. まず, case 1 の場合, Fig. 6 より, $t=300$ [s] で CP の非定常性が変化すると, それまでの推定値と誤差が生じるので, dP は一時的に減少するが, 観測により推定値の精度が回復することで, dP が回復していくことが分かる. CP の非定常性の変化の度合いによって, 推定精度の回復にかかる時間が異なることも分かる. Table 1 で, Ricovery rate R を見てみると, どのパターンも 90% 以上の回復率を示しており, CP の非定常変化に対する適応性の高さが示された. 一方, case 2 の場合, Fig. 7 より, $t=300$ [s] でロボットが故障すると, 故障台数が 1 台のときは, 全く影響されな

いことが示され, 初期条件のロボット台数が 4 台というのが冗長性を有していたことが分かる. さらに, 故障台数 2 台のときは, $R=90.74$ [%] と高い水準で dP が維持されることが示された. しかし, 故障台数 3 台のときは, Fig. 7 のグラフ形状からも, Table 1 の各特性評価指標からも, dP の低下が著しく, システムとしての機能を維持できていないことが示される. よって, このシステムは, ロボットが 3 台以上故障するような事態には, 耐えられないことが示された. 以上のように, 提案するグラフ形状と特性評価指標を見ることにより, システム評価が容易かつ妥当性を持って評価できることが分かる. 今回の考察では, 専ら Ricovery rate R に注視したが, タスクやシステムによっては, 注視すべきポイントは異なってくるだろう. そういった意味でも, 様々なタスク, システムを評価可能な手法として期待できる.

6. ま　と　め

本研究では, 非定常観測対象に対して観測不確実性リスクを軽減するための巡回をリスクマネジメントとし, これを各自が意思決定機構を有する自律ロボット群が自動的に行うシステムを開発することと, MRS の特性評価手法を提案することを目的としていた. そこでまず, 非定常観測対象のモデル化および観測不確実性リスクの定式化とロボットの設定を行い, リスクマネジメント問題をモデル化した. 次に, このリスクマネジメント問題を解くために, EDF scheduling with adaptive Risk Estimation (EDFRE) を提案した. EDFRE は 3 つのパートから構成されている. 1 つ目は, 観測対象の状態量観測により, check point 推定モデルをオンラインベイズ推定により推定, 更新するアルゴリズム. 2 つ目は, エントロピーで表される観測不確実性リスクを許容リスク以内に保つための目標巡回インターバル決定アルゴリズム. 3 つ目に目標巡回インターバルに基づいた巡回スケジューリング決定アルゴリズム. そして, この EDFRE を実装したロボット群からなるリスクマネジメントシステムを用いて, 非定常観測対象のリスクマネジメントに成功しアルゴリズムの有効性を示した. また, 初期推定値に対する最適巡回手法 (simpleEDF) と提案手法である EDFRE を初期推定値の不確実性を変化させ, 比較し EDFRE が初期推定値の不確実性への適応性に優れていることを示した. また, MRS の特性評価指標を評価関数の時間微分を時間に対してプロットしたグラフから算出し, 評価することを試み, MRS の速応性, 安定性, タスクに対する評価, アクシデントに対する適応性を定量的に評価した. 今後の課題としては, 適応性評価のさらなる一般化と, 特性評価指標をロボットの行動決定アルゴリズムにフェードバックした新たな行動決定アルゴリズムの提案を挙げる.

参 考 文 献

1) Tolga Bektas: “The multiple traveling salesman problem: an overviewof formulations and solution procedures”, Omega, **34** (2006) pp. 209–219.
2) Olli Braysy: “Vehicle Routing Problem with Time Windows, Part I: Route Construction and Local Search Algorithms” TRANSPORTATION SCIENCE, Vol. **39**, No.1 (2005) pp. 104–118.
3) Olli Braysy: “Vehicle Routing Problem with Time Windows, Part II: Metaheuristics”, TRANSPORTATION SCIENCE, Vol. 39, No.1 (2005) pp. 119–139.
4) J. Stankovic, M. Spuri, K. Ramamritham, G. Buttazzo, “Deadline Scheduling for Real-time Systems: EDF and Related Algorithms”, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998.
5) Anand Srinivasan and James H. Anderson: “Fair scheduling of dynamic task systems on multiprocessors”, Journal of Systems and Software, Vol. **77**, Issue 1 (2005) pp. 67–80.
6) J. Goossens, and P. Richard: “Overview of real-time scheduling problems”, ninth international workshop on project management and Scheduling, (2004) pp. 13–22.
7) Huan Lia, Krithi Ramamritham, Prashant Shenoy, Roderic A. G rupen and John D. Sweeney: “Resource management for real-time tasks in mobile robotics”, Journal of Systems and Software, Vol. **80**, No.7 (2007) pp. 962–971.
8) Ella M. Atkins, Tarek F. Abdelzaher, Kang G. Shin and Edmund H. Durfee: “Planning and Resource Allocation for Hard Real-time, Fault-Tolerant Plan Execution”, Autonomous Agents and Multi-Agent Systems, Vol. 4, No. 1–2 (2001) pp. 57–78.
9) Sigal Bermana, Edna Schechtmana and Yael Edan: “Evaluation of automatic guided vehicle systems”, Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, Vol. **25**, Issue **3**, (2009) pp. 522–528.
10) H. Van Dyke Parunak and Sven Brueckner: “Entropy and Self-Organization in Multi-Agent Systems”, Proceedings of the Fifth International Conference on Autonomous Agents, (2001) pp. 124–130.
11) Peter M. Lee: “Bayesian Statistics: An Introduction (Arnold Publication)”, Wiley, (2009).

Ge/Si1-xGex/Si 微細加工構造における異方性局所歪の評価と制御

中塚 理* 水谷卓也** 望月健太**
酒井 朗*** 近藤博基** 財満鎭明**

Characterization and Control of Asymmetric Local Strain of Ge/Si1-xGex/Si Microfabricated Structures

Osamu NAKATSUKA*, Takuya MIZUTANI**, Kenta MOCHIZUKI**,
Akira SAKAI***, Hiroki KONDO** and Shigeaki ZAIMA**

We have proposed a novel method to form by microfabrication a uniaxial tensile strained Ge layer due to the elastic strain relaxation of a $Si_{1-x}Ge_x$ buffer layer on a Si(001) substrate. A fully strain relaxed Ge layer on a compressive strained $Si_{0.60}Ge_{0.40}$ was epitaxially grown on Si(001) substrate, and striped-line or checker-board mesa pattern were fabricated with the width of 200〜250 nm along the direction of Si 110. In the case of the striped-lines structure, the strain of the $Si_{0.60}Ge_{0.40}$ layer was found to be elastically relaxed only along the direction perpendicular to lines by the measurement of x-ray diffraction two dimensional reciprocal space mapping. As a result, a uniaxial tensile strained Ge layer was formed. The value of the uniaxial tensile strain in the Ge layer is estimated to be 0.34%. On the other hand, in the case of the checker-board mesa pattern, the strain of the $Si_{0.60}Ge_{0.40}$ layer was elastically relaxed along the biaxial direction to Si 110 and 1-10, and the biaxial tensile strain in the Ge layer was realized.

1. 序　　論

次世代の超々大規模集積回路 (ULSI) に向けた Si 系金属－絶縁物－半導体電界効果型トランジスタ (MOSFET) の駆動電流特性向上のために, Si 以上の高キャリア移動度材料である Ge のチャネル領域への導入が検討されている. 近年では, 現在実用化されている歪 Si チャネルの移動度を超える高移動度実現の必要性から, Ge への歪印加による更なる高移動度化が期待されている[1]. Ge においては歪構造の最適化, 例えば, 正孔についてはチャネル方向に圧縮歪, チャネルに垂直な方向に伸長歪を導入することで, より効果的な移動度向上を実現できる[2]. 一方, 次世代ナノスケール電子デバイスにおける物性バラつきの抑制や性能向上のためには, 三次元構造に微細加工された局所領域において, 適切な歪構造を設計, 制御する技術も要求されている. 今回我々は, Si 基板上においてメサ状に微細加工された $Si_{1-x}Ge_x$ 層の弾性的歪緩和[3]を利用して, 上層の Ge 層に伸長歪を含む異方性を持った歪構造を実現する手法を新たに提案し, その歪構造の評価および制御に関する研究開発を行った.

2010 年 1 月 25 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋大学大学院工学研究科)
** 名古屋大学大学院工学研究科
*** 大阪大学大学院基礎工学研究科

2. 提案した歪印加手法の概念および試料作製条件

図 1 に我々が提案した異方性歪構造形成の概念図を示す. はじめに, Si(001) 基板上に pseudomorphic な $Si_{1-x}Ge_x$ 層をエピタキシャル成長させ, さらにその上に歪緩和した Ge 層をエピタキシャル成長させる. この時点で, Si 基板上の $Si_{1-x}Ge_x$ 層には圧縮歪が内包されている点が重要である. この歪緩和 Ge/歪 $Si_{1-x}Ge_x$/Si(001) 構造を微細なメサ構造に加工することで, $Si_{1-x}Ge_x$ 層では圧縮歪を緩和するために弾性的な歪緩和が生じる. この時, Ge 層と $Si_{1-x}Ge_x$ 層との間で転位の導入などによる歪緩和が起こられなければ, 歪緩和した $Si_{1-x}Ge_x$ 層からの応力を受けて, Ge 層には伸長歪が導入される. メサ構造を細線状にすることで, 細線の短軸方向にのみ $Si_{1-x}Ge_x$ 層の弾性的歪緩和を誘起し, その結果, Ge 層に

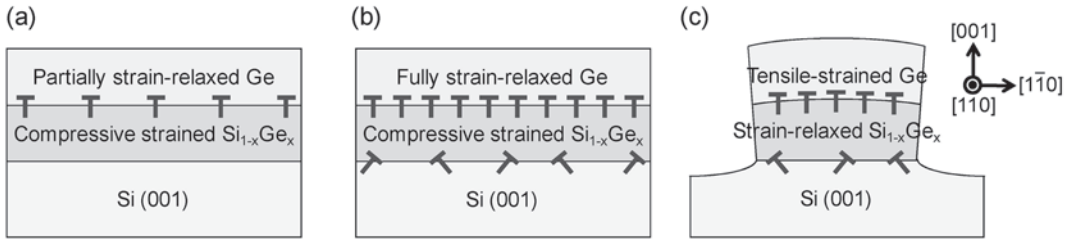


図 1. 微細加工による異方性歪 Ge/Si$_{1-x}$Ge$_x$ 構造形成技術の概念図. Si$_{1-x}$Ge$_x$ 層の微細加工に伴う弾性的歪緩和によって Ge 層に伸長歪を導入する. 図は断面構造を示している. (a) Si$_{1-x}$Ge$_x$ 層および Ge 層成長直後, (b) 熱処理等による Ge 層の歪緩和後, (c) メサ構造への微細加工後. 図中の “T” マークは界面に導入された転位を示している.

は細線短軸方向には伸長歪を導入し, 長軸方向には無歪あるいは圧縮歪を残すことが可能となる.

本研究では, 超高真空分子線エピタキシー装置を用いて, Si(001) 基板上に膜厚 35〜200 nm の pseudomorphic な Si$_{1-x}$Ge$_x$ 層をエピタキシャル成長し, その上に臨界膜厚以上の成長によって歪緩和させた膜厚 20〜35 nm の Ge 層を成長した. 一部の試料には, 成長後の Ge 層内に残る圧縮歪緩和のため, 熱処理を施した後, 電子線リソグラフィーおよび反応性イオンエッチングを用いて, Ge/Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 層を細線幅 100〜250 nm の細線状あるいは一辺が 200 nm の正方形状のメサ構造に微細加工を施した.

3. 結果および考察

はじめに, Ge/Si$_{1-x}$Ge$_x$ 積層構造を細線幅 100 あるいは 250 nm の細線状メサ構造, あるいは一辺が 200 nm の正方形状に微細加工を施した. 典型的な加工後の細線状および正方形状試料の走査電子顕微鏡像 (SEM) 像を図 2 に示す.

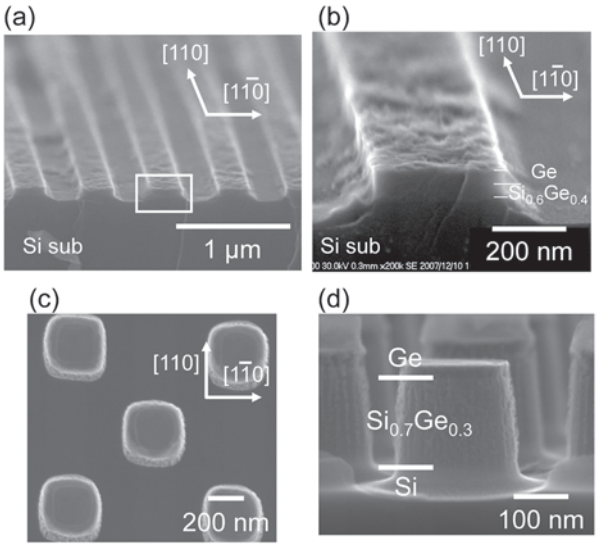


図 2. 作製した試料の SEM 像.
(a) 細線状加工試料, (b) その拡大像, (c) 正方形状加工試料, (d) その拡大像.

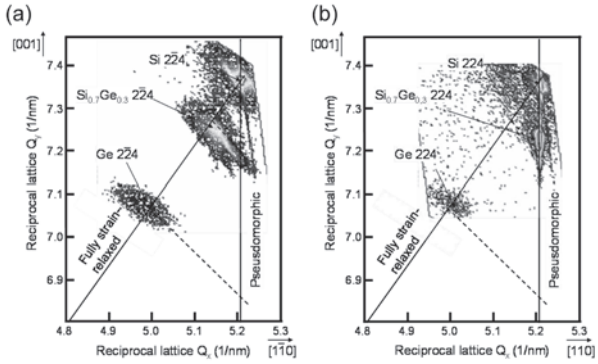


図 3. 細線構造形成後の Ge/Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$/Si(001) 試料における, (a) [1-10] および (b) [110] 方向から X 線を入射して測定した Si 224 逆格子点周辺の XRD-2 DRSM パターン.

X 線回折 2 次元逆格子マッピング (XRD-2DRSM) 測定によって, Si$_{1-x}$Ge$_x$ 層および Ge 層の歪量を評価した. 細線構造形成後の試料に対して, [1-10] および [110] の 2 つの方向から X 線を入射して測定した Si 224 逆格子点周辺の XRD-2 DRSM パターンを, それぞれ図 3(a) および 3(b) に示す. 図中, 横軸は [1-10] あるいは [110] 方向の逆格子長, 縦軸は [001] 方向の逆格子長である. Si224 逆格子点を通る垂直線は基板 Si と同じ面内格子定数に対応しており, この線上に逆格子点が観測されれば, pseudomorphic なエピタキシャル成長を示している. 一方, Si224 逆格子点を通る斜線は, 逆格子点と原点とを結んでおり, この斜線上に逆格子点が観測されれば, 完全歪緩和した結晶構造に対応する. 歪緩和 Ge/歪 Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 積層構造を細線状に微細加工後, [1-10] 方向にのみ Si$_{0.6}$Ge$_{0.4}$ 層の弾性的緩和が生じ, その結果, Ge 層には伸長歪が加わっていることがわかる. 一方で, [110] 方向の Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 層は微細加工後も pseudomorphic な状態を保っており, その上層の Ge 層には異方的な歪構造が実現されていることを明らかにした.

Ge(20 nm)/Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ (200 nm)/Si(001) 積層構造の細線および正方形状の微細加工前後における, Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ および Ge 層の面内歪量を, それぞれ図 4(a) および 4(b) にまとめた. これらの歪量は XRD-2DRSM 測定によって

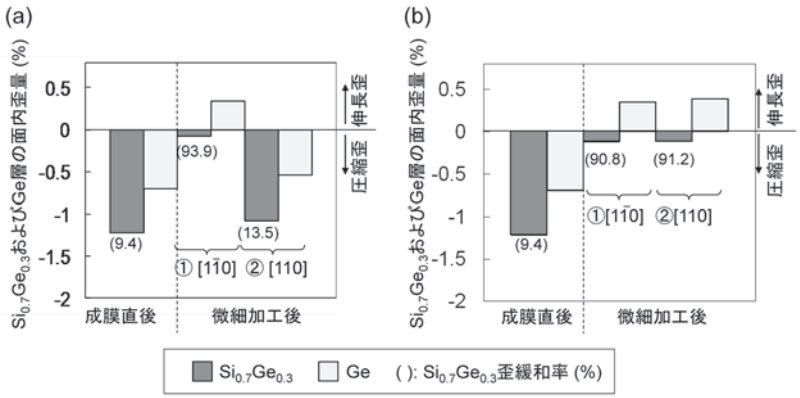


図 4. Ge(20 nm)/Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$(200 nm)/Si(001) 積層構造の (a) 細線状および (b) 正方形状試料の微細加工前後における, Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ および Ge 層の面内歪量.

評価された.

細線状試料の場合, 成膜直後においては, Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 層の歪緩和率は 9.4% で, 十分な圧縮歪が内包されている. この積層構造に [110] 方向に伸びる細線状の微細加工を施すことで, [1-10] 方向にのみ弾性的歪緩和が生じ, 歪緩和率 93.9% にまで Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 層の歪緩和が進むことがわかる. 一方で, Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 層の [110] 方向の歪緩和率は 13.5% にとどまっており, 圧縮歪が残留している. Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 層の一軸方向への歪緩和の結果, 成膜直後には Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 層上層で圧縮歪が残っていた Ge 層において, [1-10] 方向にのみ 0.34% の伸長歪が導入されていることが明らかになった. 一方, 正方形状試料の場合, 微細加工後において, [1-10] および [110] の方向に Si$_{0.7}$Ge$_{0.3}$ 層の弾性的な歪緩和が生じ, 両方向ともおよそ 91%の歪緩和率に達する. その結果, Ge 層には 0.38% の二軸性の伸長歪が加えられることが明らかになった.

これらの歪構造の実現によって, キャリア移動度の向上やエネルギーバンドギャップ縮小に伴う光検出波長の広帯域化が期待できる. Ge に対するピエゾ抵抗効果の測定などによる報告[2)4)]から予想されるキャリアの移動度向上量を推算した. 今回実現したような細線短軸方向に 0.34% の伸長歪, 長軸方向に 0.54% の圧縮歪が導入された異方性歪構造の場合, 細線長軸方向への正孔伝導ではバルク Ge に比べて約 40%, また, 細線短軸方向への電子伝導では約 80% の移動度向上が期待できる. また, 等方的な二軸性伸長歪を導入した試料において, その伸長歪量からは GeΓ 点におけるエネルギーバンドギャップが 0.77eV と推測され, バルク Ge の同バンドギャップ 0.80eV よりも挟バンドギャップ化が起こっているものと考えられる. これは, 光の検出波長がバルク Ge の 1.55 μm から 1.61 μm まで, 長波長側に広帯域化したことを意味している. 今後, 歪量を増加させることでさらなる広帯域化, および Ge への歪印加による直接遷移化も期待できる.

4. 結　　論

Ge/Si$_{1-x}$Ge$_x$/Si ヘテロエピタキシャル構造の微細加工によって, Ge 層に伸長歪を加えると同時に局所的に異方性の歪構造を実現する手法を提案し, これを実証した. Ge/Si$_{0.6}$Ge$_{0.4}$/Si(001) 構造に線幅 250 nm 程度の細線構造の微細加工を施すことで, Si$_{0.6}$Ge$_{0.4}$ 層の弾性的歪緩和を起こし, その上層の Ge 層に 0.34% の一軸性の伸長歪を印加できることを示した. また, 等方的な正方形状の微細加工を施すことで 0.38% の二軸性伸長歪を印加できることを実証した.

今回, バッファ層が内包する歪と微細加工による弾性的な歪緩和の利用によって, その上層に任意の方向性を持った異方性局所歪構造を実現可能なことを実証できた. このような微細加工による歪構造制御は, 将来のナノスケールデバイスにおける電子物性制御のために, ますます重要な技術となる. 今後の応用に向けては, 微細領域における局所的な歪分布構造とそのバラつきの解明および制御が重要である. また, 微細化のみならず, 積層構造, 面方位, 形状などの最適化により, 適切な歪分布を有する試料構造を実現し, 実デバイスにも応用可能な歪制御技術の構築を目指していきたい.

参 考 文 献

1) S. Takagi, T. Tezuka, T. Irisawa, S. Nakaharai, T. Maeda, T. Numata, K. Ikeda, and N. Sugiyama, Mater. Sci. Eng. **B135** (2006) 250.
2) O. Weber, T. Irisawa, T. Numata, M. Harada, N. Taoka, Y. Yamashita, T. Yamamoto, N. Sugiyama, M. Takenaka, and S. Takagi, *in Proc. of IEDM 2007,* pp. 719–722.
3) S. Mochizuki, A. Sakai, O. Nakatsuka, H. Kondo, K. Yukawa, K. Izunome, T. Senda, E. Toyoda, M. Ogawa, and S. Zaima, Semicond. Sci. Tech. **22** (1), (2007) S 132.
4) C.S Smith, Phys. Rev. **94** (1953) 42.

新規 M_XO_Y-Tl_2O-TeO_2 系テルライトガラスの非線形屈折率特性および非線形発光特性

早　川　知　克*

Nonlinear Refractive Index and Nonlinear Luminescence Properties of Novel M_XO_Y-Tl_2O-TeO_2 Tellurite-based Glasses

Tomokatsu HAYAKAWA

Third-order nonlinear optical susceptibilities of thallium-tellurite (Tl_2O-TeO_2) glasses doped separately with various metal oxide ($MO_{Y/X}$; M＝Ti, Zn, Ga, Pb, Bi) were investigated by femtosecond Z-scan technique. Surprisingly, the highest refractive index change was obtained for M＝Ti other than Pb and Bi, which was attributed to the formation of the TeO_2/TiO_2 glass structure without destruction of the initial 3D-network accounting for a strong dielectric response to pure TeO_2 glasses. Moreover, blue up-conversion fluorescence of Tm^{3+}, Yb^{3+} codoped ZnO-Tl_2O-TeO_2 glass was reported. The glass host material was recently proposed to have low-phonon energy, good chemical stability, and higher optical second-order nonlinearity. The third step of energy transfers from Yb^{3+} to Tm^{3+} ions was estimated in rate. From a steady-state rate equation analysis, it was found that the energy transfer rate was of an order of 10^{-17} cm^3/s, comparable with that previously reported in YLF crystal.

1. は　じ　め　に

高屈折率, 高非線形分極率をもつテルライトをベースとするガラスが波長変換や光スイッチング, ラマン増幅器などへ応用できる非線形光学材料の候補として注目を浴びている. また, それらの物質群はケイ酸塩ガラスやホウ酸塩ガラスよりも数桁大きな三次非線形光学特性を示すという魅力だけでなく, 低融点, 低ガラス転移点, 可視から赤外までの広い光学窓, 低いフォノンエネルギーなどの特徴を有する. これまでアルカリテルライト系, PbO-TeO_2, ZnO-TeO_2, Tl_2O-TeO_2 系などの 2 成分系から始まり材料開発が進められてきたが, 近年では TiO_2-Nb_2O_5-TeO_2, ZnO-Nb_2O_5-TeO_2 などの 3 成分系にも材料研究が広がっている. そこで, 第 2 章では, TeO_2 単成分ガラスよりも高い三次非線形光学特性を有する Tl_2O-TeO_2 に第 3 成分としてさまざまな金属酸化物 TiO_2, ZnO, Ga_2O_3, PbO, Bi_2O_3 を添加したガラスを作製し, Z-scan 法による三次非線形光学感受率とラマンスペクトルについて調べた結果を述べる. そして, 検討した金属酸化物の中で TiO_2 の添加が屈折率, 非線形光学感受率の向上に有効であることを示す[1)2)]. また, ラマンスペクトル測定結果からガラス構造との関係についても議論する.

一方, 近年レーザー研究では青色コンパクト光源の開発が盛んに行われ, 高解像度プリンタ, 高密度データ蓄積, 海底情報伝達コミュニケーション, レーザーディスプレイ, 医療診断やセンサーなどへの応用が進められている. Tm^{3+} を添加した材料においてはアップコンバージョン (UC) プロセスが青色発光を得る重要な方法であることがよく知られている. しかしながら, 青色発光効率が良くないため, レーザー光源として実用化されていない. この青色発光効率の向上のためには新しい母体ガラスの開発や増感剤と活性化剤のよい組み合わせが必要である. 増感剤のなかで Yb^{3+} イオンが Tm^{3+} イオンの青色発光に効果的なイオンであることが知られており, 1〜3 桁高い青色発光を誘起することが可能である. そこで, 第 3 章では, 低フォノンエネルギー (600〜700 cm^{-1}) という特徴を有する, 現在開発中のテルライト系ガラス (ZnO-Tl_2O-TeO_2) を母体材料とし, これに Tm^{3+}-Yb^{3+} を共添加した材料の青色アップコンバージョン発光を調べた結果を示す. そして, アップコンバージョン・パラメータである Yb^{3+}→Tm^{3+} エネルギー移動率 (γ_{d5}) を評価した結果も述べる.

2010 年 2 月 5 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　未来材料創成工学専攻)

2. Tl_2O-TeO_2 系三次非線形光学ガラスへの金属酸化物添加効果 ～ガラス構造と三次非線形光学特性～

2. 1. 試料作製および実験方法

ガラス試料は TeO_2, Tl_2CO_3, M_XO_Y(M＝Ti(IV), Zn(II), Ga(III), Pb(II), Bi(III)) を用いて所定のバッチを準備し白金坩堝にて 700 もしくは 800℃で 20 分間溶融・急冷して作製した. 急冷ガラスは残留応力を除くためにガラス転移点 T_g より 50℃低い温度でそれぞれ 24 時間アニールを行った. ガラス組成は各 3 成分系について熱安定性, 機械的安定性がともに高い組成を選んだ. 表 1 には試料として用いたガラス組成と T_g, 線形屈折 n_0 を示している (ただし, 本稿ではガラス組成を金属元素を基準に数え, 以後, $MO_{Y/X}$-$TlO_{0.5}$-TeO_2 にて表記することとする). 本研究では三次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の評価にフェムト秒 Z-scan 法を用いた[3]. 図 1 には測定に使用した光学系配置の概略図を示す. 光源として Ti: Sapphire レーザー (Spectra Physics, Harricane) の 1 kHz, 800 nm, 170 fs のパルス光を用いた. そして, 両面研磨した平行平板ガラス試料を焦点位置の前後で移動させて, 後方に配置したアパチャを通して光の強度を試料位置 (Z) の関数としてプロットした close データ, アパチャを取り除いたときの open データを測定し, それらを割り算する (close/open) ことにより三次非線形光学感受率の実部 $\chi^{(3)}$ ($\mathrm{Re}\chi^{(3)}$) に関連する Z-scan データを得た (算出方法は 2. 2. にて詳しく述べる).

ラマンスペクトルは顕微ラマン分光計 (Jasco, NRS-2000; 524.5 nm, 20 mW) を用いて測定した. 得られたラマンスペクトルは温度補正 (Bose-Einstein 補正), 屈折率補正, 装置補正を行い, 石英ガラスの最大ラマン強度を 1 としたときの相対値として評価した. また, スペクトルはガウス分布関数にて波形分離を行い, TeO_3 (band A: 750～760 cm^{-1}), TeO_{3+1} (band B: 690～725 cm^{-1}), TeO_4 (band C: 650～660 cm^{-1}, band D: 600 cm^{-1}), そして Te-$_{eq}$$O_{ax}$-Te 結合 (band E: ～450 cm^{-1}) に注目してガラス構造を調べた.

2. 2. 三次非線形光学感受率の評価方法

一般に三次非線形光学感受率は複素数で与えられ, Z-scan 法を用いると両者を同一光学系にて求めることができる. ここでは, Sheik-Bahae の論文[4]を基にその手順を示すこととする (図 1 参照). 検出器 D2 手前に設置したアパーチャがあるときと, ないときの光学系をそれぞれ close 配置, open 配置と呼び, それぞれ試料位置 (Z) の関数として光透過率を測定する. 実部 $\chi^{(3)}$ の算出では close データを open データで割り算しておく[5)6)].

2. 2. 1. 実部 $\chi^{(3)}$ の求め方

試料の厚さ L, 線形吸収係数 α, 線形屈折率 n, レーザーの波長 λ, レーザーパワー密度 I_0 (W/cm^2), アパーチャでのビーム径 ω_a, アパーチャー径 r_a を用いて, 有効試料厚 L_{eff} およびアパーチャ線形透過率 S を次式を用いて求めておく.

$$L_{eff} = \frac{1-\exp(-\alpha L)}{\alpha} \qquad (2\text{-}1)$$

$$S = 1-\exp\left(-2\left(\frac{r_a}{\omega_a}\right)^2\right) \qquad (2\text{-}2)$$

測定した close/open のデータからピークとバレイの距離 $\Delta Z_{p\text{-}v}$ および透過率差 $\Delta T_{p\text{-}v}$ を見積もる (図 2 参照). 式 (2-3) からレイリー長 Z_R を計算する. また式 (2-4) から最小ビーム径 ω_0 を計算することもできる.

$$Z_R = \frac{\Delta Z_{p-v}}{1.7} \qquad (2\text{-}3)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{Z_R\lambda}{\pi}} \qquad (2\text{-}4)$$

次に, 式 (2-5), (2-6) から非線形屈折率 γ (cm^2/W) を計算する.

$$|\Delta\Phi_0| = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-S)^{0.25}} \qquad (2\text{-}5)$$

$$\gamma = \frac{\lambda}{2\pi I_0 L_{eff}}\Delta\Phi_0 \qquad (2\text{-}6)$$

最後に, 式 (2-7) から $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$ を計算する.

$$\mathrm{Re}\chi^{(3)}(esu) = \frac{\varepsilon_0 c^2 n^2}{\pi}\gamma(m^2/W) \qquad (2\text{-}7)$$

Table 1. Glass composition, T_g, n_0, $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$) for $MO_{Y/X}$-$TlO_{0.5}$-TeO_2 glasses studied

M cation	Glass composition	T_g (°C)	n_0	Re $\chi^{(3)}$ (x 10^{-12} esu)
Ti(IV)	$5TiO_2$-$30TlO_{0.5}$-$65TeO_2$	209	2.11_9	5.2±0.7
Zn(II)	10ZnO-$30TlO_{0.5}$-$60TeO_2$	206	1.94_5	2.5±0.3
Ga(III)	$10Ga_2O_3$-$36TlO_{0.5}$-$54TeO_2$	175	1.94_7	2.6±0.4
Pb(II)	5PbO-$28.5TlO_{0.5}$-$66.5TeO_2$	197	1.98_6	4.5±0.6
Bi(III)	$5BiO_{1.5}$-$38TlO_{0.5}$-$57TeO_2$	161	1.97_0	4.4±0.6

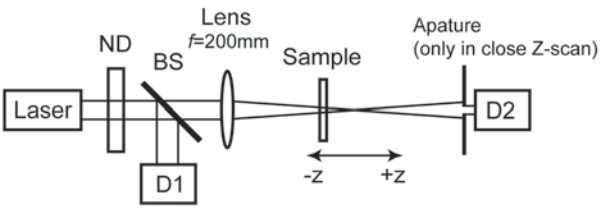


Fig. 1. Femtosecond Z-scan measurement setting for nonlinear refractive index coefficient (γ) and nonlinear absorption coefficient (β) measurements. ND: neutral density filter, D 1, D 2: optical power meters, BS: beam splitter (50: 50).

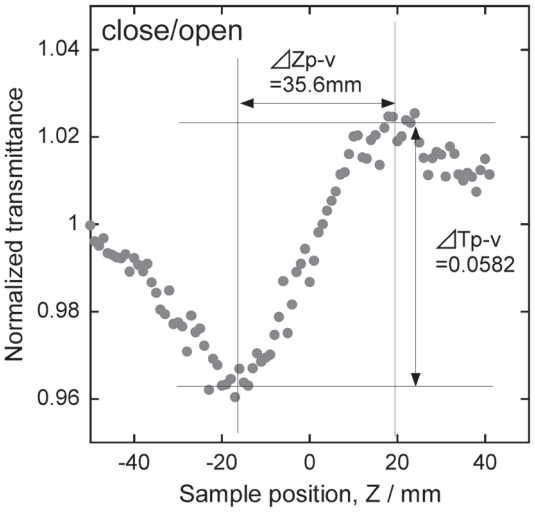


Fig. 2. Z-scan transmittance curve of ZnSe irradiated with 170 fs pulse femtosecond laser (λ=800 nm).

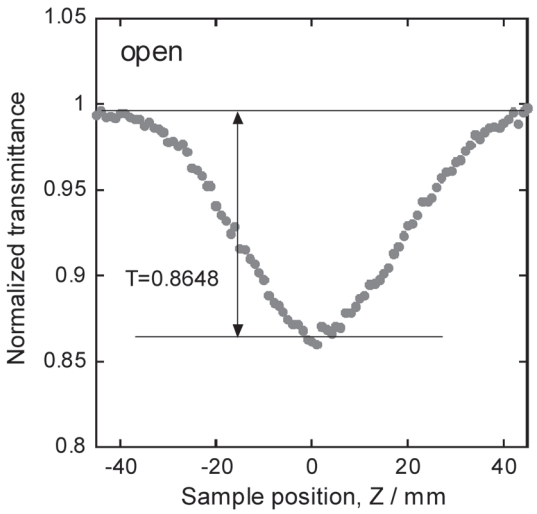


Fig. 3. Z-scan transmittance curve of ZnSe irradiated with 170 fs pulse femtosecond laser (λ=800 nm).

ここで ε_0 は真空誘電率 (8.854×10^{-12} F/m), c は真空での光の速度 (3×10^8 m/s) である.

上式を用いて, ZnSe 結晶での値を求めてみると, $L=0.621$ mm, $\alpha=4.399$ cm^{-1}, $n=2.474$, $\lambda=800$ nm, $I_0=1.27$GW/cm^2, $\omega_a=2$ mm, $r_a=1$ mm の場合, 式 (2-1), (2-2) から有効試料厚 L_{eff} および S は, $L_{\text{eff}}=0.543$ mm, $S=0.393$ となる. そして, 式 (2-5), (2-6) から非線形屈折率 γ を計算すると, 位相差が $|\Delta\Phi_0|=0.162$ となることから, $\gamma=2.99\times10^{-14}$ (cm^2/W) が得られる. 文献値[7]: $\gamma=2.3\times10^{-14}$ cm^2/W と比較して, 妥当な値が得られている. また, 式 (2-7) から $\text{Re}\chi^{(3)}$ を計算すると, $\text{Re}\chi^{(3)}=4.64\times10^{-12}$ (esu) が得られる.

2.2.2. 虚部 $\chi^{(3)}$ の求め方

実部 $\chi^{(3)}$ と同様の手順より, レイリー長 Z_R など解析に必要な諸実験パラメータを求めておく. 測定した open のデータから焦点 (Z=0) での透過率 T を求める (図 3 参照). 式 (2-8) に Z=0 を代入し, 非線形吸収係数 β(cm/W) を計算する.

$$T(Z,S=1)=\sum_{m=0}^{\infty}\frac{[-q_0(Z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \qquad (2\text{-}8)$$

ここで, $q_0(z)=\beta I_0 L_{\text{eff}}/(1+Z^2/Z_R^2)$ である. そして, 式 (2-9) から $\text{Im}\,\chi^{(3)}$ を計算する.

$$\text{Im}\chi^{(3)}(esu)=\frac{\varepsilon_0 c^2 n^2\lambda}{4\pi^2}\beta(m/W) \qquad (2\text{-}9)$$

$\chi^{(3)}$ の実部と虚部が求められれば, $\chi^{(3)}$ の値も次式を用いて算出することができる.

$$\left|\chi^{(3)}\right|=\left[(\text{Re}(\chi^{(3)}))^2+(\text{Im}(\chi^{(3)}))^2\right]^{1/2} \qquad (2\text{-}10)$$

具体的には, 非線形吸収係数 β を計算する場合, 式 (2-8) で m=2 までの項を採用して, Z=0, $q_0(0)$ を代入した式 (2-11) から β を求めることが多い. (ただし, より厳密に評価する場合は式 (2-8) で最小二乗フィッティングをして β を求める.)

$$T(Z=0.S=1)=1-\frac{1}{2^{3/2}}\frac{I_0L_{eff}}{1+(Z/Z_R)^2}\beta+\frac{1}{3^{3/2}}\left(\frac{I_0L_{eff}}{1+(Z/Z_R)^2}\right)^2\beta^2 \qquad (2\text{-}11)$$

同様に ZnSe 結晶を例に非線形吸収係数 β を算出すると (図 3 参照), $\beta=7.85\times10^{-9}$ (cm/W) が得られ, 文献値[7] $\beta=3.8\times10^{-9}$ cm/W と比較して妥当な値を得ている. また, 式 (2-9) から $\text{Im}\chi^{(3)}$ を計算すると $\text{Im}\chi^{(3)}=5.86\times10^{-12}$ (esu) となる. 式 (2-10) から $\chi^{(3)}$ を計算すると, $\chi^{(3)}=7.48\times10^{-12}$ (esu) が得られる.

2.3. 結果および考察

図 4 に 5 つのガラス試料のラマンスペクトルを示す. 450 cm^{-1} 付近のバンドは TeO_2 系ガラスに特有のものであり, Te-O-Te, Te-O-M 架橋の存在を表している. 単位ユニット構造のバンド強度に対する本バンド強度の割合 $\xi=I_E/(I_A+I_B+I_C+I_D)$ はガラスのネットワーク性を表す 1 つの指標であり, それぞれ 0.164(Ti), 0.125(Zn), 0.113(Ga), 0.115(Pb), 0.099(Bi) であった. 図 5 は各ガラスのラマンピーク位置を同量の TeO_2 を含む $TlO_{0.5}$-TeO_2 2 成分ガラスのそれと比較したものである. Ti を除く試料ではラマンピーク位置が高波数側へシフトしているが, TiO_2 では 5 つの試料の中で唯一異なり低波数側へシフトしている. Tl_2O 成分が少ないときは TeO_4 構造を主とする 3 次元ネットワークでガラスは形成されている[8]が, $TlO_{0.5}$ 成分が多くなる (〜30 mol%) と Tl^+ と $(TeO_3)^{2-}$ クラスター構造を持つイオン性の高い (すなわち塩基性の高い) 構造へと変化しその時ラマ

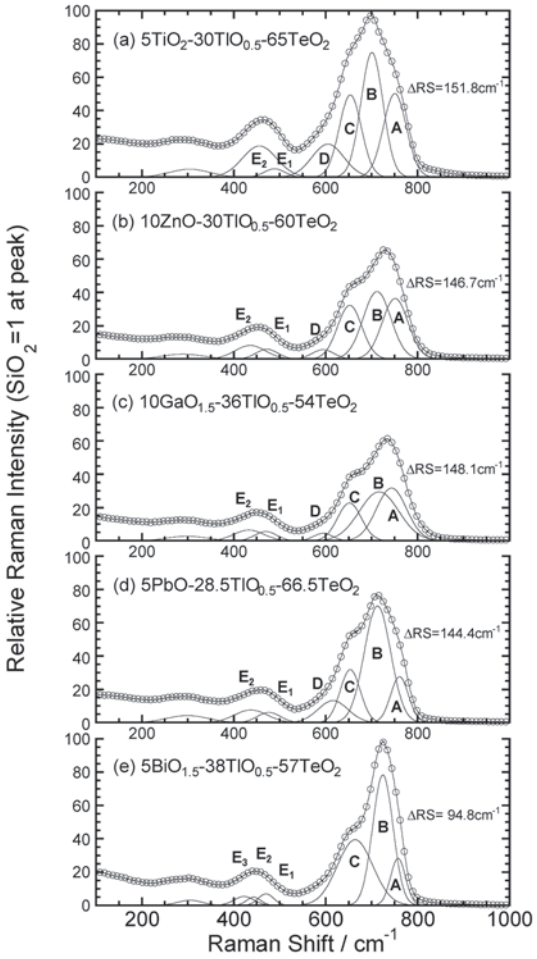


Fig. 4. Raman spectra of $MO_{Y/X}$-$TlO_{0.5}$-TeO_2 glasses studied (M＝(a) Ti(IV), (b) Zn(II), (c) Ga(III), (d) Pb(II) and (e) Bi(III)).

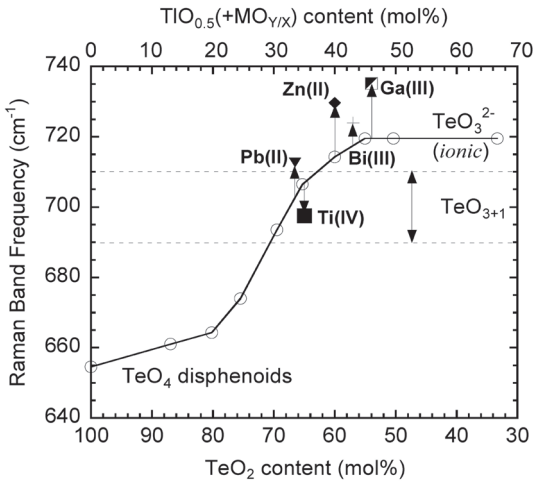


Fig. 5. Raman band frequencies at peak of $MO_{Y/X}$-$TlO_{0.5}$-TeO_2 glasses studied.

ンピーク位置は 720～725 cm^{-1} へと移動する[1]. $TlO_{0.5}$ が中間的な量のときは TeO_2 と Tl_2TeO_3 の中間状態を取っていると考えられており, 一般的にそれを TeO_{3+1} と表

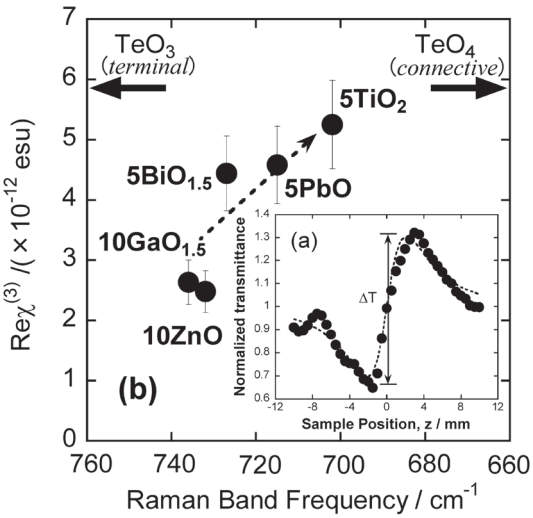


Fig. 6. (a) Close/open Z-scan data of TiO_2-$TlO_{0.5}$-TeO_2 glass studied. (b) $Re\chi^{(3)}$ as a function of the Raman band frequency for various $MO_{Y/X}$ doped $TlO_{0.5}$-TeO_2 glasses.

記する. 図 5 での TiO_2 の挙動は, イオン性が高くなりつつあるガラス構造内で Ti がネットワークの修復に寄与したことを示している. これは Te-O-Ti 結合の形成とみなすことができ, 先にも述べたように 450 cm^{-1} 付近の相対的バンド強度 (ξ 値) が TiO_2 の導入により大きくなったことと明確な対応を示している.

図 6(a) は TiO_2-$TlO_{0.5}$-TeO_2 の Z-scan データ (close/open) である. 焦点位置 (Z＝0) の前後で谷＆山を描いており, 正の $\chi^{(3)}$ をもつ物質に典型的な Z-scan データとなっている. 透過率差 ΔT は屈折率変化に伴う位相差と関連付けられ (式 (2-5) 参照), ここから $Re\chi^{(3)}$ が算出される[4]. 表 1 には $Re\chi^{(3)}$ のデータも示している. 5 つの試料の中で Ti がもっとも高い $Re\chi^{(3)}$ を持ち, その値は 5.2×10^{-12} esu であった.

この高い $Re\chi^{(3)}$ は TiO_2 の導入により強化された TeO_2 ネットワークと関連付けうるという考えの下に, その指標としてラマンピーク位置を使い, $Re\chi^{(3)}$ との関係をプロットした (図 6 (b) 参照). ラマンピーク位置が低波数側へシフトすることにより (ガラスの主構造ユニットが TeO_4 に近づく), $Re\chi^{(3)}$ が高くなることが分かる. このように, Tl_2O-TeO_2 系ガラスでの第 3 成分 M_XO_Y が $Re\chi^{(3)}$ に及ぼす効果はラマンピーク位置から定性的に議論でき, Tl_2O-TeO_2 への TiO_2 の導入はガラスネットワーク構造の強化と三次非線形感受率の向上に有効であることが分かった.

3. Tm^{3+}-Yb^{3+} 共添加テルライトガラスのアップコンバージョン発光特性

3.1. 試料準備および実験方法

まず (9.9-x)ZnO-30 $TlO_{0.5}$-60 TeO_2 に Tm_2O_3 を 0.1

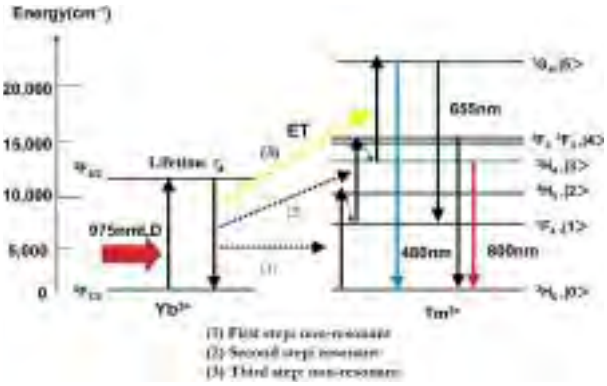


Fig. 7. Up-conversion mechanism of Yb^{3+}-Tm^{3+} codoped system.

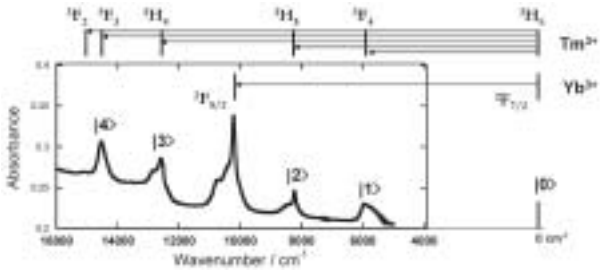


Fig. 8. Absorption spectra and corresponding energy transitions of Tm^{3+},Yb^{3+} codoped ZnO-$TlO_{0.5}$-TeO_2 glass (Yb 1.0).

mol%, Yb_2O_3 を xmol%添加したガラス (x＝0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0) を用意した (試料名を Ybx と以下表記する). アップコンバージョン (UC) 発光スペクトルの測定では 975 nm 半導体レーザー (JDSU, 27-7552) の光を照射し Yb^{3+} を介した Tm^{3+} 可視発光を測定した. Tm^{3+}発光寿命測定では窒素ガスレーザー励起色素レーザー (CryLas, FTSS 355-50, 色素 C-460) を用いて 475 nm の光を試料に照射し, 時間分解スペクトル測定装置 InstaSpecV™ (Oriel Instruments) で 480 nm の Tm^{3+} 青色発光減衰曲線を測定した. 得られたデータから $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$ 式を用いて 480 nm 青色発光寿命 (τ_5) を評価した. UC 解析においては, Yb^{3+}→Tm^{3+}エネルギー移動率 (γ_{d5}) を以下の式を用いて評価した[9].

$$r = \frac{I_5}{I_3} = \frac{aI_{exc}/I_s}{1+I_{exc}/I_s} \qquad (3\text{-}1)$$

$$a = N_d\gamma_{d5}\tau_5(\nu_{50}A_{50}/\nu_{30}A_{30}) \qquad (3\text{-}2)$$

ただし, I_5:$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 発光強度, I_3:$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ 発光強度, I_{exc}: 励起光パワー, I_s: Yb^{3+}飽和強度 N_d: Yb^{3+} ドナー濃度, τ_5:$^1G_4$ 発光寿命, A_{50}:$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 発光確率, A_{30}:$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ 発光確率, ν_{30},ν_{50}: 各発光の分岐率である (図 7 を参照のこと).

3.2. 結果および考察

図 8 に Yb 1.0 試料の吸収スペクトルを示す. エネルギー図 (図 7) に対応した Tm^{3+}および Yb^{3+}の吸収線が観測されることが分かる. 980 nm 付近のバンドは Yb^{3+}イオンの $^2F_{7/2}$→$^2F_{5/2}$ 遷移であり, アップコンバージョンプロセスでは, この遷移を起点として Yb^{3+}から Tm^{3+}への 3 段階エネルギー移動 (ET) により, 可視領域の Tm^{3+} 発光が観測される. すなわち, Yb^{3+}イオンの $^2F_{7/2}$-$^2F_{5/2}$ 間遷移を経て, Tm^{3+}への 1 段階目 ET (非共鳴: $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$, その後 $^3F_4$ へ緩和), 2 段階目 ET (共鳴: $^3F_4$ →$^3F_{2,3}$. その後 $^3H_4$ へ緩和), 3 段階目 ET (非共鳴: $^3H_4$→$^1G_4$) にて最終的に 480 nm の $^1G_4$→$^3H_6$ 青色蛍光が得られる. 図 9 に Yb 1.0 試料の UC 発光スペクトルを示す. 得られた 3 つの発光ピークはそれぞれ Tm^{3+}イオンの $^1G_4$→$^3H_6$ (480 nm), $^3F_{2,3}$→$^3H_6$ と $^1G_4$→$^3F_4$ (655 nm), $^3H_4$ →$^3H_6$ (800 nm) の遷移に対応する. また 480 nm 青色発光減衰曲線を測定し, Yb_2O_3 濃度を変えて τ_5 発光寿命を比較したところ, Tm^{3+}の青色発光寿命は Yb 濃度によらず一定で, 約 100 μs の値であることが分かった. また,

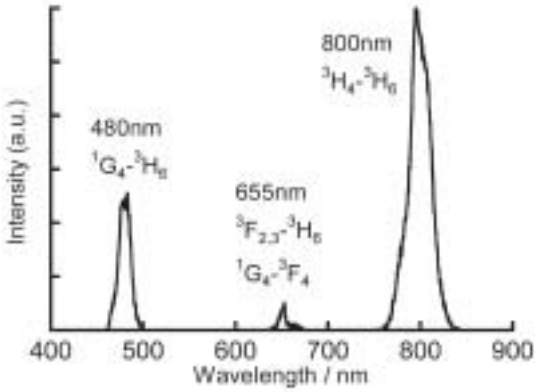


Fig. 9. Up-conversion spectrum of of Tm^{3+}, Yb^{3+} codoped ZnO-$TlO_{0.5}$-TeO_2 glass (Yb 1.0).

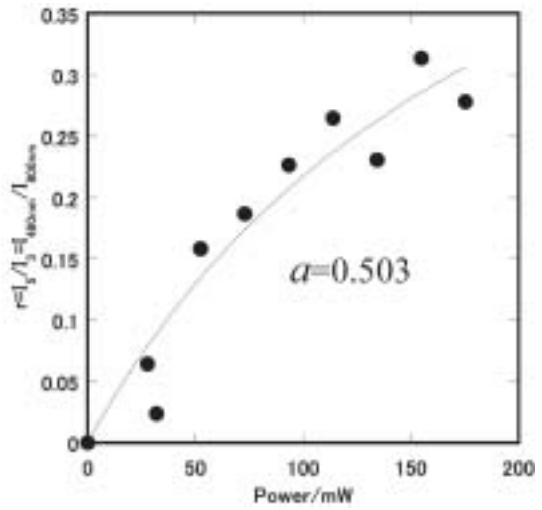


Fig. 10. 975 nm LD power dependence of 480 nm/800 nm UC intensity ratio for of Tm^{3+}, Yb^{3+} codoped ZnO-$TlO_{0.5}$-TeO_2 glass (Yb 1.0).

図 10 には Yb 1.0 試料を例に，480 nm と 800 nm の Tm^{3+} アップコンバージョン発光のピーク強度比 $r = I_5/I_3$ を 975 nm レーザーパワーの関数としてプロットしたものを示す．図 10 に示したように発光強度比 r は強い励起光照射により飽和挙動を示し，式 (3-1) を用いたフィッティングにより a の値は 0.503 となることが分かった．そして，N_d, τ_5 等の実験値と式 (3-2) から，γ_{d5} 値は 2.0×10^{-17} cm^3/s と求められた．この値はフッ化物結晶 (YLF)[10] や無水低シリカカルシウムアルミノシリケートガラスでの値 (1.21×10^{-17} cm^3/s)[9] と比べて高く，ZnO-Tl_2O-TeO_2 系ガラスは有用な Tm/Yb 青色 UC 母体材料であることがわかった．

4. おわりに

テルライトガラスの特異なガラス構造を反映した非線形光学特性について，最近の研究成果をまとめた．三次非線形光学特性についてはテルライト構造内部への TiO_2 成分の導入がガラス構造の連結性をより強固なものとし，3 次元的に繋がった高分子鎖から高い非線形特性が発現されることが示唆される結果を得た．このようなガラス設計モデルはフランス・リモージュ大学との共同研究にも展開し，高い非線形特性を有するガラスの開発に役立っている．また，ZnO-Tl_2O-TeO_2 ガラスを母材とした希土類添加蛍光体の開発についても今回報告した．テルライト系ガラスの低フォノン特性を反映した高効率なエネルギー移動により，強い青色アップコンバージョン発光体の開発に道が開けつつある．材料研究からデバイス開発への展開を図っていくことが次に求められており，これまでにない全く新しい非線形光学デバイスの実現に尽力していきたいと思う．

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. Koduka, M. Nogami, J. R. Duclere, A. P. Mirgorodsky, and P .Thomas, *Scripta Mater.*, **62** (2010) 806–809.
2) M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Masson, T. Merie-Mejean, C. Lasbrugnas, J. C. Champarnaud-Mesjard, and T. Hayakawa, *Mater. Res. Bull.,* **44** (2009) 248–253.
3) T. Hayakawa, M. Hayakawa, and M. Nogami, *J. Alloys and Comp.,* **451** (2008) 77–80.
4) M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hangan, E. W. van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.*, **26** (1990) 760–769.
5) Q. Mohammed Ali, P. K. Palanisamy, *Optik,* **116** (2005) 515–520.
6) T. Hasegawa, T. Nagashima, N. Sugimoto, *Opt. Commun.,* **250** (2005) 411–415.
7) H. P. Li, C. H. Kam, Y. L. Lam, W. Ji, *Opt. Mater.*, **15** (2001) 237–242.
8) 早川知克, 豊田研究報告 **No. 62**, (2009) 243–248.
9) W. F. Silva, F. G. Rego-Filho, M. T. de Araujo, E. A. Gouveja, M. V. D. Vermelho, P. T. Udo, N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, C. Jacinto, *J. Lumin.*, **128** (2008) 744–746.
10) A. Braud, S. Girard, J. L. Doualan, M. Thuau, R. Moncrge, *Phys. Rev. B,* **61** (2000) 5280–5292.

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

This study is investigating (1) automated negotiation mechanisms among automated software agents who can negotiate on behalf of their human users, and (2) new multi-agent reputation mechanisms in online auctions. In (1) we have developed new sacalable 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. 本年度は, (1) については, 極めてスケーラブルな, 複雑な効用空間を前提として自動的に交渉する方法を考案した. (2) については, ネットワーク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) を構築した. 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スケーラブル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. しかし, エージェント同士の交渉において現実的な効用モデル提案, プライバシーの公開に対する危険性, 合意を求める際の計算量爆発など現実の人間同士の交渉とは異なる問題が多数存在する.

マルチエージェントにおける複数論点交渉問題に関して多数の既存研究が存在している. しかし, 既存の研究では論点の独立性が仮定されており, 線形の効用関数が仮定されている. 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. 本論文では各論点が相互依存関係にある複雑な交渉問題を対象とする. 各論点が相互依存関係にある場合, 各エージェントの効用関数は非線形の効用関数で表現される. また, 各論点に独立性が仮定された交渉問題において良質な合意案が発見できる手法でも, 各論点が相互依存関係にある場合には必ずしも良質な合意案を発見できないことが示されている.

各論点が相互依存関係の場合に対応可能な手法として入札に基づく交渉手法を提案されている. 入札に基づく交渉手法はエージェントの選好情報を過剰に開示することなく, 個々のエージェントが個人効用の最適化を試み, かつ社会的にも効用の高い合意を得ることが可能である. しかし, エージェント数や論点数に関するスケーラビリティが低く, 計算量を減らすことが重要な課題の一つとなっている.

本研究では, 各論点の相互依存度に基づく論点グループを決定し, 論点グループごとに合意形成を行なう手法を提案している. 論点グループに基づく交渉手法では, まず, エージェントは相互依存関係グラフを生成する. 生成する際に, 正確に相互依存関係グラフを作成するためにすべての制約情報を調査する. 次に, メディエータはエージェントの相互依存関係グラフに基づいて存在する相互依存度が最大になるように, 全論点をグループごとに分割する. その後, エージェントはグループごとに

2010 年 1 月 18 日 受理
* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋工業大学大学院産業戦略工学専攻・情報工学科/MIT スローン経営大学院集合知研究センター/科学技術振興機構 (JST) さきがけ)

入札を生成し, それぞれの入札に評価値を設定する. 本論文ではグループごとの論点がとりうる最大の値を評価値として設定する. さいごに, メディエータは入札情報をもとに組み合わせ最適解を求め, 最終的にグループごとに生成された合意案を組み合わせて最終合意案を求める.

実験の結果, 本研究で提案する論点グループに基づく交渉手法は既存の手法と比較して高いスケーラビリティを示すことがわかった. また, 合意案の最適性に関しても, 高い最適率を保つことが可能である. 本研究ではシミュレーション実験を用いて既存の手法と合意案の最適性とスケーラビリティを比較している. 論点グループに基づく交渉手法は論点間の相互依存度と論点間の相互依存関係の存在が指数分布になる場合に, より最適な合意案を発見することが可能である.

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

インターネットの普及により, インターネット上における商取引である電子商取引 (EC) が盛んになっている. 日本における消費者起点の EC 事業は 2007 年で約 2 兆円ほどであり, 中でも消費者間 (CtoC) 取引であるインターネットオークションは 9100 億円以上にものぼる. また, 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 4 億 8000 万人 (2009 年 6 月 30 日時点), 国内最大手の Yahoo!オークションでは 745 万人 (2009 年 6 月時点 Yahoo!プレミア会員 ID 数換算) であり, 全世界的に年々参加者が増加している. 一方で, 近年, 取引における詐欺などの不正行為が問題視されるようになってきた. 取引の場を提供しているオークションサイトはオークションの監視や, 取引データの解析を強化することで不審者を排除する働きかけを行っている. しかし, ユーザが相手の信頼性を測るための手段である既存のユーザ評価システムでは, 画一的な指標に頼った評価であるため, ユーザが持っている情報を詳細に反映できておらず, 取引相手の信頼性を把握できないのが現状である.

一方, 学術的な背景として, 社会ネットワークの研究がある. 社会ネットワークとは, 価値, 金銭的なやりとり, 友人関係といった 1 つ以上の関係により結びつけられた (個人や組織を指す) ノードと (関係性や主従を指す) パスからなる社会的な構造で, コミュニティの発見やネットワーク中の中心的事物の抽出などで注目されている研究分野である. 近年のインターネットの普及により WWW のような新しいネットワーク構造が拡大し, また, 計算機の処理能力が向上してきたことにより, 大規模ネットワークの解析が盛んに行われ, 社会学だけでなく経済や物理, 医学といった幅広い分野で利用されてきている.

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の取引関係をネットワークと見なし, 取引関係が持つ特性を用いてユーザのオークション利用支援を行うものである. 本研究では, ユーザ間の関係性を考慮したユーザ評価システムを試作構築している.

本研究では, Yahoo!オークションにおける実際の取引データを用い, 提案したユーザの関係性を表す指標の検証を行った. 検証結果で分かった点として以下のようにまとめた.

- 信頼性指標と見なした関係性値でのユーザ評価と既存の評価システムでの直接評価には相関がある
- 信頼性指標と見なした関係性値でのユーザランキングは, 既存の評価に対しユーザを平均的に評価する傾向がある

今後の課題として, あるユーザから直接取引のない任意のユーザへの評価の実験が考えられる. 本論文では関係性値の合計値を指標と見なしたが, 本来の評価機構の検証が必要である. 評価実験を行うためには, 今回提案した伝播関数 (単純和, パス長, および取引比) と複数経路処理 (全経路, 直接取引者毎最短経路, および RS での重み付け) 定式化と, これらの組み合わせによるユーザ評価検証などが必要である. また, ユーザインタラクティブな web システムとしての実装も今後の課題とする.

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.

低温下での光重合を用いた有機モノリスカラムの開発

北　川　慎　也*

Preparation of Organic Polymer Based Monolithic Columns Using Low Temperature Photo-polymerization

Shinya KITAGAWA

In order to accomplish high throughput separation on high performance liquid chromatography (HPLC), monolithic columns attract much attention and are intensively studied because of their relatively low flow resistance. In this study, butyl methacrylate-based reversed phase monolithic columns were prepared using *in situ* UV photo-polymerization in UV transparent capillaries (i.d. 100 μm) under low temperature. The UV irradiation intensity (0.4–2 mW/cm^2) and the relatively lower polymerization temperature (−15 to 20℃), were varied independently to assess their effect on the column characteristics. Both the higher UV irradiation intensity and the lower polymerization temperature lead to the superior column efficiency. The monolithic column prepared under the optimized conditions (2 mW, 0℃) was evaluated through the separation of the six standard analytes (alkyl benzenes and t_0) in the linear flow rate range of 1–110 mm/s. At the linear flow rate of 1 mm/s, all analytes were well separated and their theoretical plate numbers reached 36 000–45 000 plates/m. The high throughput separation within 8 s was achieved at the flow rate of 110 mm/s (back pressure, 33 MPa) at room temperature. The relationship between the flow rate and the back pressure indicated that some kind of structural change of the monolith might occur in 50–110 mm/s, although no visible or hysteresis changes of the monolith were observed after the measurement.

1. は　じ　め　に

液体クロマトグラフィー分析 (HPLC) で用いられる分離カラムは, 3〜5 μm 程度の球状シリカゲルや球状ポリマーを円筒管に高圧充填した, 充填型カラムが一般的である. 一方, 充填型カラムとは異なる種類の分離カラムとして, 近年,「モノリスカラム」が注目を浴びている[1)2)]. モノリスカラムは連続多孔体を分離媒体として用いており, 充填カラムよりも空隙率が高く, 流路径も大きいという特徴を有する. そのため, 充填カラムよりも流路抵抗が小さく, (1) 高流速送液による高速分離時にも送液圧力を低く抑えられる, (2) 通常の充填カラムよりも長いカラムを用いることで分離性能を向上させることができるなどの特徴がある.

モノリスカラムは分離媒体の材料より, シリカゲルモノリスとポリマーモノリスに大別することができる. 一般的に, ポリマーモノリスカラムは, モノマー, 架橋剤, 細孔形成剤, 重合開始剤からなる反応溶液を, カラム内で, 熱重合または光重合させることで調製される. 調製されたカラムの性質は, 重合時の反応溶液組成や, 重合温度, 重合時間といった重合反応条件でコントロールすることができる[3)〜5)]. 光重合反応は, 重合温度とラジカル開裂速度を独立に制御できるため, 熱重合反応よりもポリマーモノリスの性質を広い範囲でコントロールできる可能性がある. しかしながら, 光重合反応によるポリマーモノリス調製における, 光照射強度や重合温度に関するに関する研究は, 十分な検討がなされてきたとは言えない.

本研究では, メタクリル酸ブチル・二メタクリル酸エチレン共重合ポリマーモノリスカラムについて, 光照射強度, 重合温度などの光重合反応条件が, カラムの分離効率, 流路抵抗などの性質に与える影響に関する検討を行った. 特に重合温度に関しては, 熱重合では利用不可能である−15℃〜20℃という低温条件に着目しカラム

2010 年 1 月 19 日 受理
* 豊田理化学研究所研究委託
(名古屋工業大学大学院工学研究科)

調製を行った.

また最適光重合反応条件で調製したポリマーモノリスカラムを用いて, 通常の HPLC 分離よりも 100 倍以上高速である分離を試みた[6].

2. 実　　験

まず, UV 透過キャピラリー (内径 100 μm, 外径 375 μm, GL サイエンス, 東京) に, 33% 3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランアセトン溶液を満たし, 65℃で 3 時間加熱し, キャピラリー内壁にメタクリル基を導入した. ついで, メタクリル酸ブチル (モノマー, 24%), 二メタクリル酸エチレン (架橋剤, 16%), 1-デカノール (細孔形成剤, 34%), シクロヘキサノール (細孔形成剤, 26%), 2,2-ジメトキシフェニル-2-アセトフェノン (光開始剤, モノマーと架橋剤の合計に対して 1%) からなる重合反応溶液をキャピラリーに注入し, 恒温装置内 (−15〜20℃) で紫外線 (強度 0.3〜2 mW/cm^2, 波長 254 nm) を照射し, *in situ* 光重合によりポリマーモノリスカラムを調製した. 光重合後, カラムにメタノールを送液, 未反応物を除去し, カラム長 10 cm にカットした.

調製した全てのカラムは逆相モードでアルキルベンゼン標準試料の分離を行いカラム効率と背圧を評価した. 分離条件として, 移動相にはアセトニトリル/水＝50/50 混合溶液, 試料注入にはスプリットインジェクション, そして検出には UV 吸光光度計を用いた. また, 調製した有機モノリスカラムの構造は走査型電子顕微鏡 (JXA-8800, JEOL) を用いて観察を行った.

3. 結 果 と 考 察

3.1. UV 照射強度に関する検討

光重合反応において UV 照射強度は, 開始剤の開裂速度, すなわち重合反応の開始反応速度と停止反応速度に影響を与える重要なパラメーターである. そこで, まず UV 照射強度が, 調製したポリマーモノリスカラムの性質に与える影響を評価した. 重合温度 0℃, 重合時間 8 分で, UV 照射強度が 0.4, 1.0, 2.0 mW/cm^2 の条件でカラムを調製した. 調製したカラムを用いて, 移動相線流速 1–40 mm/s の範囲で標準試料 (ウラシル, ナフタレン, アントラセン) の分離を行い, カラムの分離効率, 背圧, 保持比を評価した.

図 1 の線流速 1 mm/s での標準試料分離結果が示すように, UV 照射強度が増加するに従い, ピークが鋭くなっていることが分かる. すなわち, UV 照射強度の増大に伴い分離性能が向上していることが明らかである. また, UV 照射強度の変化によりナフタレンの保持比は 2.5–3.5 の間で変化したが, 特徴的な相関関係は見られなかった.

次に, カラム調製時の UV 照射強度が, 線流速と分離効率の関係にあたえる影響を評価した. 図 2 に, ナフタレンにおける線流速 (u) と, 分離性能の使用である理論段高 (H, 小さいほど分離性能が高い) の関係 (H-u プロット) を示した. UV 照射強度の増加に伴い, プロットが大幅に下側にシフトしていることが分かる. つまり, 高い UV 照射強度で調製したカラムほど, 測定を行った線流速 1–40 mm/s の全域に渡り, 分離効率が高いことが分かる. また, 図 2 は光照射強度が高いカラムほど高速分離に適している. すなわち高速分離時の分離性能の低下が少ないことも示している. 調製したカラム断面を SEM で観察したところ, マクロレベルでのモノリス構造はいずれのカラムでも大差がないことが確認された.

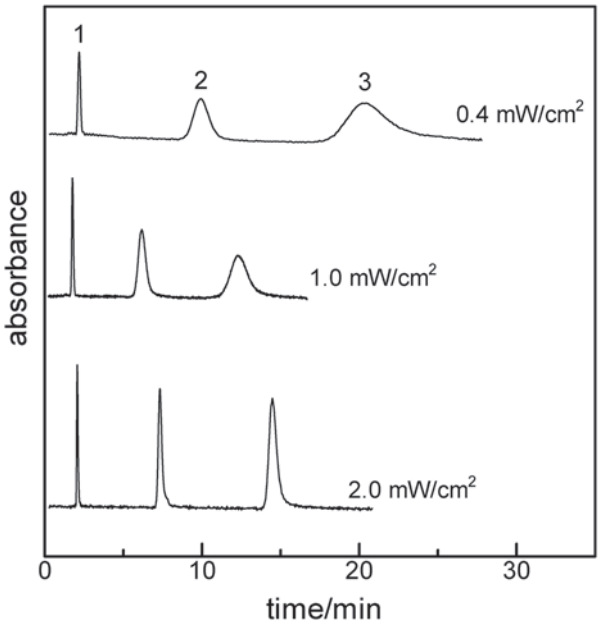


図 1. 異なる UV 照射条件で調製したモノリスカラムの標準試料分離結果. カラム長: 100 mm, 移動相: アセトニトリル/水＝50/50, 検出: UV 吸光度 (217 nm), 線流速: 1 mm/s, 試料: 1 ウラシル (t_0 マーカー), 2 ナフタレン, 3 アントラセン, 試料濃度: 各 1 mM.

また, カラムの流路抵抗についても評価を行ったところ, dP/du (流速と圧力の直線関係の傾き. 図 6 参照) は, いずれも 0.3 (MPa)/(mm/s) と大きな変化はなく, UV 照射強度と流路抵抗の間には目立った関係性は見られなかった. なお, この流路抵抗は一般的なモノリスカラムの約 1/3 である.

以上の検討の結果, UV 照射強度はポリマーモノリスカラムの分離効率に著しい影響を与え, 照射強度が高い程, 分離効率が上昇し, さらに高速分離にも適したカラムが調製されることが明らかになった. ポリマーモノリスのマクロレベルの構造には大差がないことから, ミクロ・メソポアといったポリマーモノリス表面の微細構造などが, UV 照射強度によって変化したのではないかと考えられる.

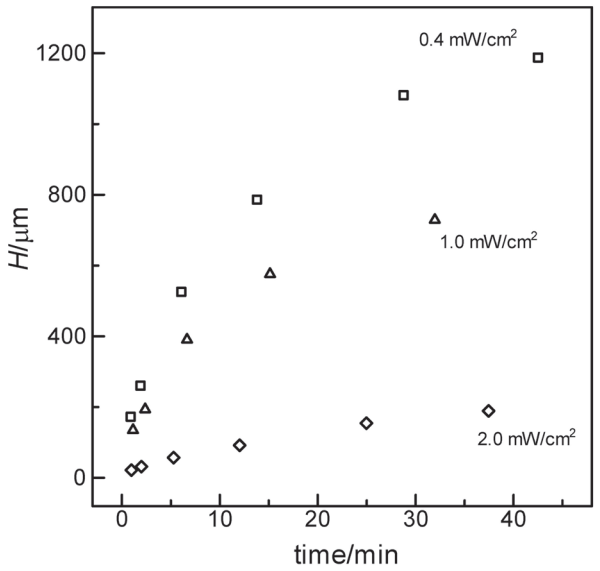


図 2. 異なる UV 照射条件で調製したモノリスカラムの *H-u* プロット (試料: ナフタレン). 測定条件は図 1 と同一.

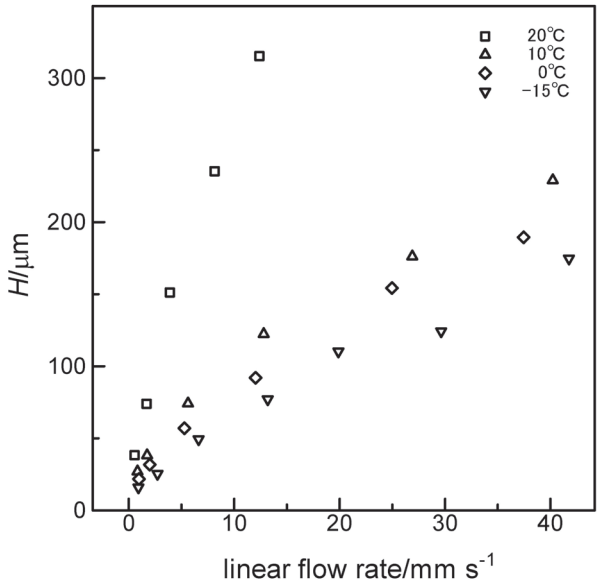


図 3. 異なる重合温度で調製したモノリスカラムの *H-u* プロット (試料: ナフタレン). 測定条件は図 1 と同一.

3.2. 重合温度に関する検討

重合温度は細孔形成剤の粘度, ポリマーの溶解度, そして反応速度などに影響を与えるため, ポリマーモノリスの性質に影響を与えるパラメーターの一つである. そこで, 重合温度がポリマーモノリスカラムの性質に与える影響の評価を行った. UV 照射強度 2.0 mW/cm^2, 重合時間 8 分で, 重合温度 20, 10, 0, −15℃でカラムを調製し評価を行った.

異なる重合温度で調製したポリマーモノリスカラムのナフタレンの *H-u* プロットを図 3 に示す. 重合温度の低下に伴い, *H* の値が小さくなっていることがわかる. 特に重合温度 20℃のカラムと 10℃のカラムの間での変化が大きい. −15〜0℃の範囲では, 重合温度の低下と共に徐々にプロットの傾きが小さくなっている. すなわち, 重合温度が低いほど, 分離性能の高いカラムが得られることが明らかになった.

流路抵抗について評価を行ったところ, 重合温度 10, 0, −15℃で調製されたカラムの dP/du 値はそれぞれ 0.28, 0.31, 0.32 (MPa)/(mm/s) とほぼ同一であったが, 20℃で調製したカラムのみ 0.9 (MPa)/(mm/s) と大幅に上昇した. これらのカラムについて SEM 観察を行ったところ, 図 4 に示すとおり, 20℃のカラムは他の 3 本のカラムと比較して, 流路となる細孔の直径が減少していることが分かる. この流路径の減少が背圧の大きな上昇を招いたと考えられる.

また, ナフタレンの保持について評価を行ったところ, 2.2 (−15℃), 2.5 (0℃), 2.9 (10℃), 4.0 (20℃) と重合温度が上昇するにつれて増加することがわかった.

以上の結果から, 今回の検討範囲では, 重合温度がより低温であるほど分離性能が向上することが明らかになった. ただし, −15℃で調製したカラムは, 0℃で調製したカラムと比較すると若干流路抵抗が大きく, 100 mm/s を超える超高速送液を行う場合は不利であることもわかった.

3.3. アルキルベンゼン試料の超高速分離

反応条件の検討の結果, 十分な分離効率と保持, そして適度に低い背圧が得られるカラムの調製条件である UV 照射強度 2.0 mW/cm^2, 照射時間 8 分, 重合温度 0℃のカラムを用い, t_0 マーカーとしてウラシルを含む, 5 種類のアルキルベンゼン (トルエン, エチルベンゼン, *n*-プロピルベンゼン, *n*-ブチルベンゼン, *n*-ペンチルベンゼン) 標準試料の超高速分離を行った.

アルキルベンゼンの分離結果を図 5 に示す. 線流速 1

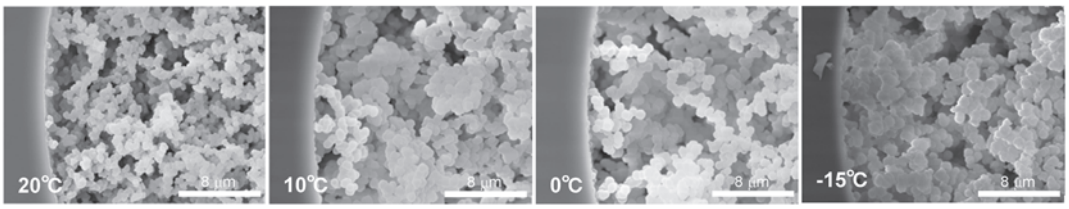


図 4. 異なる重合温度で調製したモノリスカラムの SEM 像

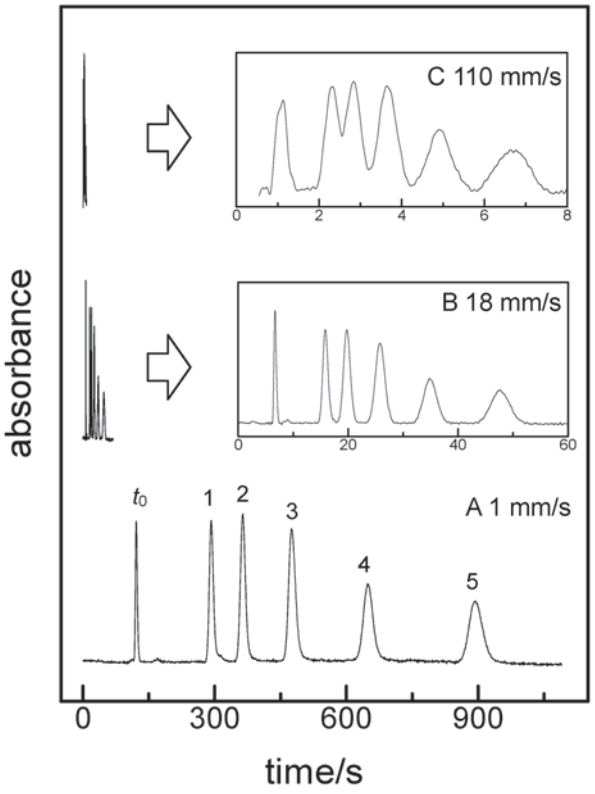


図 5. アルキルベンゼン類の超高速分離. カラム長: 100 mm, 移動相: アセトニトリル/水＝50/50, 検出: UV 吸光度 (190 nm), 線流速: 1 mm/s, 試料: t_0 ウラシル, 1 トルエン, 2 エチルベンゼン, 3 *n*-プロピルベンゼン, 4 *n*-ブチルベンゼン, 5 *n*-ペンチルベンゼン, 試料濃度: ウラシルのみ 0.3 mM, 他は 1 mM.

mm/s (図 5A) という低流速では, いずれの試料成分においてもシャープなピークが得られた. このときのアルキルベンゼン類の理論段数は 36,000–45,000 段/m と十分な分離効率である. ここから線流速を徐々に上げていったところ, 線流速 18 mm/s (図 5B) では 1 分以内に, 全ての試料成分に関してベースライン分離することができた. ここからさらに線流速を上げたところ, 図 5C に示すように, 前半に溶出するトルエン, エチルベンゼン, *n*-プロピルベンゼンのピークの一部に重なりが生じたものの, 一般的な HPLC の 100 倍速を超える線流速 110 mm/s でわずか 8 秒以内に 6 種類の試料成分の分離を達成することに成功した. さらに, このときの入口圧は 33 MPa と, 従来の HPLC ポンプで十分送液可能な圧力である. このような超高速分離は充填カラムを用いた HPLC では不可能であり, また一般的なモノリスカラムを使用したとしても困難である.

また, 高速送液時のカラム性能の変化についても検討を行った. 図 6 に線流速 1–110 mm/s の範囲における, 流速とカラム入口圧の関係 (*P-u* プロット) を示した. 線流速 50 mm/s (カラム入口圧 11 MPa) 程度まで良い直線関係が得られているが, これよりも圧力の高い領域で

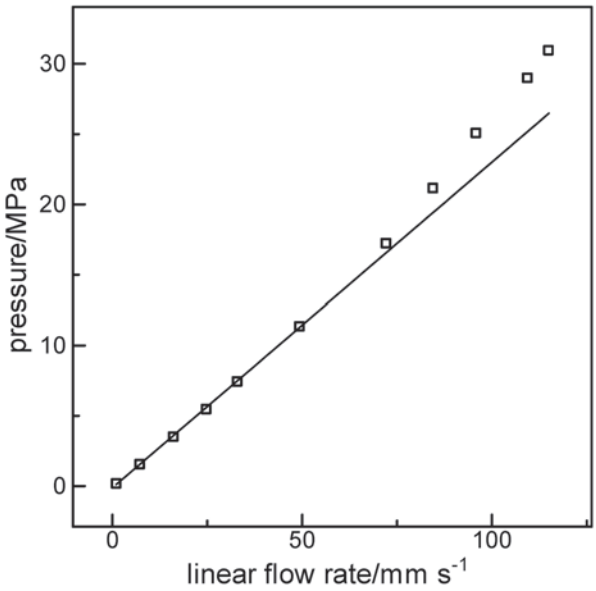


図 6. 線流速 1–110 mm/s における *P-u* プロット. 測定条件は図 5 と同一.

は, プロットは徐々に直線から上方に外れていった. この結果から, カラム入口圧 11 MPa 程度の所でカラム構造に変化が起きたことが示唆される. *H-u* プロットでも同様に, 線流速 50 mm/s で特徴的な変化が観測された. 一方, 線流速と保持比の関係を調べたところ, 線流速 20 mm/s (7 MPa) までは一定の保持が得られたが, この流速を超えると徐々に保持が低下することがわかった. これらの結果から, カラム入口圧上昇により, ポリマーモノリスカラムの内部構造変化が誘起されていることが示唆された. さらに, 変曲点が *P-u*・*H-u* プロットと *k-u* プロットで異なることから, *P-u*・*H-u* プロットに影響を与える変化と, *k-u* プロットに影響を与える変化は, それぞれ別の因子であると推測される. また, 一度 33 MPa での測定を行った後に, 再び 0.3 MPa で測定を行っても分離挙動の変化は観測されなかった. すなわち, 高圧送液下での構造変化は不可逆的ではないことがわかる.

4. ま と め

低温下における紫外線 (UV) 光重合反応を用いて, 超高速分離のためのポリメタクリル酸ブチルベースの逆相ポリマーモノリスカラムを調製したところ, UV 照射強度が高い程分離効率が向上し, 重合温度が低い程分離効率は向上することが明らかになった.

重合反応条件を最適化した結果得られたカラムを用いることで, 通常の HPLC の 100 倍速を超す線流速 110 mm/s での送液が可能になり, 僅か 8 秒で 6 種類の試料成分の分離を行うことに成功した. 高圧送液時の構造安定性や分離効率に関して改善の余地はあるものの, 超高速分離のためのポリマーモノリスカラムの開発に成功し

た. 今後, さらに流路抵抗が小さく, 分離性能が高いカラムの開発を進めてゆく予定である.

参 考 文 献

1) 木村　宏, 池上　亨, 田中信男, ぶんせき **10**, (2004), 576-584.
2) 梅村知也, 小島徳久, 植木悠二, 分析化学 **57**, (2008), 517–529.
3) F. Svec and J. M. J. Fréchet, Chem. Mater. **7**, (1995), 707–715.
4) F. Svec and J. M. J. Fréchet, Macromolecules **28**, (1995), 7580–7582.
5) C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Fréchet, and K. Irgum, *Chem. Mater*., **1996**, 8, 744–750.
6) T. Hirano, S. Kitagawa, and H. Ohtani, Anal. Sci. **25**, (2009), 1107–1113.

ステンレス鋼の抗菌性に及ぼす結晶構造の影響

渡 辺 義 見* 三 浦 永 理** 佐 藤 尚***

Effect of Crystal Structures on Antibacterial Properties of Stainless Steels

Yoshimi WATANABE, Eri MIURA-FUJIWARA and Hisashi SATO

To investigate effect of crystal structure on antibacterial behaviors of steel, structure control is required in order to obtain various types of single-phase or pseudo-single-phase samples with same chemical composition. Thus austenite-metastable stainless steel (NSS-STH) with various heat treatment conditions was studied by x-ray diffractometry. About a half volume fraction of martensite phase was obtained by sub-zero treatment in liquid nitrogen for 1.8 ks, and Vickers hardness increased. After austenizing treatment at 1323 K for 3.6 ks and 1373 K for 7.2 ks, ferrite phase was dominant in the samples, which is probably caused by carbon vaporization during heat treatment. Volume fraction of austenite phase slightly increased after heat treatment at 1323 K for 0.3 ks. By optical micrograph observation, lath martensite was mainly observed in the as-received sample, however, not only lath but also lens martensite was observed after the heat treatment. The results indicated that less heat treatment temperature and shorter holding time would be effective for obtaining austenite single phase.

1. 緒 言

1996年に発生した病原性大腸菌O-157の集団感染以降, 消費者の安全衛生への意識が高まった. それに伴い, 抗菌性能を持つ様々な素材の開発ニーズが高まり, 抗菌性能を付与したプラスティック, 陶器, ステンレス鋼等が開発されている[1]. 金属材料の抗菌性には, 主に溶出イオンの対菌毒性が鍵となる. 粒界偏析や析出による特定元素の濃化に伴い抗菌性を持つイオンの溶出が促進され, 材料の抗菌性能が発現するという考え方が主である. 抗菌性を持つ金属元素には, Hg, Ag, Cu, Cd, Co, Zn, Sn等が挙げられる. そこで, AgやCuを表面に分散または析出させて抗菌性を狙った抗菌ステンレス鋼が実用化された. Ag^{+}の殺菌力は高く[2], Ag微粒子を分散させることで抗菌性を発現させる製品が一般的である. また, Cu添加型の場合, ε-Cu相が粒界に析出し, 耐抗菌性を持つCu^{2+}が溶解しやすくなる. だがCu析出型の場合, 溶出イオンによる殺菌能力は弱く, 析出相と菌の直接接触による活性酸素の発生が殺菌力を発揮するとの報告もある[3].

2010年2月1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教授)
** 名古屋工業大学傾斜機能材料研究所特任准教授
*** 名古屋工業大学大学院工学研究科准教授

すなわち, 抗菌作用の発現メカニズムは殺菌力を持つ金属元素あるいはイオンそのものの効果で整理されるのが一般的である. 材料組織の抗菌作用への影響は微粒子分散や粒界析出等の元素の濃化の効果が主であり, 抗菌作用と加工状態や結晶構造に関する議論は少ない. しかし, ε-Cu相を析出させた抗菌ステンレスでも, オーステナイト (γ, fcc) 系とフェライト (α, bcc) 系ではオーステナイト系とフェライト系では抗菌性能を発揮する菌の種類が異なる傾向があるとの報告もある[4]. これは同じCuあるいはCu^{2+}による効果というだけでは説明が困難である. そのため母相のオーステナイト相やフェライト相の効果も考慮する必要が生じるが, この場合は母相の組成も異なるため, 一概に結晶構造の議論は出来ない.

このように, 結晶構造を変化させるには組成を変える必要があるが, 一部のオーステナイト系ステンレス鋼の場合, 加工や深冷処理によってマルテンサイト (α', bct) 相が生成する. これは無拡散変態によるものであり, したがって組成変化による相変化では無いため, 結晶構造の変化による金属の抗菌作用に対する直接的な知見が得られると期待される. また, 材料表面の応力場の存在や変形で導入されるひずみによって表面の電気化学的状態が変化すれば, 含有元素のイオン化が起こることも考えられる.

Table 1. Chemical composition of stainless steels for antibacterial test[5]

mass%	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb
STH	0.131	0.600	0.510	0.026	0.001	6.170	16.330	-	-
AM-1	0.009	0.370	0.310	0.030	0.004	0.110	16.980	1.500	0.374
AM-3	0.037	0.540	1.350	0.025	0.001	9.220	18.310	3.740	-
SUS304	0.055	0.410	0.790	0.029	0.004	9.070	18.19	-	-

Table 2. Heat treatment condition for NSS-STH

Treatment	Temperature (K)	Holding time (ks)	Cooling method
Sub-zero	77	1.8	-
Austenization	1273	3.6	WQ
	1323	0.3	WQ
	1323	7.2	AC
	1373	3.6	AC

WQ: water quench, AC: air cooling

そこで本研究では, ステンレス鋼の結晶構造の差による抗菌性能の違いに関して議論するため, 抗菌性評価試料となる準オーステナイト鋼の組織制御を行った. 深冷処理及びオーステナイト化条件の最適化を行い, マルテンサイト相とオーステナイト相の体積分率の制御を試みた.

2. 実 験 方 法

準オーステナイト系ステンレス鋼 (NSS-STH, 日新製鋼社製) 圧延材を出発材料として, オーステナイト単相を得るためオーステナイト化熱処理 (austenizing treatment) を施した試料と, 深冷処理 (sub-zero treatment) によってマルテンサイト相を多く含む試料を作製した. 成分を Table 1 に示す. 組成は SUS 301 より Ni 含有量を 1%程度低くすることでオーステナイト安定性を下げている. この表には, 同じく抗菌試験のコントロールとなる SUS 304 (同社製), SUS 304 相当のオーステナイト系抗菌ステンレス鋼 (NSS-AM-3, 同社製) および SUS 430 に相当するフェライト系抗菌ステンレス鋼 (NSS-AM1, 同社製) の成分を記した. NSS-STH の熱処理条件を Table 2 に示す. 液体窒素中に保持し, その後大気中にて室温まで放置することにより深冷処理とした. オーステナイト化熱処理は大気中にて, 1273 K から 1373 K まで行った.

熱処理を施した試料は, 酸洗い後, Cu 管球を用い X 線回折 (XRD) 法にて相の同定を行った. また, 得られた回折ピークの積分強度から[6]オーステナイト相とマルテンサイト相の体積分率を求めた. 組織観察は表面研磨後ノマルスキー微分干渉を用いて光学顕微鏡観察にて行った.

3. 結 果 と 考 察

試供材と深冷処理後の試料の XRD 測定結果を Figure 1 に示す. 試供材は圧延されているため, 加工誘起マルテンサイト相がある程度存在する. 深冷処理材ではオーステナイト相のピーク強度が減少しマルテンサイト相のピーク強度が大きくなっていることから, 深冷処理によってマルテンサイト相が増加したことが示された. また, ビッカース硬さ試験を行ったところ, オーステナイト単相の硬度 Hv＝189 に対し[5], 深冷処理後の試料は Hv＝378 であった. すなわち, 深冷処理によって硬いマルテンサイト相の体積が増加し, 材料の硬度が増加したと考えられる.

続いて, 熱処理した試料の XRD 測定の結果を Figure 2 に示す. 3.6 ks 以上保持した試料では, 逆に bcc のピーク強度が上昇した. ピーク強度は, 1373 K×3.6 ks, 1323 K×7.2 ks, 1273 K×3.6 ks の順に高い. これら bcc のピークは, マルテンサイト (α') 相のピークではな

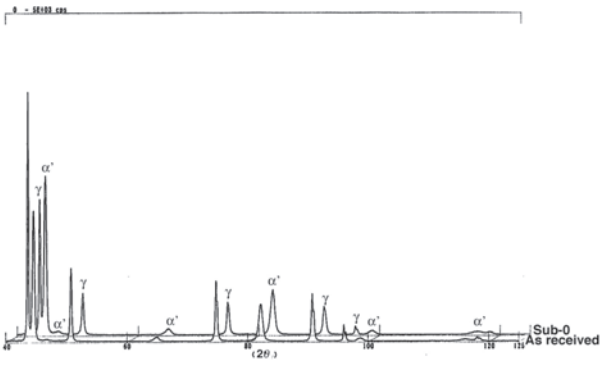


Fig. 1. XRD results of as received and sub-zero treated NSS-STH specimens.

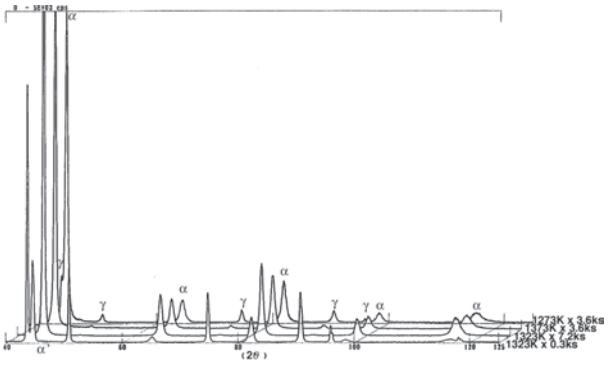


Fig. 2. XRD results of as received and austenization heat treated NSS-STH specimens.

Table 3. 各相の体積分率 (vol.%)

	γ	α'
As received	63.50	36.50
Sub-zero	51.36	48.64
1373K x 0.3ks	66.73	33.27

く, フェライト (α) 相のものであると考えられる. 準オーステナイト鋼である本材料はオーステナイト相が不安定な上, 長時間の熱処理によってオーステナイト安定化元素である炭素 (C) が材料表面からスケール中に拡散し, フェライト相へと変態したと推察される. 一方, 1323 K で 0.3 ks 保持した試料は, 試供材に比べマルテンサイト相のピーク強度が僅かながら減少した.

得られた XRD 結果から得られた各相の積分強度を用いて求めたオーステナイト相とマルテンサイト相の体積分率を Table 3 に示す. 深冷処理によりマルテンサイト相体積分率は約 50%弱まで増加した. この材料のマルテンサイト相の体積分率は最大 50%程度と言われており, ほぼそれに近い量が得られた.

また, オーステナイト化熱処理を行った試料のオーステナイト相の体積分率は, 深冷処理を施した試料に比べ 15%程度多い. しかし, 試供材と比較すると 3%弱しか増加しておらず, 熱処理の効果があまり見られなかった. 試供材と 1373 K, 0.3 ks のオーステナイト化熱処理を施した NSS-STH の光学顕微鏡写真を Figure 3 に示す. 試供材ではオーステナイト粒の他に, ラス状マルテンサイトが観察された. 一方, 1323 K で 0.3 ks の熱処理を行った試料では, ラス状に加えて多くのレンズ状マルテンサイトが観察され, オーステナイト粒の粗大化が見られた. これらの結果から, 熱処理により加工誘起マルテンサイト (試供材のラス状マルテンサイト) が消滅するが, 一方レンズ状が生成しマルテンサイトの体積分率減少が抑制されたと考えられる.

ところで, マルテンサイトの形態は, マトリックスであるオーステナイト相の含有 C 量に影響され[7][8], オーステナイト化熱処理温度の影響が大きいと報告されている[9]. ステンレス鋼の C 固溶限は Fe-C 系に比べ高く, またラス→レンズへの C 固溶量依存性も低 C 側に移動する. そのため C 量の低いこの鋼種でも, 母相からの C 散逸が少ない比較的短時間の熱処理条件では, レンズ状マルテンサイトが生成したと考えられる. また C 濃度増加に伴い Ms 点も低下するが, 一方熱処理材は結晶粒粗大化によりマルテンサイトが導入されやすい状態であったと考えられる.

以上の結果を考慮すると, オーステナイトの体積分率を上げるには, オーステナイト相の安定化を図るため C 散逸を防ぎつつ結晶粒粗大化を抑制し, マルテンサイト生成駆動力を下げる事が重要である. すなわち, より低い温度と短い加熱時間で処理することにより, オーステナイト体積分率の増加が期待できる.

4. 結　　論

本研究では, ステンレス鋼の結晶構造の差による抗菌性能の違いに関して議論するため, 抗菌性評価試料となる準オーステナイト系ステンレス鋼 (NSS-STH, 日新製鋼社製) 圧延材を出発材料として, オーステナイト単相

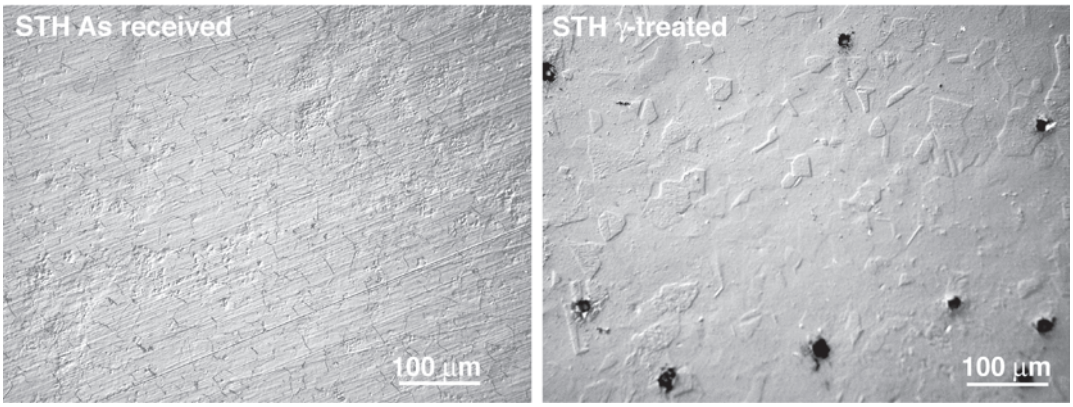


Fig. 3. Optical micrographs of NSS-STH of as-received sample (left) and austenizing treated one (right).

を得るためオーステナイト化熱処理を施した試料と，深冷処理によってマルテンサイト相を多く含む試料を作製した．本鋼種は，高温または長時間の熱処理によってフェライト単相になり，オーステナイト単相を得るには低温短時間の熱処理が有望であることが示された．深冷処理では，本鋼種のマルテンサイト相体積分率の最大値に近い約 50 vol.%のマルテンサイト相が得られた．

参 考 文 献

1) JFE スチール: http://www.jfe-steel.co.jp/products/electric/index.html.
2) 菊地靖志: まてりあ **39** (2000) 146–150.
3) M. Kumada, R. Akada, S. Kobuchi, T. Matsuo, Y. Todoroki and K. Naotori: Journal of the Japan Copper and Brass Research Association **40** (2001) 122–127.
4) 大久保直人, 中村定幸, 山本正人, 宮楠克久, 長谷川守弘: 日新製鋼株式会社日新製鋼技報 **77** (2009) 69–77.
5) 日新製鋼商品開発部: 抗菌評価用サンプル明細表 (2009).
6) 丸山　弘: 熱処理 **17** (1977) 198-203.
7) G. Krauss: Mater. Sci. Engin. **40** (1999) A 273-275.
8) T. Furuhara, S. Morito and T. Maki: J. Phys. IV France **255** (2003) 122.
9) 八十致雄, 森戸茂一, 大庭卓也, 久保田邦親: 傾斜機能材料論文集 **20** (2006) 69-74.

重度肢体不自由者における眼電位を用いた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 the Severely Handicapped Based on Corneoretinal Potential

Tetsuya OHYA*, Hironori KOYAMA**,
Masashi KAWASUMI** and Masao SAITO***

Amyotrophic Lateral Sclerosis (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 hands, arms, legs, and neck muscles, ultimately becoming paralyzed. It is difficult to convey an intention to a partner. However, thinking ability, personality, intelligence, and memory are unaffected. ALS Patients usually maintain control of blink. This study examined the development of the communication tool that used a spontaneous blink.

1. はじめに

重度肢体不自由者，特に筋萎縮性側索硬化症 (Amyotrophic Lateral Sclerosis, ALS) は，次第に運動神経が麻痺する進行性の難病であり，病状末期には意思伝達が困難となる．患者の意思は病状末期においても明確であることから，意思伝達を補助するための福祉用具である，意思伝達支援装置の開発が切望されている[1)~6)]．ALS患者の意思を残存機能に反映させ，意思伝達支援装置を操作する場合，病状の進行に影響を受けない残存する機能を用い機器操作をする必要がある．

本研究では重度肢体不自由者の残存機能である眼球運動に着目した．眼球運動を測定する方法として手法として機械的手法，磁気的手法，光学的手法，電気的手法がある．重度肢体不自由者が意思伝達支援装置を操作する手段として，眼球運動を用いる場合，眼球運動の測定時に要求される事項として眼球への安全性や長時間の使用が可能なことなどが考えられる．そこで本研究では利用者の負担や眼球への安全性を確保することができる電気的手法である眼電図法を用いた．眼電図法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．また，利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，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．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スイッチの操作に眼電位を用いる方法を提案する．

2010年1月19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

2. 目　　的

本論文では眼電図を用いた意思伝達支援装置のスイッチの入力動作として瞬目に着目した．瞬目は日常生活において生じているため，スイッチの入力動作であるかを判別する必要がある．しかし，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り，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．これら二つの瞬目では図1に示すように随意性瞬目が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ことが確認されている[7)]．そのため，意図的に行う随意性瞬目を抽出することが可能である[8)]．

本論文では，瞬きという入力動作の容易性から連続し

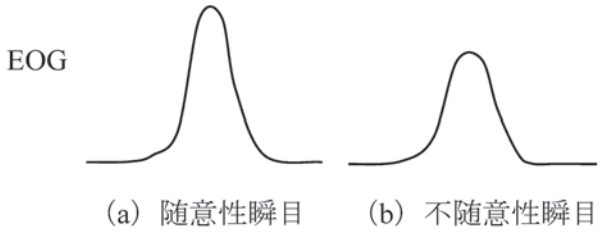


図 1. 随意性瞬目と不随意性瞬目の電位波形

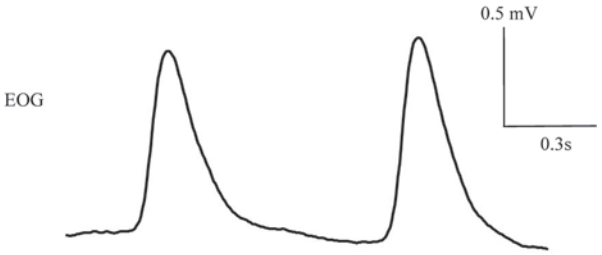


図 2. 課題 1 における随意性瞬目 (瞬目間隔 900 ms)

た入力が可能であると考え, 瞬目間隔による特異性を見つけることで, 随意性瞬目のみの動作による複数の入力方法を提案できると考え実験を行った.

3. 実　　験

3.1. 随意性瞬目の測定

連続した随意性瞬目の瞬目間隔の特性を明確にするため, 異なる瞬目間隔による瞬目波形の比較を行った. 被験者は健常な 20 代男性 5 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の成分は DC 成分を含む 40 Hz 以下であるため, A/D 変換において 80 Hz 以上のサンプリング周波数で記録すればよい[9]. 本実験では角膜網膜電位を 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.

3.2. 実 験 方 法

PC ディスプレイ上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, 前頭筋および雛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. また, 瞬目は 2 回連続しておこない, その瞬目間隔を課題 1 では 900 ms, 課題 2 では 600 ms, 課題 3 では 300 ms とした. また, 2 回連続して行った瞬目を瞬目群とし, 瞬目群は各課題において 20 回行った. そのため, 各課題において随意性瞬目を

図 3. 課題 2 における随意性瞬目 (瞬目間隔 600 ms)

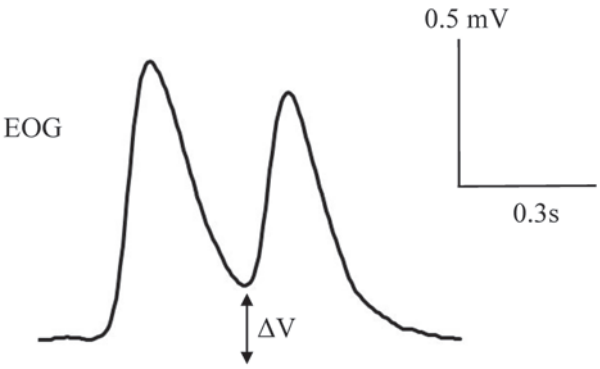


図 4. 課題 3 における随意性瞬目 (瞬目間隔 300 ms)

40 回行っている. また, 瞬目群の間隔は各課題において 1000 ms としている.

3.3. 実 験 結 果

各課題における随意性瞬目の波形の例を図 2 から図 4 に示す. 図 2 および図 3 においては一つ目の随意性瞬目後において電位が 0V へと値が変化し, その後二つ目の随意性瞬目の波形が生じていることが確認できる. しかし, 図 4 では一つ目の随意性瞬目の波形が 0V に減少せずに次の随意性瞬目波形が生じていることが確認される. この ΔV は 300 ms でのみ生じ, 平均は 0.030 ± 0.011 mV, また, 随意性瞬目の最大電位の平均は $0.112\ \mathrm{m} \pm 0.021$ V であった. また, 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, 随意性瞬目は ΔV と比較し有意に大きいことがわかった.

4. 考　　察

通常の随意性瞬目波形と連続した随意性瞬目を行う場合では, 瞬目間隔が短くなることで ΔV が生じることが考えられる. 随意性瞬目の波形では動作の開始から終了までの時間が約 0.45 秒である. また, 一連の随意性瞬目の波形において, 最大電位後は眼を開眼動作へと移行する. 課題 3 においては随意性瞬目の一連の動作終了までの時間と比較し, 視覚対象物が点滅する時間が短いため, 瞬目波形が基線へと戻らずに次の随意性瞬目を行う必要がある. しかし, 瞬目は眼を開いた状態から行えるため, 随意性瞬目の動作終了前においても次の随意性瞬目を行

図 5. 課題 6 における随意性瞬目 (瞬目間隔 300 ms)

える. そのため, 図 4 のような波形が生じたと考えられる.

また, 実験課題において 2 回連続した随意性瞬目を行ったが, 3 回連続した随意性瞬目についても同様の実験を行った. 課題として随意性瞬目を 3 回連続しておこない, その瞬目間隔を課題 4 では 900 ms, 課題 5 では 600 ms, 課題 6 では 300 ms とした. 瞬目間隔が一連の瞬目動作より長い課題である, 課題 4 および 5 では課題 1 と 2 と同様の結果が得られた. しかし, 課題 6 においては間隔が短いため図 5 のような波形が得られた. よって瞬目動作が終了するまでの時間より短い間隔で瞬目を行うことで, 随意性瞬目とは異なる波形が生じたと考えられる. すなわち, 随意性瞬目のみを用いた新たな入力動作を提案することができ, 符号化入力方式などを用いた文字の入力方法の提案が可能であると考えられる.

5. お わ り に

本論文では重度肢体不自由者における意思伝達支援装置の操作に眼電位を用いることを検討した. 眼電位より随意性瞬目を識別することが可能であり, 意思伝達支援装置のスイッチの入力動作として用いることが可能である. そこで随意性瞬目に着目し複数の動作を提案出来るか検討を行った. その結果, 連続した随意性瞬目を入力動作として用いることが可能であると示唆された. 今後は波形の抽出方法を提案し, 随意性瞬目を用いた符号化入力方式による意思伝達支援装置の検討を行う.

引 用 文 献

1) Borisoff JF, Mason SG, Bashashati A, Birch GE, Brain-computer interface design for asynchronous control applications, improvements to the LF-ASD asynchronous brain switch IEEE Transactions on Biomedical Engineering, **51** (2004) 985–992.
2) Muller GR, Neuper C, Pfurtscheller G, Implementation of a telemonitoring system for the control of an eeg-based brain-computer interface, IEEE Trans Neural Syst Rehabil Eng., **11**(1) (2003) 54–59.
3) Zhao Lv, Xiaopei Wu; Mi Li, Chao Zhang, Implementation of the EOG-Based Human Computer Interface System.
4) Thum Chia Chieh, Mustafa, Mohd. Marzuki, Hussain Aini, Hendi Seyed Farshad, Majlis Burhanuddin Yeop Development of vehicle driver drowsiness detection system using electrooculogram (EOG), Computers, Communications, & Signal Processing with Special Track on Biomedical Engineering, 2005. CCSP 2005. 1 st International Conference on, (2005) 165–168.
5) 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.
6) アメリカ ALS 協会: ALS マニュアル—ALS と共に生きる, 日本メディカルセンター, (1997).
7) 山田冨美雄, 瞬目反射の先行刺激効果, 多賀出版, 東京, (1993).
8) 大矢哲也, 山下和彦, 小山裕徳, 川澄正史, 眼電図を用いた随意性瞬目によるスイッチ操作の研究, 生体医工学, **46**(2) (2008) 254–260.
9) 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.

医学利用を目的としたメタゲノム解析

澤　田　隆　介*

Basic Study of Metagenomic Analysis for Medical Application

Ryusuke SAWADA

Metagenomics enabled us to investigate genome sequences comprehensively contained in target environmental and organism samples. It is known that the microbial community in the environment or biological organs are related to the disease of host organism, such as *Helicobacter pylori* that is one of the factor of gastric ulcer. Therefore, the information obtained from the metagenomics will be available for the test of human health and several diseases. In order to classify metagenomic fragments into gene coding one or not, we studied the common feature of gene coding fragments focusing on the biological mechanism which maintain constant ratio of membrane proteins by using membrane protein prediction system SOSUI and SOSUI signal and sequence simulation. Comparison of the numbers of membrane proteins among 538 bacterial genomes revealed that the ratios of membrane proteins to the total proteomes were constant in spite of a variety of species. Then, the evolutionary simulation was performed, where all the nucleotide sequences were randomized maintaining the nucleotide composition within codon position of first, second and third. At the end of the simulation, constant ratio of membrane proteins could be almost reproduced. Then, we used this codon positional nucleotide biases for the prediction of gene coding fragments from the metagenome data. As the test data set, we made the positive data of gene coding region fragments from six micro organisms, and negative data sets of no coding regions from these genomes. In order to decide the reading frame, we calculated the positive sequence scores, that became lower value if sequence had similar nucleotide compositional bias to gene coding region in real genomes. Fragments with minimum positive score were applied from generated six reading frame nucleotide sequences per each fragments at the accuracy of 93%. Then, in order to classify the candidate fragments into gene cording fragments or not, we calculated negative sequence score, that became lower value if sequence had similar nucleotide compositional bias to no coding region in real genomes. In the plot of the positive sequence score vs. negative sequence score, we could classify the candidate fragment at the accuracy of 91% by using the liner function threshold. Finally we could predict the collect reading frame at the accuracy of 87% for the positive data set.

1. は　じ　め　に

メタゲノムとは環境中に含まれる微生物のゲノム配列を培養過程を経ずに直接解読する手法である. 環境中に含まれる微生物をしらべることで, 病気や疾患の原因解明などが期待されている. また, 近年のゲノム解読技術の進歩は目覚ましく, 何年か後には, 1 日程度で自分のゲノム配列を, 安価に得ることができると言われている. 将来的には, ヒトの健康状態を知る一つの方法としてのメタゲノムの解析結果を利用することが可能になるだろう.

メタゲノムを解析する上で注目すべきは, サンプル中に含まれている遺伝子配列である. 遺伝子からはタンパク質が作られ, タンパク質が生体中で機能することで, 生物のさまざまな活動が可能になる. そのため, メタゲノムサンプル中にどのような遺伝子が存在するかを知ることが重要となってくる.

しかし, 現在行われている多くの研究がメタゲノム由

2010 年 1 月 19 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計算理工学専攻)

来の rRNA など, 配列データの一部しか利用できていない. メタゲノム由来の配列中には, 実験的な研究が進んでいない微生物類由来の遺伝子配列などが多く含まれる. それに対し, 多くの解析方法が, 配列の相同性などの遺伝子配列のデータベースに基づいた解析であるため, メタゲノムから得られる配列のうち, すでにわかっているものしか利用することができないためである. より包括的に遺伝子情報を取り出し, それらを利用するシステムが必要となっている.

そこで, 今回研究では, データベースに依存せずに, メタゲノム中から遺伝子を取り出すことを試みる. そのためにまず, 生物種に共通する一定な膜タンパク割合を保つ進化的なメカニズム着目し, 配列のシミュレーションを用い調べた. 膜タンパク質の予測には SOSUI[1] と SOSUIsignal[2] を利用した. これらの予測システムは, 配列の相同性ではなく, 物理化学的な性質に着目し予測を行う. そのため, データベース中に存在しない配列も扱うことが出来る[3)4)]. つぎに, この解析より得られた遺伝子らしい配列の特徴をもとに, メタゲノムデータ中から遺伝子配列を分類することを試みた.

2. 遺伝子配列の進化的特徴

メタゲノムから得られた配列中には, 遺伝子断片配列, それ意外の配列が存在している. さらに, 遺伝子断片であっても, どの枠で読むのかも問題である. また, メタゲノムには, 様々な生物種ゲノム由来の配列が混じっているため, 生物種に依存せずに, 遺伝子配列の特徴を調べる必要がある.

我々は, その特徴として, 生物に共通に存在している一定な膜タンパク質を保つための進化的メカニズムに着目した. これまでの我々が行ってきた研究から, 生物種ゲノムに存在する膜タンパク質の数はおおよそ 25%という一定な割合にたもたれていることがわかっている (図 1). さらには, 遺伝子のアミノ酸配列をランダム変異させる配列シミュレーションを行ったところ, 一定な膜タンパク質割合はほとんど変化しないことがわかっている (図 2). これらは, おそらく, 生物種に共通した, 分子的なメカニズムが存在し, このメカニズムが進化のなかの配列のランダムな変化において働くことで, 生物によらず一定な膜タンパク質の割合が保たれていると考えられる. これらのシステムが配列にどのように働きかけているかを, 調べることで, その特徴をうまくとらえ, メタゲノム由来のデータから, 遺伝子らしい配列のみを抽出できると考えられる. そこで, 塩化配列レベルでの配列の変化に対し, どのようにして一定な膜タンパク質割合が保たれているかを配列のシミュレーションを用い調べてゆく.

塩基配列を解析する場合に用いられている指標のひとつに GC 含量がある. GC 含量とは塩基配列中のグアニン (G) とシトシン (C) の組成のことである (式 1).

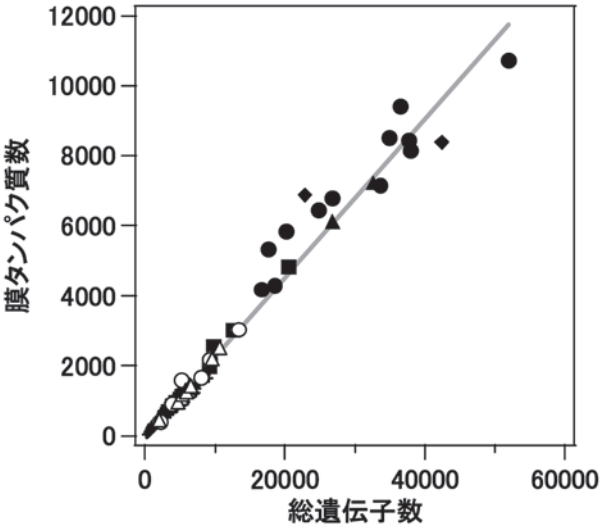


図 1. 異なった生物種種間で一定な膜タンパク質割合.
脊椎動物 (●), 植物 (▲), 昆虫 (■), 非脊椎動物 (◆), 原虫 (○), 酵母 (△), 原核生物 (+) のゲノムデータを使用. 灰色の直線は最小二乗法による近似直線:
$y = 0.226x$ (R^2 : 0.976).

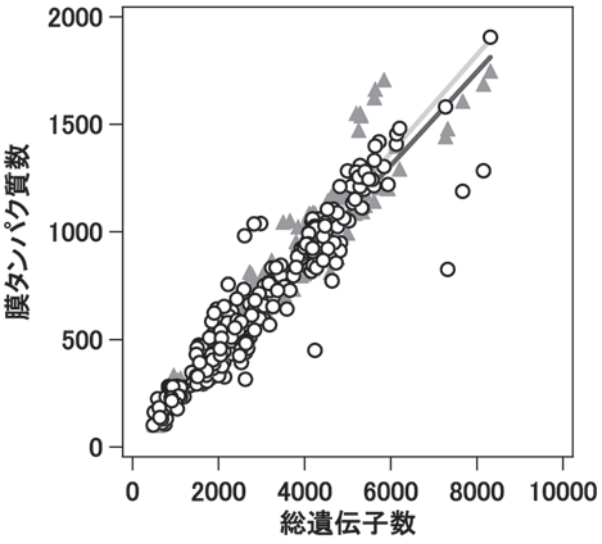
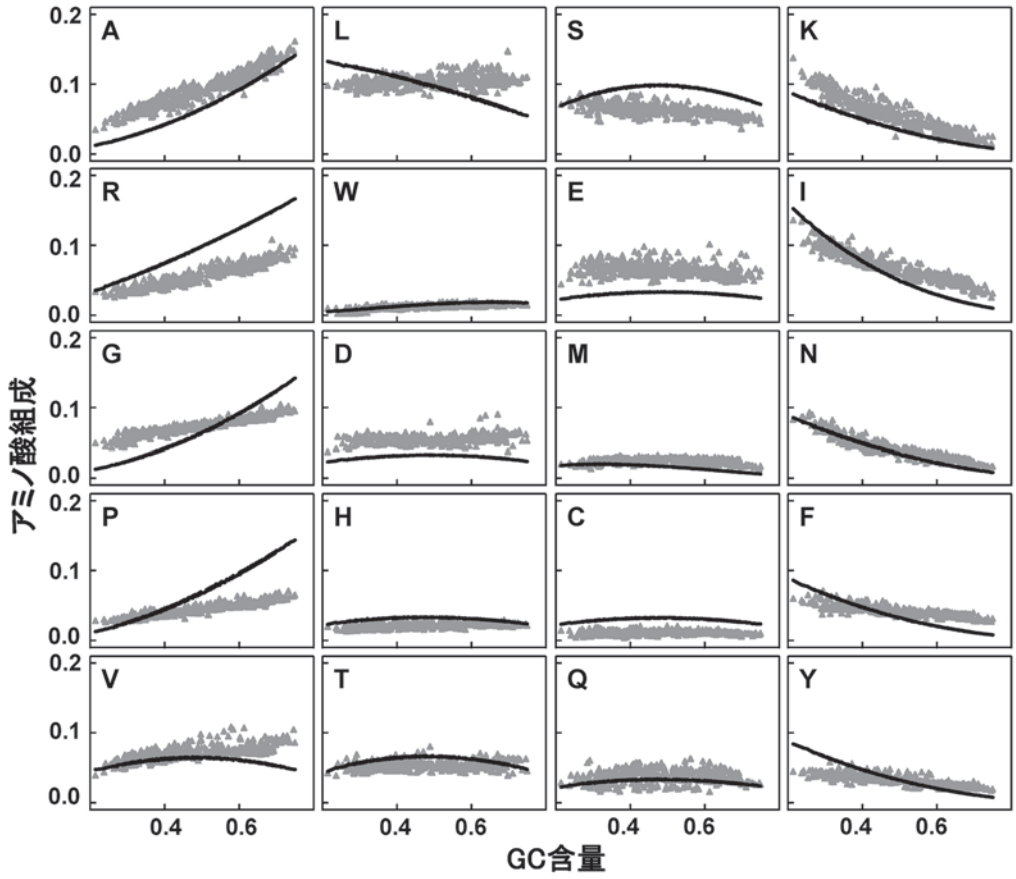


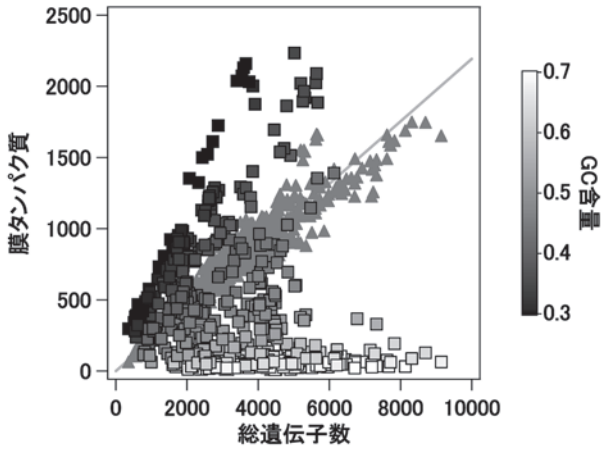
図 2. ゲノムのアミノ酸組成を用いた配列シミュレーション
300 回後の膜タンパク質数 (○).
黒の直線は最小二乗法による近似直線:
$y = 0.218x$ (R^2 : 0.891).

$$\text{GC含量} = \frac{\text{塩基配列の}G\text{と}C\text{の総数}}{\text{塩基配列中の}A, T, G, C\text{の総数}} \quad (1)$$

ゲノムの配列は長い時間をかけ変異が加わることにより変化してゆくが, ゲノムの GC 含量もそれに伴い変化してゆく[5)~8)]. そのため, ゲノム GC 含量が異なると, 生物種も異なってくる (ただし, GC 含量が同じであっても同じ生物種であるとは限らない)[9)]. このゲノムの GC 含量が



a



b

図 3. a. ランダム塩基配列ゲノムのゲノム GC 含量に対するゲノムアミノ酸組成の変化.
b. ランダム塩基配列ゲノムの膜タンパク質割合.
灰色のプロットは現実ゲノムのプロット.

ゲノムのアミノ酸組成と相関があるという報告が, 幾つかの研究でされている[10)~12)]. そこで, 今解析では塩基配列に生じた点変異によりゲノムの GC 含量とゲノムのアミノ酸組成が変化していくなかで, どのように膜タンパク質割合が保たれているかを, 塩基配列のシミュレーションを用いて調べてゆく. 今解析では 538 種類の微生物ゲノムを使用した. ゲノムデータセットは NCBI の Web サイトから入手し, 43 種の古細菌と 495 種の真正細菌が含まれている. また, 普遍的コドンテーブルを使用している生物種のみを使用した.

ゲノムに含まれる全てのタンパク質に対し, タンパク質アミノ酸配列をコードしている塩基配列をゲノムの

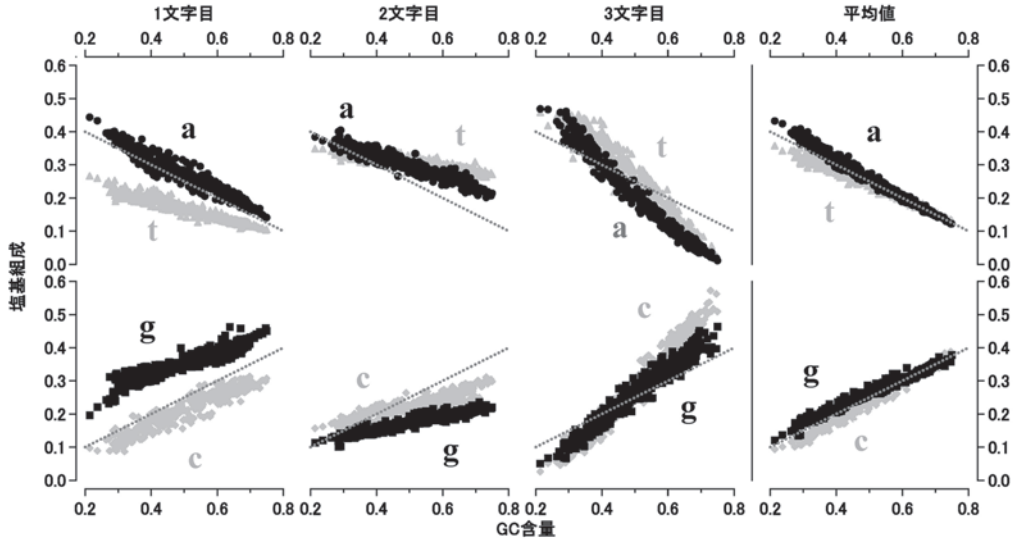


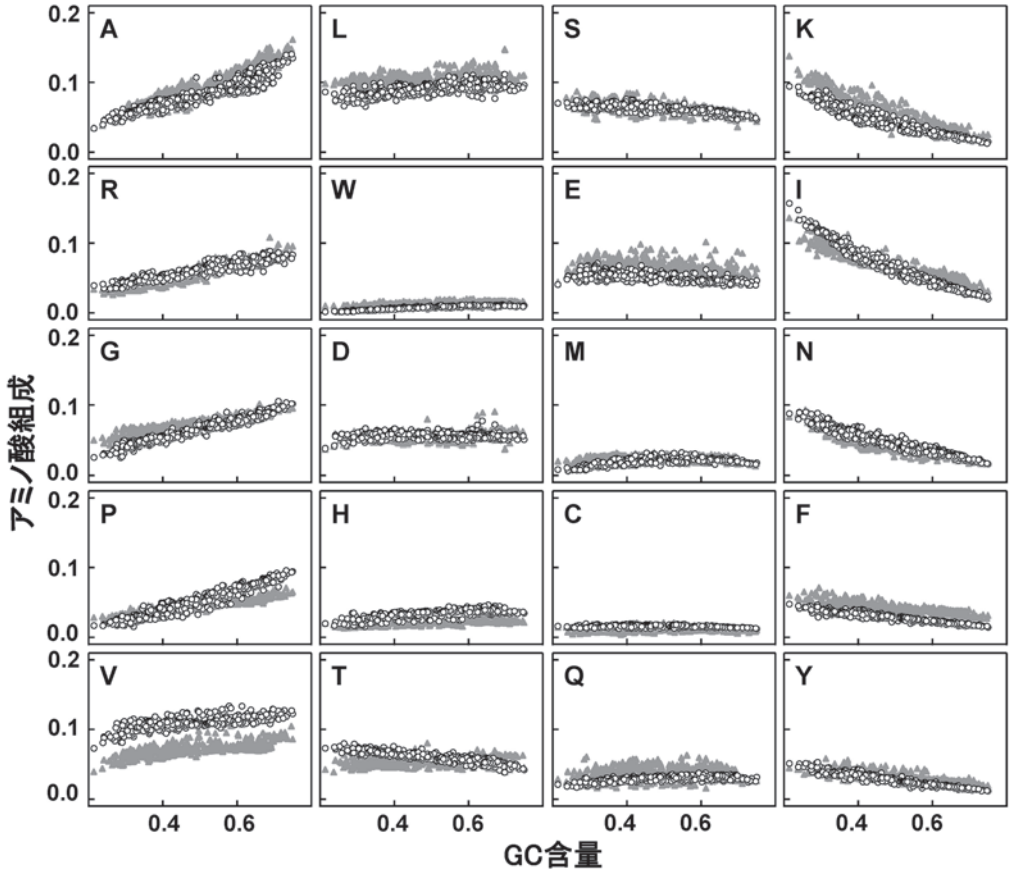
図 4. 微生物ゲノムのコドンの位置ごとの塩基組成. 点線はランダムな塩基配列のプロット.

GC 含量を保ったままランダムに変異させていった. 変異の速度は 100 塩基に 1 塩基とした. ゲノムに含まれるタンパク質の数, 長さは固定した. このシミュレーションを 500 回行い, 得られた塩基配列からアミノ酸配列を作成し, アミノ酸組成と GC 含量のプロットを作成し, さらに, SOSUI により膜タンパクに数を調べた. 図 3a に GC 含量に対するアミノ酸組成のプロットを示した. 白丸がシミュレーション結果, 灰色の三角が現実ゲノムのプロットを表している. GC 含量に対する増減関係を見ると概ね同じような関係にあることがわかる. しかし, 膜タンパク質割合は非常に分散していた (図 3b). これらのことから考えられることとしては, 原核生物ゲノムは異なったゲノムのアミノ酸組成をもっているが, それぞれのゲノムのアミノ酸組成は一定な膜タンパク質を保つことができるようなアミノ酸頻度の組み合わせであることがわかる. さらにこの最適なアミノ酸頻度の組み合わせは, 塩基配列が変異により変化したとき, 何らかの種に共通なメカニズムが働くことで決まっていると考えられる.

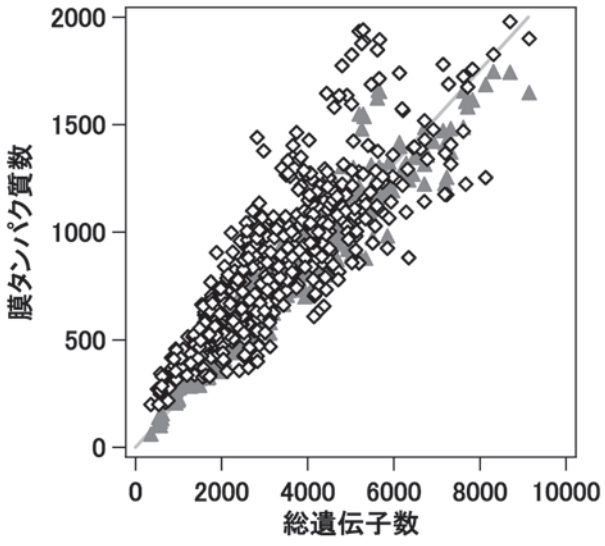
そこで, これらのメカニズムを想定したルールを設定した配列シミュレーションを 2 種類行った. ひとつめの配列シミュレーションでは, コドンの 3 つの位置 (1 文字目, 2 文字目, 3 文字目) ごとでの, 4 つの塩基の組成を各ゲノムで保存するというルールを設定した. 現実ゲノムでの, コドンの位置ごとの塩基組成をゲノムの GC 含量に対しプロットグラフ図 4 に示した. コドンの 1 文字目にある塩基では, AT もしくは GC の偏りが大きいことがわかる. コドンの 2 文字目にある塩基は, ゲノムの GC 含量に対する, 塩基の変化がもっとも小さいく, さらに 3 文字目では, もっとも GC 含量の変化が大きいことがわかる. これはおそらく, コドンの 2 文字目が変化すると, 規定しているアミノ酸の物理化学的な組成が大きく変わり, 対照的に 3 文字目の変化ではアミノ酸が変わることが少ないためであると考えられる. 3 つの位置の平均と比較して, 異なった分布をしていることから, やはり, コドンの位置ごとで塩基の組成にバイアスを加えるようなメカニズムが存在していることが考えられる. これらのコドンの位置ごとでのバイアスを保ったまま, 塩基は配列をランダムに変異させてゆく配列シミュレーションを 500 回行った. 得られた塩基配列からアミノ酸組成のプロット, 膜タンパク質割合のプロットを作成したところ, それぞれ, 現実のプロットに近い分布となることがわかった (図 5a, b).

さらに, 2 つ目のシミュレーションでは, コドンの 1 文字目と 2 文字目おける 16 種類の塩基ペアの組成を保つというルールを設定した. 現実ゲノムの, コドン 1 文字目 2 文字目のペアの組成を図 6 に示した. 黒色の三角が現実ゲノムのプロット, 白ぬきの菱形が一つ前のシミュレーション, つまりコドンの位置ごとの塩基組成のみを考慮した場合のプロットである. いくつかの塩基ペアにおいて現実とのズレがあることがわかる. これらの組成を維持したまま, 塩基配列をランダムに変異させてゆく配列シミュレーションを行ったところ, より現実ゲノムに近い膜タンパク質割合となることがわかった (図 7). 生物種に共通な膜タンパク質割合はこのような塩基組成のバイアスを生じさせる生物システムにより保たれている可能性が示唆される.

これらの解析から, 生物ゲノム中にはコドンの位置における塩基組成の偏りを生じさせるようなシステムが, 生物に共通して存在しており, そのため, 膜タンパク質割合が一定に保たれているのではないかと考えられる. ある種の DNA 修復酵素は, mRNA の転写と共役して機



a



b

図 5. a. コドンの位置ごとの塩基組成を保存したランダム塩基配列ゲノムのゲノム GC 含量に対するゲノムアミノ酸組成の変化.
b. シミュレートした配列の膜タンパク質割合.
灰色のプロットは現実ゲノムのプロット.

能することで, タンパク質をコードする塩基配列上に塩基組成の偏りを生じさせることがわかっている[13)~15)]. さらに, この修復酵素は原核生物から真核生物まで広く存在していることが知られている[16)~18)]. 原核生物がこのようなシステムを共通にもつことによって, 生物種間で共通した一定な膜タンパク質割合を実現していると考えら

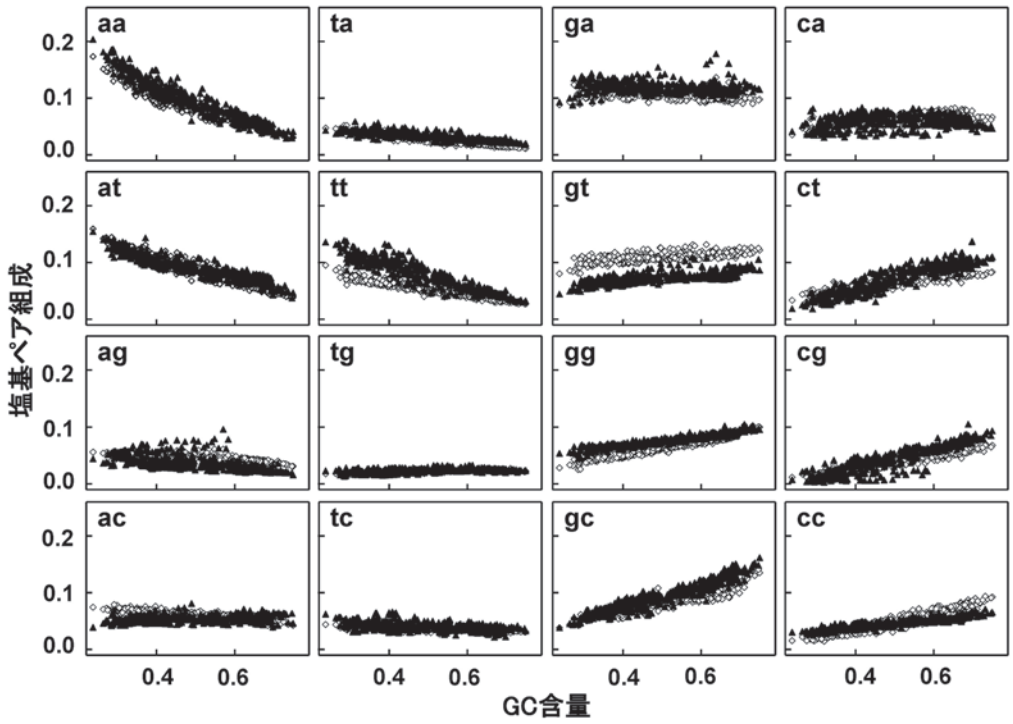


図 6. コドン 1 文字目—2 文字目塩基ペアの微生物ゲノム中での組成.
白丸はコドンの位置ごとの塩基組成を保存したままランダムにしたシミュレーションのプロット.

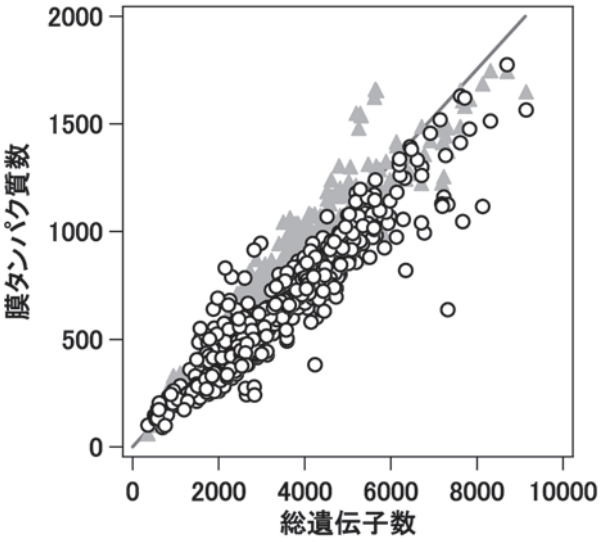


図 7. コドン 1 文字目—2 文字目塩基ペアの微生物ゲノム中での組成を保存し, シミュレートした配列の膜タンパク質数.
灰色のプロットは現実のプロット.

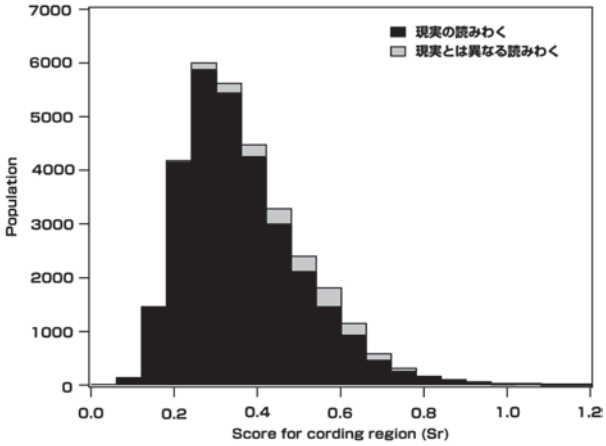


図 8. 採用した配列の配列スコア (*Sr*) のヒストグラム.
遺伝子領域をコードするデータセットに対し, 6 種類の読みわくでスコアを計算し, 最小の値を持つ読みわくを採用した.

れる.

3. 塩基配列の特徴を用いたメタゲノム配列の分類

ここまで, 解析から, 膜タンパク質の割合を一定に保つためのメカニズムが生物種に共通し存在し, このメカニズムが遺伝子配列に特異的な塩基組成のバイアスを生じさせていることが分かった. そこで, このコドンの位置ごとでの塩基組成のバイアスを利用し, メタゲノムより得られた配列データからの遺伝子配列のみを取り出すことを試みる.

メタゲノムには, 遺伝子領域を含む断片と, それ以外の断片が含まれる. さらに, 遺伝子の塩基配列は 3 つで一つのアミノ酸をコードしており, アミノ酸配列へ変換するときの読みわくが 3 種類あることになる. また, 塩基配列の相補鎖をふくめると, 読みわくは 6 通りあるこ

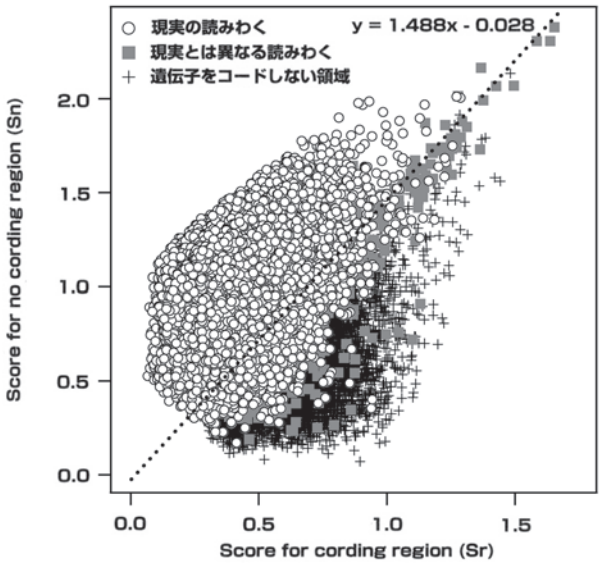


図 9. 配列スコアの 2 次元プロット.

とになる. ここでは, メタゲノム由来の遺伝子配列が遺伝子を含む配列か, 含まない配列か, さらに, 遺伝子を含む場合はその読みわくの決定することを目的とする.

分類の基準を決めるために, 6 種類の微生物ゲノムから, 遺伝子をコードする領域とコードしない領域を取り出し, 2 種類のデータセットを作成した. これらの配列に対し, さらに 6 種類の読みわくでの配列を作成した. 遺伝子らしい配列であるかどうかを判断するために, コドンの位置ごとでの塩基組成のバイアスが, 現実の遺伝子をコードする領域のそれとどれほど近いかというスコア (*Sr*) を用いる (式 2). さらに, もうひとつのスコアとして, 遺伝子をコードしない領域にどれほど近いかというスコア (*Sn*) も利用することとした (式 3).

$$Sr = \sqrt{\frac{\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{4}\left(C_{fragment}(i,j) - C_{real}(i,j,GC_{fragment})\right)^2}{n}} \quad (2)$$

$$Sn = \sqrt{\frac{\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{4}\left(C_{fragment}(i,j) - C_{average}(j,GC_{fragment})\right)^2}{n}} \quad (3)$$

ここで, $C_{fragment}(i,j)$ はターゲットフラグメントのコドン位置 i における塩基 j の組成を示す. $GC_{fragment}$ はターゲットフラグメント全体の GC 含量を意味する. $G_{real}(i,j,GC_{fragment})$ は GC 含量 $GC_{fragment}$ を持つ現実の生物種ゲノムの遺伝子をコードする領域全体のコドン位置 i における塩基 j の組成を示す. $C_{average}(j, GC_{fragment})$ は C_{real} の各コドン位置の塩基 j の組成の平均値を意味する.

判別の 1 つめの段階として, 読みわくの決定を試みた. 遺伝子領域をコードするデータセットに対し, 6 種類の読みわくそれぞれで式 2 により, スコア *Sr* を計算し, もっとも値の低いもの, つまり, 現実の塩基配列に近いものを採用した. 結果, 採用したうち 93%を正しく判別できていた (図 8). また, 不採用にしたもののうち, 98%を正しく判別していた.

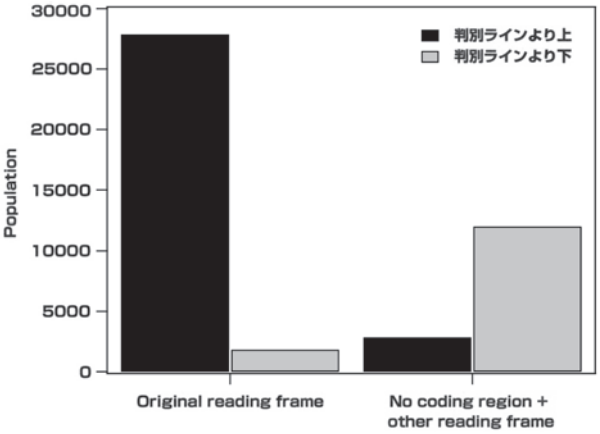


図 10. 配列スコア二次元プロット上での判別結果.

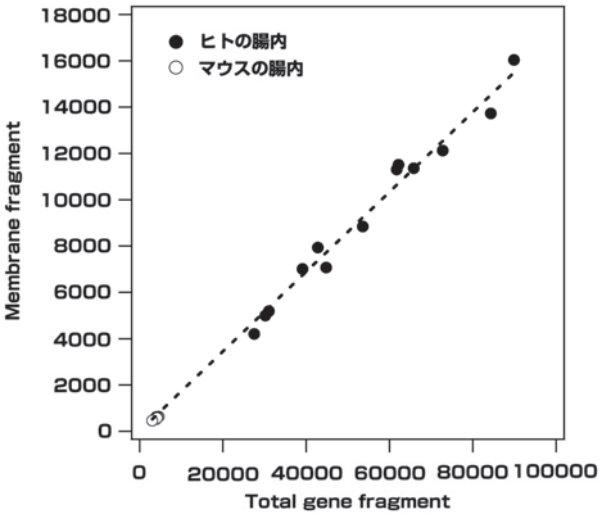


図 11. 判別システムを用いたヒトとマウスのメタゲノム解析の例.
横軸は判別システムより得られた全フラグメント数. 縦軸は SOSUI と SOSUIsignal により得られた膜タンパク質数.

次に, 判別の 2 つめの段階として, 遺伝子をコードする領域とそうでない領域を分けることを試みた. 1 つめの操作を, 遺伝子領域の配列と, 遺伝子をコードしない配列に対し行い, 得られた候補配列それぞれについて, 式 3 を用い, コードしない領域にどれほど近いかというスコア *Sn* を計算した. この *Sn* と前の操作で計算した *Sr* を用い二次元プロットを作成したところ, それぞれの集団が分かれて分布することが分かった (図 9). そこで, このプロットに対し, 集団をもっともよく分かれる直線を求めた. 直線のパラメータは, 目視で引いた直線を元にし, パラメータ空間での周辺をグリッドで走査し, 最適なものを決定した. 得られた直線 $Sn = Sr \times 1.488 +$

0.028 となった (図 9 の点線). 個の直線により, 判別したところ, 決定した配列のうち 91% が現実の読みわくの配列を含んでいた. また, 不採用にしたもののうち, 86% が現実の読みわくとは異なる配列, もしくは, 遺伝子領域を含まない配列であった (図 10).

最終的に, この 2 段階の判別により, 遺伝子配列のデータセットの 87% を正しく読みわくで予測することが出来た. また, 遺伝子をコードしない領域のデータセットに対しては, 86% の配列に対しコードしない領域であると予測した.

最後に, このシステムと SOSUI を用いた大腸メタゲノムの解析例を図 11 に示する. 使用したメタゲノムデータは腸内メタゲノムで, 人由来が 13 サンプルとマウス由来が 7 サンプルである. 判別より得られた塩基配列をアミノ酸に翻訳し, SOSUI により, 集団中の膜タンパク質の数の予測を行った. タンパク質配列は Stop コドンで区切り, 100 アミノ酸長以上の長さをもつものを採用した. おおよそ 17%の 割合で膜タンパク質が存在していることが分かる.

今回は, メタゲノムより得られた配列から, 遺伝子断片を取り出すことを試みた. 遺伝子らしさを調べるパラメータとして, 生物種に共通した塩基組成のバイアスを, 配列を使用した. 今回使用した判別用のデータセットについては 80% 以上の確立で分類することが出来た. 今後は, このシステムにより得られた遺伝子断片について, 膜タンパク質割合などを比較して, メタゲノムの種類との相関を調べてゆく.

引 用 文 献

1) T. Hirokawa, S. Boon-Chieng, and S. Mitaku, *Bioinformatics* (*Oxford, England*), **14**, 4 (1998) 378.
2) M. Gomi, M. Sonoyama, and S. Mitaku, *Chem-Bio Informatics Journal,* **4**, 4 (2004) 142.
3) S. Mitaku, T. Hirokawa, and T. Tsuji, *Bioinformatics* (*Oxford, England*), **18**, 4 (2002) 608.
4) S. Mitaku and T. Hirokawa, *Protein engineering*, **12**, 11 (1999) 953.
5) N. Sueoka, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* **48,** 4 (1962) 582.
6) M. Kimura, *Genetics*, **47**, 6 (1962) 713.
7) M. Kimura, *Genet Res*, **11**, 3 (1968) 247.
8) N. Sueoka, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* **85**, 8 (1988) 2653.
9) W. Ludwig, *International Journal of Food Microbiology*, **120**, 3 (2007) 225.
10) N. Sueoka, *Cold Spring Harb Symp Quant Biol*, **26** (1961) 35.
11) G. D'Onofrio et al., *J Mol Evol*, **32** (1991) 504.
12) R. Knight, S. Freeland, and L. Landweber, *Genome Biology*, **2**, 4 (2001) research 0010.1.
13) J. O. McInerney, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **95**, 18 (1998) 10698.
14) M. P. Francino, L. Chao, M. A. Riley, and H. Ochman, *Science*, **272**, 5258 (1996) 107.
15) J. Klapacz and A. S. Bhagwat, *J. Bacteriol.*, **184**, 24 (2002) 6866.
16) P. C. Hanawalt, *Mutation Research/DNA Repair*, **485**, 1 (2001) 3.
17) A. M. Deaconescu et al., *Cell*, **124**, 3, (2006) 507.
18) M. Fousteri and L. H. Mullenders, *Cell Res*, **18**, 1 (2008) 73.

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
K. Shobatake, T. Matsushima	25th Symposium of Chemical Kinetics and Dynamics	Seeking for the products from the reaction between gaseous CO and O/Pt(111) via the Eley-Rideal mechanism	2009-6
張　紀 久 夫	国際高等研研究会「光と物質の相互作用によるナノ量子相」	「光と物質」の研究: 原理追求 vs. シナリオ構築	2009-6
K. Cho	パリ第 7 大学	General form of Maxwell eqs. for metamaterials study	2009-9
K. Cho	国際ワークショップ “Complex phenomena in non-linear physics”, Erice	Exciton-polaritons interacting with Surface Acoustic Waves	2009-10
K. Cho	第 7 回 Asia-Pacific conf. on Near-field Optics, Jeju	Exciton/polaritons interacting with Surface Acustic Waves	2009-11
張　紀 久 夫	国際高等研研究会 {メタマテリアル}	電磁応答理論の階層における巨視的 Maxwell eqs.の位置	2010-1
張　紀 久 夫	日本物理学会, 岡山大学	単一感受率による巨視的 Maxwell 方程式: 従来形との詳細な比較	2010-3
T. Kitagawa, M. Nagai	The 47th Annual Meeting of Biophysical Society	Structural chemistry involved in hemoglobin cooperativity	2009-11
T. Kitagawa	National School of Biological Inorganic Chemistry in India, Taata Institute for Funcamental Research	Application of Raman spectroscopy to biological inorganic chemistry	2009-11
T. Kitagawa	Institute Seminar at Centre for Cellar and Molecular Biology, Hyderabad	Application of resonance Raman spectroscopy to hemeproteins: Elucidation of structure-function relationship	2009-11
T. Kitagawa	Department Seminar, Key Laboratory for Molecular Enzymology and Engineering of Ministry of Education, Jilin University	Application of resonance Raman spectroscopy to heme proteins: Structural chemistry of allosteric effects	2009-12
T. Kitagawa	Concentrated Course Lectures-1, 120 min	Fundamentals of vibrational spectroscopy in biological systems	2009-12
T. Kitagawa	Concentrated Course Lectures-2, 120 min	Application of resonance Raman spectroscopy to heme proteins	2009-12
T. Kitagawa	Concentrated Course Lectures-3, 120 min	1) Molecular strucutres and morphology of amiloid fibrils; β_2-microglobulin. 2) senseing and communication mechanism of Gas sensor proteins; EcDOS	2009-12
北　川　禎　三	兵庫県立大学 GCOE シンポジウム	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	2009-2
M. Nagai, Y. Aki, T. Kitagawa	The 14th Intl. Conf. Biologial Inorg. Chem	Differences in coordination states of replaced tyrosine residues and quaternary structures among hemoglobins M probed by resonance Raman spectroscopy	2009-7

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
Samir F. El-Mashtoly, T. Shimizu, T. Kitagawa	The 14th Intl. Conf. Biologial Inorg. Chem.	Insights into signal transduction mechanism of O_2-sensor protein, *Ec*DOS, by resonance Raman spectroscopy	2009-7
松井正顯, 浅野秀文, 速水宏晃, 福島宏樹	日本磁気学会	(Tb,Ho)Fe_2 系の磁化容易軸境界における透磁率と磁歪	2009-9
松井正顯, 浅野秀文, 速水宏晃, 福島宏樹	日本金属学会	強磁性混晶系の磁化容易軸境界における磁歪と磁化率の現象論	2009-9
福島宏樹, 速水宏晃, 浅野秀文, 松井正顯	日本金属学会	Tb-Ho-Fe 系合金の三重点近傍における磁歪と透磁率	2009-9
岩　田　末　廣	理論化学討論会	局所射影分子軌道を用いた高次摂動計算とその解析	2009-5
岩田末廣, 灰野岳晴	反応討論会	Deuteration effects on the enthalpy and entropy changes in encapsulation ofmethyl-containing guest molecules in molecular cages: Importance of the increase of internal rotation barrier	2009-5
S. Iwata, T. Haino	Molecular properties: Bridging the gap between theory and experiment	Deuteration effects on the enthalpy and entropy changes in encapsulation ofmethyl-containing guest molecules in molecular cages: Importance of the increase of internal rotation barrier	2009-7
S. Iwata	XIII International Congress of Quantum Chemistry	Higher order perturbation theory with locally projected molecular orbitals for molecular interaction	2009-7
S. Iwata	International Symposium on Theory of Molecular Structure, Function and Reactivity	Perturbation expansion based on absolutely local excited molecular orbitals and application to molecular clusters	2009-8
S. Iwata	The 3rd Japan-Czech-Slovak Joint Symposium for Theoretical/ Computational Chemistry	Perturbation expansion based on absolutely local excited molecular orbitals and application to molecular clusters	2009-9
S. Iwata	The 6th Nano Bio Info Chemistry Symposium	Molecular orbital theory for molecular interaction based on locally projected molecular orbital	2009-12
S. Iwata	The fourth Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry	Efficient molecular orbital theory for molecular interaction with less basis set superposition error	2009-12
S. Iwata	The 50th Sanibel Symposium on	Efficient molecular orbital theory for molecular interaction with dispersion force with locally projected molecular orbital	2010-2
樋　渡　保　秋	豊田理化学研究所フェロー研究報告会	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	2009-5
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K .Ohara, F. Asa	215th ECS Meeting, San Francisco	Monte Carlo simulation of via and trench fillings by three-dimensional solid-by-solid model	2009-5
村中　正, 松井　淳, 樋渡保秋	日本物理学会第 64 回秋季大会	ガラスにおける協同運動の究明に向けて	2009-9

講 演 リ ス ト （平成 20 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
岩山将士, 橋本泰平, 斎藤大明, 樋渡保秋, 西川　清, 長尾秀美	第 3 回分子科学討論会	フラーレン形成のためのシミュレーションアルゴリズムの開発と検証	2009--9
岩山将士, 斎藤大明, 西川　清, 長尾秀美, 樋渡保秋	第 23 回分子シミュレーション討論会	フラーレン形成に向けた分子動力学シミュレーション; 形成促進アルゴリズムの検証	2009-11
樋渡保秋, 村中　正, 松井　淳	第 23 回分子シミュレーション討論会	ガラス (転移) の動的不均質について―時空スケールに関する考察	2009-11
村中　正, 松井　淳, 樋渡保秋	第 23 回分子シミュレーション討論会	ガラスにおける協同運動の起源に関する研究	2009-11
樋　渡　保　秋	日本物理学会第 65 回年次大会	非平衡過程のコンピュータシミュレーションにおける諸問題と実証研究	2010-3
村中　正, 松井　淳, 樋渡保秋	日本物理学会第 65 回年次大会	ガラスにおける協同運動の究明に向けて II	2010-3
T. Nakayama	International Workshop on Possible Scientific View from New Neutron Spectroscopy Opportunities in-J-PARC, (Tokai, May 2009)	THz frequency dynamics in symmetry-broken clathrates and its relevance to complex disordered systems	2009-6
兼下英司, 中山恒義	日本物理学会 2009 年秋季大会	対称性が破れた type-I クラスレート化合物における低温比熱	2009-9
兼下英司, 中山恒義	日本物理学会 2009 年秋季大会	対称性が破れた type-I クラスレート化合物における熱伝導	2009-9
中　山　恒　義	豊田理研フェロー研究報告会	対象性の破れに起因するクラスレートの特異な性質	2009-5
中　山　恒　義	東北大学 GCOE セミナー「物質階層を紡ぐ科学フロンティアーの新展開」	対称性の破れに起因するクラスレートの特異な物性: Why glasslike though crystalline?	2009-5
中　山　恒　義	新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」研究会	Symmetry-broken Clathrates	2009-3
山　口　　兆	日本化学会北海道支部夏期講習会	化学反応における軌道対称性の破れの理論―酸化反応を中心として―	2009-7
山　口　　兆	同志社大学ナノサイエンス研究会	金属酵素における化学結合理論―チトクロム p450 鉄オキソ酸化活性種の反応性とスピン状態―	2009-10
K. Yamaguchi	Pre-conference of International Congress of Quantum Chemistry (ICQC XIII)	Theory of molecular magnetism	2009-6
K. Yamaguchi	ICCMSE (International conference of Computational Methods in Science and Engineering) VII	Theory of chemical bonds in metalloenzymes―Manganese oxides clusters in the oxygen evolution center―	2009-9
大野公一, 前田　理, 諸熊奎治	第 25 回化学反応討論会	Global search for minima on seams of crossing by the GRRM method: A new insight into photodissociation of formaldehyde	2009-6

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
K. Ohno, S. Maeda, Y. Watanabe	13th ICQC	Efficient generation of potential energy functions for accurate vibrational analyses by the scaled hypersphere search method	2009-6
大野公一, 前田　理, 諸熊奎治	第 3 回分子科学討論会	GRRM 法と ONIOM 法を組み合わせた巨大系の反応中心に関するポテンシャル表面の系統探索	2009-9
大　野　公　一	研究討論会「化学反応経路探索のニューフロンティア」	超球面探索法の開発と応用	2009-9
K. Ohno, S. Maeda, N. Kishimoto	IWES 2009	Study of interaction potentials by experiments and theory: Importance of anisotropy and anharmonicity	2009-10
K. Ohno, Y. Osada, S. Maeda	ACCMS-VO 2010	Large scale first principle exploration of unknown chemical structures and reaction pathways	2010-1
大野公一, 前田　理, 長田有人	日本化学会第 90 春季年会	量子化学計算による化学構造および反応経路の大規模自動探索	2010-3
元　島　栖　二	(財) 豊田理化学研究所	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズムの解明	2009-5
元　島　栖　二	材料技術研究協会	第 1 回 CVD 研究会, カーボンマイクロコイル (CMC) の基礎と応用	2009-6
元　島　栖　二	南信州 CMC 活用研究会	CMC に関する最新情報	2009-7
元　島　栖　二	材料技術研究協会, 第 10 回表面改質夏季フォーラム	カーボンマイクロコイルの発見・開発と企業化	2009-8
元　島　栖　二	東京理科大学大学院特別講義	カーボンマイクロコイル (CMC) の開発とその将来展望	2009-10
元　島　栖　二	カーボンマイクロコイル研究会	CMC の基礎研究の最新情報	2009-10
元　島　栖　二	第 3 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム	カーボンマイクロコイル (CMC) のマイクロ波吸収特性及びその応用例	2009-11
元　島　栖　二	日本真空学会, 2009 年 12 月例会	カーボンマイクロコイル (CMC) の開発とその将来展望	2009-12
元　島　栖　二	南信州 CMC 活用研究会 12 月定例会議	カーボンマイクロコイル研究の最新情報	2009-12
岡本久江, 大西千恵, 元島栖二	材料技術研究協会 2009 討論会	糖鎖でコーティングしたカーボンマイクロコイル (CMC) の応用—CMC の生体材料への応用—	2009-12
岡本久江, 元島栖二	中部化学関連学協会秋季大会	糖鎖でコーティングしたカーボンマイクロコイル (CMC) の物性とその応用	2009-9
水　崎　隆　雄	「科学としての科学教育」研究会 (日本物理学会関西支部)	フィンランドの高等教育を垣間見る	2009-8
T. Mizusaki, M. Yamashita, A. Matsubara, Y. Sasaki, K. Izumina, M. Kubota, O. Ishikawa, T. Takagi	International Symposium on Quantum Fluid and Solid	Texture and vortex of rotating superfluid ^{3}He-A in parallel plate geometry	2009-8

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
M. Jeong, M. Song, T. Ueno, T. Mizusaki, A. Matsubara, S. Lee	International Symposium on Quantum Fluid and Solid	Spin coherence time T_2 in metallic P-doped Si at very low temperature	2009-8
水　崎　隆　雄	豊田理化学研究所フェロー講演会	NMR による超流動 ^{3}He のスピン超流動のダイナミクス	2009-11
T. Mizusaki	Symposium on Quantum Fluctuation and Quantum Critical Phenomena-Kanazawa	Nuclear and electron spin dynamics in Si:P near the metal-insulator transition	2009-11
水崎隆雄, 松原　明, 上野智弘	スーパークリーン特定 A 04 班研究会	強相関電子系 Si:P の P-核スピンのスピン緩和時間 T_2	2009-12
T. Mizusaki	The 3rd International Workshop on Far—Infrared Technologies-2010	Spin dynamics of isolated donor electron in Si:P by high frequency ESR	2010-3
寺尾文貴, 黒木瑠美, 森本正和, 入江正浩	2009 年光化学討論会	ジアリールエテン混晶のフォトメカニカル機能	2009-9
森本正和, 入江正浩	2009 年光化学討論会	ジアリールエテン単結晶の光誘起変形機構	2009-9
M. Irie	The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11)	Photochromic diarylethene molecules and crystals	2009-11
Y. Umezawa	Stockholms universitet	Illuminating molecular processes in single living cells	2009-9
Y. Umezawa	Uppsala universitet	Illuminating molecular processes in single living cells	2009-9
Y. Umezawa	III Summer School in Lansk, Poland	Illuminating molecular processes in single living cells	2009-9
Y. Umezawa	III Summer School in Lansk, Poland	Chemistry-facilitated intermolecular electron tunneling	2009-9
梅　澤　喜　夫	東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「ナノ・バイオエレクトロニクスに関する研究」第 11 回情報バイオトロニクス研究会	膜界面—シグナル変換場	2009-3
K. Kato	4th World Tribology Congress	Industrial tribology in the past and future	2009-9
K. Kato	9th Pacific Rim International Conference on Water Jetting Technology	LOHAS-plan and activities in Nihon University	2009-11
T. Suzuki, H. Nasu, Mark Hughes, S. Mizuno, K. Hasegawa, H. Ito, Y. Ohishi	XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids	Quantum efficiency measurements on Nd-doped glasses for solar pumped lasers	2009-9

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
S. Mizuno, H. Ito, K. Hasegawa, T. Suzuki, H. Nasu, Mark Hughes, Y. Ohishi	XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids	Improvement of quantum efficiencies on Nd,Cr-codoped glasses by crystallization for solar pumped lasers	2009-9
T. Suzuki, H. Kawai, H. Nasu, Mark Hughes, S. Mizuno, K. Hasegawa, H. Ito, Y. Ohishi	Photonics West 2010	Excitation wavelength dependence of quantum efficiencies of Nd-doped glasses for solar pumped fiber lasers	2010-1
S. Mizuno, K. Hasegawa, H. Ito, T. Suzuki, H. Nasu, Mark Hughes, Y. Ohishi	Photonics West 2010	The efficiencies of energy transfer from Cr to Nd ions in silicate glasses	2010-1
那須寛之, Mark Hughes, 鈴木健伸, 大石泰丈, 水野真太郎, 長谷川和男, 伊藤　博	第 38 回東海若手セラミスト懇話会 2009 年 夏期セミナー	太陽光励起レーザ媒体の研究	2009-7
水野真太郎, 那須寛之, Hughes Mark, 伊藤　博, 長谷川和男, 鈴木健伸, 大石泰丈	第 70 回応用物理学会学術講演会	太陽光励起レーザー媒体の開発　―テルライトガラスにおける量子効率の励起波長依存性―	2009-9
水野真太郎, 那須寛之, Hughes Mark, 伊藤　博, 長谷川和男, 鈴木健伸, 大石泰丈	第 70 回応用物理学会学術講演会	太陽光励起レーザー媒体の開発　―Nd 添加テルライトガラスの量子効率評価―	2009-9
鈴木健伸, 那須寛之, Mark Hughes, 水野真太郎, 長谷川和男, 伊藤　博, 大石泰丈	日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム	太陽光励起レーザー用ガラス媒体の量子効率の励起波長依存性	2009-9
S. Mizuno, H. Ito, K. Hasegawa, T. Suzuki, H. Nasu, Mark Hughes, Y. Ohishi	第 48 回セラミックス基礎科学討論会	Nd 添加テルライトガラスの近赤外発光の量子効率	2010-1
鈴木健伸, 河井優幸, 那須寛之, Mark Hughes, 水野真太郎, 長谷川和男, 伊藤　博, 大石泰丈	The 20th Meeting on Glasses for Photonics	高効率太陽光励起ファイバレーザーの実現に向けた Nd 添加ガラスの量子効率測定	2010-2
那須寛之, 河井優幸, 鈴木健伸, 大石泰丈, 水野真太郎, 長谷川和男, 伊藤　博, 鹿野弘二	2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会	太陽光励起レーザ媒体の研究―Nd^{3+} 添加テルライトガラスの量子効率	2010-3
水野真太郎, 伊藤　博, 長谷川和男, 河井優幸, 那須寛之, 鈴木健伸, 大石泰丈	2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会	Nd, Cr 共添加ケイ酸塩ガラス中の Cr から Nd へのエネルギー移動効率	2010-3
M. Shimizu, R. Kuri, S. Yamane, H.Fujisawa, Y. Kotaka, K. Honda	12th Int. Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectrics (IMF-ISAF-2009)	Piezoelectric properties of $PbTiO_3$ nanotubes fabricated by MOCVD	2009-8

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
久利龍平, 藤沢浩訓, 清水　勝, 小高康稔, 本田耕一郎	第 26 回強誘電体応用会議	MOCVD 法による $PbTiO_3$ ナノチューブの作製	2009-5
久利龍平, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水　勝, 小高康稔, 本田耕一郎	第 70 回応用物理学会学術講演会	MOCVD 法による $PbTiO_3$/ZnO ナノロッドの作製	2009-9
長副　亮, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水　勝, 小高康稔, 本田耕一郎	第 70 回応用物理学会学術講演会	エピタキシャル $SrRuO_3$/$PbTiO_3$/$SrRuO_3$ キャパシタの作製	2009-9
長副　亮, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水　勝, 小高康稔, 本田耕一郎	第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム	$SrRuO_3$ 電極に挟まれたエピタキシャル $PbTiO_3$ 薄膜の強誘電性	2009-12
清王義弘, 長副　亮, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水　勝	第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム	原子間力顕微鏡による $PbTiO_3$ 薄膜の分極反転電流の測定	2009-12
山田耕生, 清王義弘, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水　勝	第 57 回応用物理学関係連合講演会	AFM による $PbTiO_3$ 薄膜及びナノ島の分極反転電流の測定 (II)	2010-3
伊美泰徳, 久利龍平, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水　勝, 小高康稔, 本田耕一郎	第 57 回応用物理学関係連合講演会	MOCVD 法による PZT/ZnO 積層ナノロッドの作製 (II)	2010-3
家根大彰, 長副　亮, 比企透雄, 中嶋誠二, 藤澤浩訓, 清水　勝	第 57 回応用物理学関係連合講演会	$SrTiO_3$(001)傾斜基板上への $PbTiO_3$ 薄膜の作製	2010-3
T. Aoki, M. Agetsuma, H. Aizawa, A. Arata, S. Higashijima, H. Okamoto	Cold Spring Harbor meeting Synapses: From Molecules to Circuits Behavior	Optical imaging of neural activity of the zebrafish telencephalon in the emotionally motivated goal directed behavior	2009-4
荒田　悟, 荒田晶子, 武富芳隆, 細野知彦, 鬼丸　洋, 塩田清二	第 56 回日本実験動物学会総会	新生期マウスの呼吸馴化における系統の差異	2009-5
K. Amano, M. Fujii, S. Arata, M. Ogawa, K Yamakawa, A. Arata	11th Oxford Conference 2009 (Oral presentation)	DSCAM deficiency causes loss of pre-inspiratory neuron synchroneity and perinatal death	2009-7
A. Arata, I. Tanaka, M. Fujii, K. Ezure	11th Oxford Conference 2009	Active inspiratory-expiratory phase switching mechanism in the neonatal nucleus Parabrachialis	2009-7
M. Fujii, A. Arata	11th Oxford Conference 2009	Adrenaline contributes to perinatal development of respiratory neural network	2009-7
A. Okabe, A. Arata, C. Takayama, Y. Oku, A. Fukuda	11th Oxford Conference 2009	Ontogeny of Cl-homeostasis in mouse hypoglossal nucleus	2009-7
S. Arata, K. Amano, K. Yamakawa, A. Arata	11th Oxford Conference 2009	Occurrence of central respiratory failure in mouse model depend on host genetic background	2009-7
A. Arata, M. Fujii	International Union Physiological Science (IUPS 2009) (IUPS Symposium)	Neuronal mechanisms of respiratory modulation	2009-8

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
A. Arata, M. Fujii, M. Ito	International Union Physiological Science (IUPS 2009)	Respiratory activity involved in the cerebellar circuit formation	2009-8
I. Tanaka, M. Fujii, K. Ezure, A. Arata	International Union Physiological Science (IUPS 2009)	Role of nucleus parabrachialis for respiratory neural network in neonatal rat	2009-8
K. Amano, M. Fujii, S. Arata, T. Tojima, M. Ogawa, N. Morita, A. Shimohata, T. Furuichi, S. Itohara, H. Kamiguchi, J. R. Korenberg, A. Arata, K. Yamakawa	International Union Physiological Science (IUPS 2009)	Genetic backgrounds affect perinatal death caused by DSCAM deficiency	2009-8
A, Arata, M. Fujii, Y. Yanagawa, K. Obata	The 32nd Annual Meeting of the Japan Neuroscience Society	Development of rhythmic activity in fetal mice lacking GAD 65/67 and VGAT	2009-9
T. Aoki, M. Agetsuma, H. Aizawa, A. Arata, S. Higaashijima, H. Okamoto	The 32nd Annual Meeting of the Japan Neuroscience Society	Optical imaging of neural activity of zebrafish telencephalon in the goal directed behavior	2009-9
T. Aoki, M. Agetsuma, H. Aizawa, A. Arata, S. Higaashijima, H. Okamoto	Neuroscience 2009 (Society for Neuroscience annual meeting)	Optical imaging of neural activity of zebrafish telencephalon in goal directed behavior	2009-10
荒田晶子, 藤井盛光	第 37 回自律神経生理研究会	発達時呼吸性ニューロンの Ca^{2+} チャネルにおけるアドレナリンの作用	2009-12
K. Saito, T. Kawamura, S. Kikuchi, M. Takahashi, K. Ito	Bioelectromagnetics Society Annual meeting	SAR measurement of birdcage coil for MRI system using thermographic method	2009-6
S. Kikuchi, K. Saito, M. Takahashi, K. Ito, H. Ikehira	International Symposium on Electromagnetic Compatibility	Numerical calculation on electromagnetic energy absorption in pregnant woman by RF coil for MRI system	2009-7
菊池　悟, 齊藤一幸, 高橋応明, 伊藤公一	電子情報通信学会ソサイエティ大会	MR 撮像時の電磁波曝露で生じる妊娠女性の深部温度上昇解析	2009-9
菊池　悟, 齊藤一幸, 高橋応明, 伊藤公一	生体医工学シンポジウム	妊娠女性 MRI 利用時の電磁波エネルギー吸収量評価―RF コイルの位置と腹部 SAR の関係―	2009-9
河村隆宏, 齊藤一幸, 高橋応明, 伊藤公一	電子情報通信学会アンテナ・伝播研究会	集中定数素子を使用しない MRI 用 RF コイルの磁界均一性評価	2010-1
齊藤一幸, 河村隆宏, 高橋応明, 伊藤公一	電子情報通信学会総合大学	集中定数素子を使用しない MRI 用バードケージコイル内の磁界分布測定	2010-3
D. Hasegawa, T. Biwa	The 14th International Stirling Engine Coference	Low temperature differential thermoacoustic Stirling engine	2009-11
K. Takao, T. Biwa	The 14th International Stirling Engine Coference	Multistage thermoacoustic stirling engine electric generator	2009-11

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
H. Hatori, T. Biwa	The 14th International Stirling Engine Coference	Acoustic field measurement in a thermo-acoustic stirling engine	2009-11
T. Biwa	The 14th International Stirling Engine Coference	Acoustic impedance measurements in pulse-tube refrigerators	2009-11
琵琶哲志, 岩瀬貴志	2009 年度低温工学・超電導学会	ダブルインレット型パルス管冷凍機の音響インピーダンス	2009-5
長谷川大地, 琵琶哲志	2009 年度低温工学・超電導学会	低温度差熱音響スターリングエンジン	2009-5
高尾　景, 琵琶哲志	第 14 回動力・エネルギー技術シンポジウム	多段熱音響スターリングエンジン発電機	2009-6
長谷川大地, 琵琶哲志	第 14 回動力・エネルギー技術シンポジウム	複数の蓄熱器を持つ熱音響エンジン	2009-6
高橋琢磨, 琵琶哲志	日本流体力学会年会 2009	熱音響自励振動衝撃波	2009-9
琵　琶　哲　志	日本音響学会 2009 年秋季研究発表会	熱音響現象の測定技術	2009-9
板坂洋佑, 安部　隆	電気学会全国大会	ドライエッチングで作製したコンベックス形状の高周波水晶振動子	2010-3
M. Hashimoto, K. Hayasaka, D. Nagao, M. Konno	The 2nd International Symposium on Advanced Particles (ISAP-2009)	Anisotropic composite particles prepared with reactive silane coupling agent in soap-free emulsion polymerization	2009-4
M. Hashimoto, K. Hayasaka, D. Nagao, M. Konno	The 5nd Joint CHINA/JAPAN Chemical Engineering Symposium (CJCES-5)	Snowman-shaped composite particles prepared with reactive silane coupling agent in soap-free emulsion polymerization	2009-7
杉本真貴, 早坂健太郎, 長尾大輔, 今野幹男	化学工学会第 41 回秋季大会	TiO_2/PMMA/PSt 新規異方性複合粒子の合成	2009-9
早坂健太郎, 長尾大輔, 今野幹男	第 62 回コロイドおよび界面化学討論会	磁気応答性を有する異方性ポリマー複合粒子の合成	2009-9
畔蒜卓弥, 小竹元基, 道辻洋平, 鎌田　実, 永井正夫, 茂呂克己	2008 年自動車技術会秋季大会	無信号交差点における出会い頭ヒヤリハット発生要因の分析	2009-10
S. Takahashi, R. Kudo, S. Okada, S. Usuki, K. Takamasu	9th International Conference of the European society for Precision Engineering and Nanotechnology	Experimental verification of super-resolution microscopy using standing evanescent light with image retrieval	2009-6
杉本竜一, 工藤良太, 臼杵　深, 高橋　哲, 高増　潔	平成 21 年度精密工学会秋季大会学術講演会	エバネッセント光を用いた界面近傍情報の三次元高分解能計測に関する研究―変調エバネッセント照明による高さ情報計測法の理論的検討―	2009-9
R. Kudo, S. Usuki, S. Takahashi, K. Takamasu	XIX IMEKO World Congress	Fundamental verification for 2-dimensional super-resolution optical inspection for semiconductor defects by using standing wave illumination shift	2009-9
高　橋　　哲	超微粒 C60 フラーレン応用超精密ポリシング研究会	局在光による超精密モノづくり援用計測技術の展開	2009-10

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
S. Usuki, S. Takahashi, K. Takamasu	12th International Conference on Humans and Computers	High-resolution optical imaging technique based on active control of spatial distribution of structured illumination	2009-12
高　橋　哲	香川大学　光計測研究交流会特別講演会	局在光を利用したマイクロ・ナノ加工計測技術の開発	2009-12
D. Sugimura, K. Kitani, T. Okabe, Y. Sato, A. Sugimoto	IEEE International Conference on Computer Vision	Using individuality to track individuals: Clustering individual trajectories in crowds using local appearance and frequency trait	2009-10
杉村大輔, 木谷クリス真実, 岡部孝弘, 佐藤洋一, 杉本晃宏	画像の認識・理解シンポジウム (MIRU 2009)	歩容特徴と局所的な見えを用いた特徴点軌跡クラスタリングによる混雑環境下人物追跡	2009-7
正　宗　賢	第 4 回オープン MRI 研究会	MRI 下治療支援システムの開発	2010-3
佐藤生馬, 佐嶌浩之, 上内洋輝, 山下紘正, 土肥健純, 正宗　賢	日本機械学会 IIP 2010 情報・知能・精密機器部門講演会	オープン MRI 対応断層画像オーバーレイ表示ナビゲーションシステムの開発	2010-3
佐藤生馬, ヘルランバン・ニコラス, 廖洪恩, 山下紘正, 土肥健純, 正宗　賢	第 18 回日本コンピュータ外科学会大会	LCD を用いたオープン MRI 対応 3 次元立体画像オーバレイ表示システムの開発	2009-11
佐藤生馬, 舟久保昭夫, 廖洪恩, 山下紘正, 土肥健純, 正宗　賢	第 48 回日本生体医工学学会大会	オープン MRI 対応断層画像オーバーレイナビゲーションシステムによる穿刺精度の評価	2009-4
片岡良介, 樋野　励, 社本英二	日本機械学会東海支部総会講演会	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 (ボトルネック機械の相対的な処理順序に着目した最適化手法の提案)	2010-3
樋　野　励	日本機械学会生産システム部門講演会 2010	分散型ジョブショップスケジューリングのための情報交換に関する研究 (保管時間の伝達)	2010-3
竹　中　康　司	磁場フォーラム「相変態に及ぼす磁場効果の解明と磁気エネルギー評価」	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気―構造相関	2009-6
竹　中　康　司	ワークショップ「第 2 回次世代窒化物討論会」	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気―構造相関	2009-8
竹中康司, 久留島康輔, 小澤　篤, 稲垣哲也, 小山　司, 森　茂生	日本物理学会 2009 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	2009-9
竹中康司, 宮田裕大, 美馬一馬, 山口良輔, 山崎篤志, 東谷篤志, 室隆桂之, 寺嶋健成, 小澤　篤, 稲垣哲也, 今田　真	日本物理学会 2009 年秋季大会	軟 X 線光電子分光による $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ の電子状態の研究	2009-9
竹中康司, 小澤　篤, 稲垣哲也	日本物理学会 2009 年秋季大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気体積効果に対する窒素欠損効果	2009-9
竹　中　康　司	ナノテクノロジービジネス推進協議会・材料分科会シンポジウム	負熱膨張性マンガン窒化物による熱膨張制御	2009-10
竹中康司, 芝山隆史, 児玉謙司, 中村哲也, 木下豊彦	日本物理学会第 65 回年次大会	X 線 MCD 法で見る逆ペロフスカイト型化合物の磁性状態	2010-3

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
竹中康司, 飯久保智, 樹神克明, 社本真一, 松林和幸, 上床美也, 稲垣哲也, 高木英典	日本物理学会第 65 回年次大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物における磁気秩序の圧力効果	2010-3
竹中康司, 稲垣哲也, 中村吉伸, 岸本　昭, 高木英典	日本金属学会 2010 年春期 (第 145 回) 大会	逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の機械的性質	2010-3
加藤大智, 関山浩介, 福田敏男	ロボット学会	マルチエージェントによる非定常性を持つ対象のリスクマネジメントシステム	2009-9
D. Kato, K. Sekiyama, T. Fukuda	2009 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science	Risk management system based on uncertainty estimation by multi-agent	2009-11
加藤大智, 関山浩介, 福田敏男	自律分散シンポジウム	複数ロボットによる非定常対象のリスクマネジメントシステムと特性評価	2010-1
S. Zaima, O. Nakatsuka, Y. Shimura, N. Tsutsui, A. Sakai	The 6th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures	Formation and characterization of tensile-strained Ge layers on $Ge_{1-x}Sn_x$ buffer layers (Invited talk)	2009-5
望月健太, 水谷卓也, 中塚　理, 近藤博基, 財満鎭明	第 9 回日本表面科学会中部支部学術講演会	$Ge/Si_{1-x}Ge_x/Si(100)$構造における局所歪の微細加工形状依存性の評価	2009-12
K. Mochizuki, T. Mizutani, O. Nakatsuka, H. Kondo, A. Sakai, S. Zaima	5th International Work Shop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics	Control of local strain structures by micro-fabricated shapes of $Ge/Si_{1-x}Ge_x$ layers	2010-1
早川知克, 早川雅彦, 藤原健司, 野上正行, P. Thomas	応用物理学会第 56 回関係連合講演会	TeO_2-Nb_2O_5-MO(M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) ガラスのフェムト秒 3 次非線形光学 Z-scan 特性	2009-4
早川知克, 新美晴生, 野上正行, トーマス・フィリップ	日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム	Tm, Yb 共添加新規 TeO_2 系ガラスの青色アップコンバージョン蛍光特性	2009-9
早川知克, 藤原健司, 小塚基広, 野上正行, P. Thomas	第 50 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会	TeO_2-Tl_2O 系ガラスの金属酸化物添加効果と 3 次非線形光学特性	2009-10
安岡裕太, 早川知克, 野上正行	第 50 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会	遷移金属イオン添加 $EuAl_2O_4$-SiO_2 ガラスの磁気特性とファラデー回転特性	2009-10
X. T. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Ishikawa	第 50 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会	Selective synthesis and luminescence properties of nanocrystalline $GdF_3:Eu^{3+}$ with orthorhombic and hexagonal structures	2009-10
新美晴生, 早川知克, 野上正行, J. R-. Duclere, P. Thomas	平成 21 年日本セラミックス協会東海支部学術	Tm^{3+}-Yb^{3+}共添加テルライトガラスのアップコンバージョン発光特性	2009-11
X. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Ishikawa	Phosphor Safari International Symposium for Phosphor Materials	Synthesis and luminescence properties of well-dispersed $LaF_3:Eu^{3+}$	2009-11
T. Hayakawa, A. Sawa, M. Nogami, S. Niiyama, S. Tanaka	Phosphor Safari International Symposium for Phosphor Materials	White light emission of organo-modified Al_2O_3-SiO_2 Sol-Gel Glasses	2009-11

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
X. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Ishikawa	第 9 回日本表面科学会中部支部学術講演会	Selective generation of orthorhombic and hexagonal Gd_3:Eu^{3+} and their optical properties	2009-12
早川知克, X. T. Zhang, 野上正行, 石川由加里	日本セラミックス協会第 48 回基礎科学討論会	水熱合成法により作成した LaF_3:Eu^{3+} ナノ結晶の発光特性と Eu^{3+} サイト分析	2010-1
早川知克, 新美晴生, V. P. Tuyen, 野上正行, J. R-. Duclere, P. Thomas	応用物理学会第 57 回関係連合講演会	Tm^{3+}-Yb^{3+} 共添加テルライトガラスのアップコンバージョン発光特性	2010-3
早川知克, 藤原健司, 野上正行, P. Thomas	応用物理学会第 57 回関係連合講演会	$BiO_{1.5}$-WO_3-TeO_2 ガラスの構造とフェムト秒 3 次非線形光学特性	2010-3
須原稔貴, 早川知克, 野上正行, P. Thomas	日本セラミックス協会 2010 年年会	Nb_2O_5-TeO_2 非線形光学ガラスへの二価酸化物添加効果	2010-3
石川洋平, 早川知克, 野上正行	日本セラミックス協会 2010 年年会	ゾル-ゲル法を用いたペロブスカイト型透明赤色蛍光薄膜の作製	2010-3
X. T. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Ishikawa	日本セラミックス協会 2010 年年会	Photoluminescence properties of polytype GdF_3:Eu^{3+} nanocrystals	2010-3
林　昌平, 早川知克, 野上 正行	日本セラミックス協会 2010 年年会	4,5-Dihydroxy-1,3-benzene-disulfonic acid (Tiron) を用いた Au 微粒子の作製と TiO_2 被覆	2010-3
児山英樹, 早川知克, 野上正行, P. Thomas	日本セラミックス協会 2010 年年会	TeO_2-TiO_2 系ゾル-ゲル薄膜の作製	2010-3
安岡裕太, 早川知克, 野上正行	日本セラミックス協会 2010 年年会	EuO-Al_2O_3-SiO_2 ガラスの光学バンドギャップと磁気特性における遷移金属イオン添加効果	2010-3
早川知克, X. T. Zhang, 野上正行, 石川由加里	日本セラミックス協会 2010 年年会	LaF_3:Eu^{3+} ナノ結晶の水熱合成と Eu^{3+} 発光特性　～Eu^{3+} サイト分析～	2010-3
藤田桂英, 伊藤孝行, Mark Klein	第 72 回情報処理学会	複数論点交渉問題における論点グループを考慮した合意形成機構の提案	2010-3
小林真雄, 伊藤孝行	第 72 回情報処理学会	インターネットオークションにおける取引関係を用いた信頼性評価システムの提案	2010-3
山本拓也, 伊藤孝行	第 7 回情報学ワークショップ (WiNF 2009)	予測市場におけるエージェント導入による効果の検証	2009-11
見並史彬, 伊藤孝行	第 7 回情報学ワークショップ (WiNF 2009)	ユーザの考慮する属性に基づく対話型商品推薦システムの提案	2009-11
伊藤孝行, Mark Klein	合同エージェントワークショップ & シンポジウム 2009 (JAWS 2009)	多論点交渉問題のための GA に基づくエージェント間の合意最適化機構 (優秀論文賞)	2009-10
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 2009 (JAWS 2009)	さきがけ特別セッション: マルチエージェントの交渉と協調に基づく集合的コラボレーション支援システムの開発	2009-10
藤田桂英, 伊藤孝行, Mark Klein	合同エージェントワークショップ & シンポジウム 2009 (JAWS 2009)	合同エージェントワークショップ & シンポジウム (JAWS 2009)	2009-10
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 2009 (JAWS 2009)	合同エージェントワークショップ & シンポジウム 2009 (JAWS 2009)	2009-10

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
小林真雄, 伊藤孝行	平成 21 年度電気関係学会東海支部連合大会	電子商取引でのユーザ間の関係性を考慮した評価システムにおける関係性の定式化	2009-9
藤田桂英, 伊藤孝行, Mark Klein	電子情報通信学会人工知能と知識処理研究会	複雑な交渉問題における論点間の依存関係を利用した合意形成機構の提案	2009-9
見並史彬, 伊藤孝行	電子情報通信学会人工知能と知識処理研究会	ユーザの考慮する属性を意識した提示文章の更新に基づく対話型商品推薦システムの提案	2009-9
小林真雄, 伊藤孝行	電子情報通信学会人工知能と知識処理研究会	電子商取引における関係性を考慮したユーザの信頼性評価	2009-9
藤田桂英，伊藤孝行，Mark Klein	第 8 回情報科学技術フォーラム (FIT 2009)	複数論点交渉問題における XML をもとにした共通テストベッドの開発	2009-9
杉浦秀幸, 伊藤孝行	第 8 回情報科学技術フォーラム (FIT 2009)	ユーザに負担をかけない OS レベルの動的な暗号化と復号化	2009-9
藤田桂英，伊藤孝行，Mark Klein	第 22 回人工知能学会全国大会, 香川	複数論点交渉問題における Risk Attitude を考慮した効用モデルの検証	2009-6
平野友彦, 北川慎也, 大谷　肇	第 70 回分析化学討論会	光重合を用いたハイスループット分離分析のためのメタクリル酸エステル系逆相有機モノリスカラムの開発	2009-5
北　川　慎　也	第 16 回クロマトグラフィーシンポジウム	不均一場下での電気泳動を利用した電気クロマトグラフィー分離の高性能化	2009-5
S. Kitagawa	Asia Young Analytical Chemist Session 2009	Enhancement in separation efficiency utilized electrophoretic migration in pressurized-flow driven capillary electrochromatography	2009-8
T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani	Asia Young Analytical Chemist Session 2009	Polymethacrylate-ester-based reversed phase monolithic columns for high throughput separation prepared by low temperature UV photo-polymerization	2009-8
武野裕紀, 北川慎也, 大谷　肇	第 28 回分析化学中部夏期セミナー	過塩素酸添加移動相を用いた親水性相互作用電気クロマトグラフィーにおける不均一電場を利用した分離の高性能化	2009-8
平野友彦, 北川慎也, 大谷　肇	東京コンファレンス 2009	低温光重合を用いた高速分離のためのメタクリル酸エステル系モノリスカラムの調製法の検討	2009-9
北川慎也, 井川直紀, 大谷　肇	日本分析化学会第 58 回年会	混合充填カラムを用いたキャピラリー液体クロマトグラフィーによる代謝物分離手法の基礎検討 (II)	2009-9
平野友彦, 北川慎也, 大谷　肇	第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	低温紫外線光重合を用いた低背圧ポリマーモノリスカラムの開発	2009-11
武野裕紀, 北川慎也, 大谷　肇	第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	不均一電場を利用した電気クロマトグラフィー分離の高性能化に関する基礎検討	2009-11
伊東寛明, 北川慎也, 大谷　肇	「分析中部・ゆめ 21」若手交流会第 9 回高山フォーラム	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発	2009-11
高橋　睦, 平野友彦, 北川慎也, 大谷　肇	「分析中部・ゆめ 21」若手交流会第 9 回高山フォーラム	有機モノリスカラムを用いた無機ポリりん酸の高速分離手法の基礎検討	2009-11
西村　一, 平野友彦, 大谷　肇	「分析中部・ゆめ 21」若手交流会第 9 回高山フォーラム	有機モノリスカラムを用いたアミノ酸高速分離のための基礎検討	2009-11

講 演 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	学　　会	題　　名	発表年月
武野裕紀, 北川慎也, 大谷　肇	第 29 回キャピラリー電気泳動シンポジウム	不均一電場下での電気泳動速度差を利用した電気クロマトグラフィー分離の高性能化に関する基礎検討	2009-11
渡辺義見, 佐藤　尚, 加賀忠士, 鎌倉光利, 竹腰久仁雄	日本複合材料学会	遠心力混合粉末法による CFRP 加工用メタルボンド砥石の製造	2009-5
渡　辺　義　見	日本学術振興会加工プロセスによる材料新機能発現研究会	巨大ひずみを与えた Al-Ti 系合金の組織変化とその工業的利用法, 1 の強加工で 100 の微細化!?	2009-6
渡辺義見, 古川資生, 佐藤　尚	平成 21 年度繊維学会年次大会	フォトニック結晶用 TiO_2 含有コットン繊維の製造	2009-6
Y. Watanabe, E. Miura, H. Sato	5th Korea-Japan Berkeley Symposium on Advanced Materials	Fabrication of nano-particles reinforced FGMs by a centrifugal mixed-powder method	2009-6
Y. Watanabe, H. Sato, S. Miura	17th International Conference on Composite Materials (ICCM-17, Edinburgh)	Nickel-aluminides long-fiber reinforced nickel matrix composite fabricated by a reaction at narrow holes method	2009-7
Y. Watanabe, H. Sato	The Sixth China International Conference on High-Performance Ceramics	Novel fabrication method of FGM containing nano-particles-centrifugal mixed-powder method	2009-8
Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino, I. S. Kim	Thermec'2009	Training effects on damping capacity in Fe-Mn and Fe-Mn-Cr alloys	2009-8
H. Sato, Y. Inaguma, Y. Watanabe	Thermec'2009	Fabrication of Cu-based functionally graded materials dispersing fine SiC particles by a centrifugal mixed-powder method	2009-8
I. S. Kim, K. Wei, T. Ohta, B. S. Kim, Y. Watanabe	Fabrication of Metallized Electrospun Copper Nanofiber Web	Fabrication of metallized electrospun Copper nanofiber webs	2009-8
Y. Watanabe, T. Hotta, H. Sato, S. Kirihara, Y. Miyamoto	ATC-10, Program & Short Abstract, 80, 2009	Flexible photonic crystal via alumina ball inserted teflon tube	2009-9
渡　辺　義　見	日本鋳造工学会東海支部長野地区「鋳物技術講演会」	遠心鋳造を用いた傾斜機能材料の開発	2009-9
佐藤　尚, 玉田浩則, Saifulnizan Jamian, 三浦永理, 渡辺義見	日本金属学会 2009 秋期大会	繰返し押出し加工法を応用した難加工材における新規強加工法の開発	2009-9
田中泰彦, 梶原正憲, 渡辺義見	日本金属学会 2009 秋期大会	液相 Al/固相 Ni 系の反応拡散における化合物の生成形態	2009-9
三浦永理, W. J. Liu, G. E. Ice, 佐藤　尚, 渡辺義見	日本金属学会 2009 秋期大会	β 型 Ti 合金の疑似体液中でのスライディング摩耗特性	2009-9
佐藤　尚, Stefan Zaefferer, 三浦永理, 渡辺義見	日本鉄鋼協会, 材料の組織と特性部会	Fe-30%Ni 合金におけるバタフライマルテンサイト組織のその場変形 EBSD 解析	2009-9
田伏賢一, 佐藤　尚, 渡辺義見	軽金属学会東海支部若手研究者ポスター講演会	切削屑を利用した Al 鋳造材の結晶粒微細化	2009-10

講 演 リ ス ト（平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
渡　辺　義　見	粉体粉末冶金協会平成 21 年度秋季大会	粉末冶金と鋳造との融合～新規傾斜機能材料製造法, 遠心力混合粉末法の提案～	2009-10
渡辺義見, 田伏賢一, 佐藤　尚, 伊藤智啓, 大矢泰正	日本機械学会第 17 回機械材料・材料加工技術講演会 (M & P 2009)	切削屑を利用したエコ遠心鋳造法の提案	2009-11
佐藤　尚, 稲熊芳文, 山田素子, 東　哲矢, 三浦永理, 渡辺義見	日本機械学会第 17 回機械材料・材料加工技術講演会 (M & P 2009)	遠心力混合粉末法によるナノ粒子分散型金属基傾斜機能材料の創製	2009-11
渡　辺　義　見	第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	金属研究者が繊維へ織りなす新展開	2009-11
Saifulnizan Jamian, Y. Watanabe, H. Sato, E. Miura-Fujiwara	第 20 回傾斜機能材料シンポジウム	FEM modeling of severe plastic deformation of Ti embedded in FGM matrix composite	2009-11
窪田優一, 佐藤　尚, 三浦永理, 渡辺義見	日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部, 第 19 回学生による材料フォーラム	Fe-30 mass%Ni 合金の摩耗中における変態挙動と塑性変形挙動	2009-11
東美輝, 佐藤　尚, 三浦永理, 渡辺義見	日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部, 第 19 回学生による材料フォーラム	Al-Ti-B 合金微細化剤による Al 鋳造材組織結晶粒微細化のための鋳造最適条件化	2009-11
渡辺義見, Saifulnizan Jamian, 三浦永理, 佐藤　尚	軽金属学会第 117 回秋期大会	遠心力混合粉末法による Al/SiC 複合材料の製造	2009-11
Y. Watanabe, Saifulnizan Jamian, E. Miura, H. Sato	JISSE-11	Fabrication of active smart composites by a centrifugal mixed-powder method	2009-11
E. Kobayashi, Y. Watanabe, T. Kikuchi, T. Sato	Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII	Development of new composite materials for orthopaedic internal fixation consisting of porous titanium alloys and biodegradable calcium phosphates	2009-12
E. Miura-Fujiwara, H. Sato, Gene E Ice, Y. Watanabe	TMS 2010 Annual Meeting & Exhibition	Wear properties of single phase Ti alloys and surface damage characterization by X-ray diffraction	2010-2
Y. Inaguma, H. Sato, Y. Watanabe	ISPlasma 2010	Cold model for fabrication of Ni-aluminides/steel clad pipe by the reactive centrifugal casting method	2010-3
T. Teramoto, E. Miura-Fujiwara, H. Sato, Y. Watanabe, E. Kobayashi	ISPlasma 2010	Fabrication of Ti/b-TCP composite for biomedical use by spark plasma sintering method	2010-3
E. Miura-Fujiwara, T. Azuma, M. Yamada, H. Sato, Y. Watanabe	ISPlasma 2010	Fabrication of metal-based functionally graded grinding wheel dispersing fine ceramic particles by a centrifugal mixed-powder method	2010-3
S. Jamian, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	ISPlasma 2010	Finite element analysis of severe plastic deformation of difficult-to-work material by ECAP at ambient temperature	2010-3
S. El-Hadad, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	ISPlasma 2010	Effect of centrifugal casting processing temperature on intermetallics characteristics in Al/Al_3Ti functionally graded materials	2010-3
大矢哲也, 小山裕徳, 川澄正史	第 48 回日本生体医工学会大会	重度肢体不自由者におけるアクセシビリティ機器	2009-4

講 演 リ ス ト（平成 21 年度分）

発　表　者	学　会	題　名	発表年月
林　伴明, 青山　敦, 大矢哲也, 川澄正史	第 7 回生活支援工学系学会連合大会	長短三和音に対する脳活動解析のための脳磁界計測	2009-9
原　直人, 大矢哲也, 川澄正史	第 7 回生活支援工学系学会連合大会	視覚障害者向け WEB ページ閲覧用音声対応タブレットの提案	2009-9
持丸貴憲, 大西祐哉, 大矢哲也, 川澄正史	第 7 回生活支援工学系学会連合大会	PC 作業に対する精神的疲労の軽減方法	2009-9
出口寛之, 大矢哲也, 小山裕徳, 川澄正史	第 7 回生活支援工学系学会連合大会	e-learning における解答方式の違いによる学習効果の検討	2009-9
野本洋平, 山下和彦, 大矢哲也, 関谷浩史, 小山裕徳, 川澄正史	第 24 回生体・生理工学シンポジウム	主成分分析を用いた下肢機能評価値の加齢変化の解析	2009-9
R. Sawada, S. Mitaku	The 8th International Workshop on Advanced Genomics	Evolutionary mechanisms maintaining the constant ratio of membrane proteins among bacterial genomes	2009-6
R. Sawada, S. Mitaku	21st IUBMB and 12th FAOBMB International Congress of Biochemistry and Molecular Biology	Constant ratio of membrane proteins and specific change of DNA composition in the evolution of bacterial genomes	2009-8
R. Sawada, S. Mitaku	第 32 回日本分子生物学会年会	Evolutionary simulation of DNA sequences for constant ratio of membrane proteins in bacterial genomes	2009-12

平成 22 年 5 月 25 日　印　刷
平成 22 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 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
T. Matsushima, K. Shobatake	J. Mol. Catal. A (Chemical) **315** (2010) 135–147	Surface reaction dynamics and energy partitioning
正　畠　宏　祐	豊田研究報告 **62** (2009) 27-34	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―2
Y. Aki, M. Nagai, Y. Nagai, K. Imai, M. Aki, A. Sato, M. Kubo, S. Nagatomo, T. Kitagawa,	J. Biol. Inorg. Chem. **15** (2010) 147–158	Differences in coordination states of substituted tyrosine residues and quaternary structures among Hemoglobins M probed by resonance Raman spectroscopy
B. Pal, K. Tanaka, S. Takenaka, T. Kitagawa	J. Raman Spectrosc (2009) in press	Resonance Raman spectroscopic investigation of structural changes of CO-Heme in soluble guanylate cyclase generated by effectors and substrate
H. Hiramatsu, M. Lu, K. Matsuo, K. Gekko, Y. Goto T. Kitagawa	Biochemistry **49** (2010) 742–751	Differences in the molecular structure of β_2-microglobulin between two morphologically different amyloid fibrils
H. Hiramatsu, M. Lu, Y. Goto, T. Kitagawa	Bull. Chem. Soc. Jpn (2010) in press	The β-sheet structure pH dependence of the core fragments of β_2-microglobulin amyloid fibrils
S. Nagatomo, M. Nagai, T. Kitagawa	Hemoglobin: Recent Developments and Topics (2010) in press	Resonance Raman investigation of quaternary structure change of hemoglobin upon ligand binding
T. Haino, K. Fukuda, H. Iwamoto, S. Iwata	Chemistry- A European J. http://dx.doi.org/10.1002/chem.200902526	Noncovalent isotope effect for guest encapsulation in self-assembled molecular capsule
S. Iwata	J. Phys. Chem. A (to be submitted)	The absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the 3rd order single excitation perturbation theory for molecular interaction
T. Muranaka, J. Matsui, Y. Hiwatari	Progress of Theoretical Physics Supplement **178** (2009) 133–140	The study of the dynamical heterogeneity in the beta-relaxation time regime: the two-dimensional molecular dynamics simulation with soft-sphere particles
Y. Hiwatari, M. Isobe	Progress of Theoretical Physics Supplement **178** (2009) i-ii	The 50th Anniversary of The Alder Transition —Recent progress on computational statistical physics— (Preface)
樋渡保秋, 村中　正, 松井　淳	豊田研究報告 **62** (2009) 79–89	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
T. Nakayama	Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, A, **vol. 600** (2009) pp. 267–69	THz frequency dynamics of network/guest atom systems: liquid water, clathrates, and network glasses
E. Kaneshita, T. Nakayama	Europhysics Letters, **vol. 86** (2009) 56004-pp. 1–6	Glass-like thermal-transport in symmetry-broken clathrates
S. Itoh, T. Nakayama, R. Kajimoto, Mark A. Adams	Journal of the Physical Society of Japan, **vol. 78** (2009) 013707-pp. 1–4	Single -length-Scaling analysis for antiferromagnetic fractons in dilute heisenberg system $RbMn_{0.4}Mg_{0.6}F_3$
T. Nakayama	Encyclopedia of Complexity and Systems Science, Springer-Verlag, (2009) pp. 3878–3893	Fractal structures in condensed matter physics

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
S. Nishihara, S. Yamanaka, K. Nakata, Y. Kitagawa, Y. Yonezawa, M. Okumura, H. Nakamura, T. Takada, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 1628–1633	A resonating broken-symmetry CI study of cationic states of phenalenyl dimeric compounds
Y. Kitagawa, M. Ito, Y. Nakanishi, T. Saito, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 1668–1671	Theoretical studies on electronic structures and magnetic interactions of $K_4[Pt_2(pop)_4X]\cdot 2H_2O$(X＝Cl, Br) complexes
Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumua, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 1714–1717	Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in hydroxypyridone nucleobases
Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, K. Koizumi, M. Shoji, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 1750–1753	Theoretical study of magnetic interaction between C_{60} anion radicals
M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 1898–1902	Theoretical calculations of the pressure effect for the β-phase of p-NPNN
Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 1945–1949	Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in salen nucleobases
T. Onishi, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 1972–1976	Theoretical calculations of effective exchange integrals by spin projected and unprojected broken-symmetry methods II: Cluster models of Jahn-Teller distorted K_2CuF_4 solid
M. Okumura, Y Nishimura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 1768–1775	Theoretical calculations of magnetic properties of the α-, β, γ and δ-phases of p-NPNN
K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, J. Shimada, Y. Kitagawa, M. Okumura	Polyhedron **28** (2009) 2044–2052	Theory of chemical bonds in metalloenzymes XII: Electronic and spin structures of metallo-oxo and isoelectronic species and spin crossover phenomena in oxygenation reactions
T. Kawakami, H. Nitta, M. Takahata, M. Shoji, Y. Kitagawa, M. Nakano, M. Okumura, K. Yamaguchi	Polyhedron **28** (2009) 2092–2096	Quantum dynamic simulations for single molecular magnets using anisotropic spin models

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **109** (2009) 3632–3640	Estimation of effective exchange integral value of poly-radical systems based on the band calculation
Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, M. Shoji, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **109** (2009) 3641–3648	Approximately spin-projected Hessian for broken symmetry method and stretching frequencies of F_2 and singlet O_2
T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **109** (2009) 3649–3658	Theoretical studies on chemical bonding between Cu(II) and oxygen molecule in type 3 copper proteins
K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, T. Saito, Y. Kitagawa, M. Okumura, J. Shimada	Int. J. Quant. Chem. **109** (2009) 3723–3744	Theory of chemical bonds in metalloenzymes XIII: singlet and triplet diradical mechanisms of hydroxylations with ion-oxo species and P450 are revisted
K. Yamaguchi, S. Yamanaka, J. Shimada, H. Isobe, T. Saito, Y. Kitagawa, M. Okumura	Int. J. Quant. Chem. **109** (2009) 3745–3766	Extended Hartree-Fock theory of chemical reactions. IX. Diradical and perepoxide mechanisms for oxygenations of ethyelene with molecular oxygen and iron-oxo species are revisted
S. Yamanaka, S. Nishihara, K. Nakata, Y. Yonezawa, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **109** (2009) 3811–3818	Resonating coupled-cluster CI approach to ion-radical systems: Comparison with unrestricted coupled-cluster approach
K. Koizumi, K. Yamaguchi, H. Nakamura, Y. Takano	J. Phys. Chem. **A 113** (2009) 5099-5104	Hybrid-DFT study on electronic structures of the active site of sweet potato puple acid phosphatase: The oigin of stronger antiferrmagnetic couplings than other purple acid phosphatases
S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa	Inorg. Chem. **48** (2009) 9048–9050	Electroconductive porous coordination polymer $Cu[Cu(pdt)_2]$ composed of donoar and acceptor building units
S. Nishihara, S. Yamanaka, K. Kusakabe, K. Nakata, Y. Yonezawa, H. Nakamura, T. Takada, K. Yamaguchi	J. Phys. Condens Matter **21** (2009) 064227 (5 pages)	A resonating broken symmetry configuration interaction approach for double exchange magnetic systems

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Phys. Chem. **A 113** (2009) 15041–15046	Spin contamination error in optimized geometry of singlet carbene ($^1A_1$) by broken-symmetry method
H. Isobe, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Phys. Chem. **A 113** (2009) 15171–15187	Theoretical investigation of thermal decomposition of peroxidized coelenterazines with and without external perturbations
T. Kawakami, R. Takeda, S. Nishihara, T. Saito, M. Shoji, S. Yamada, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Phys. Chem. **A 113** (2009) 15281–15297	Symmetry and broken-symmetry in molecular orbital descriptions of unstable molecules 3. The nature of chemical bonds of spin frustrated systems
Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. **109** (2009) 3315-3324	BS DFT and BS HDFT studies of Cr-Cr sextuple bond from the view point of electron correlation effects
T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. **483** (2009) 168-171	Transition state optimization based on approximate spin-projected (AP) method
K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, T. Kawakami, Y. Kitagawa, R. Takeda, T. Saito, M. Nishihara, M. Okumura	CP 1108, **vol 1**. (2009) P 20-29 (Americal Institute Physics (AIP))	Instability in chemical bonds from broken-symmetry single-reference to symmetry-adapted multireference approaches to strongly correlated electron systems
山　口　　兆	豊田研究報告書 **62** (2009) 105–111	化学反応における対称性の破れの理論 (1) ―酸素分子のエテレンへの付加反応再訪―
Y. Yamakita, M. Yamauchi, K. Ohno	J. Chem. Phys. **130** [1,13] (2009) 024306	Penning ionization electron spectra of pyrene, chrysene, and coronene in collision with the metastable He(2^3S) atoms in the gas phase
N. Kishimoto, K. Ohno	J. Phys. Chem. **A113** [3] (2009) 521-526	Stereodynamics and outer valence ionic states of ferrocene in collisional ionization with a He*(2^3S) metastable atom by two-dimensional penning ionization electron spectroscopy
Y. Luo, S. Maeda, K. Ohno	Chem. Phys. Lett. **469** [1–3] (2009) 57–61	Water-catalyzed gas-phase reaction of formic acid with hydroxyl radical: A computational investigation
S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma	J. Phys. Chem. **A 113** [8] (2009) 1704–1710	Automated global mapping of minimum energy points on seams of crossing by the anharmonic downward distortion following method: A case study on H_2CO
M. Moteki, S. Maeda, K. Ohno	Organometallics **28** [7] (2009) 2218–2224	Systematic search for isomerization pathways of hexasilabenzene for finding its kinetic stability

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
N. Kishimoto, K. Ohno	to be published in J. Phys. Conf. Ser.	Anisotropic interactions and valence ionic states of dibenzenechromium observed by collision-energy-resolved penning ionization electron spectroscopy with He*(2^3S) metastable atoms
Y. Yamakita, K. Ohno	to be published in J. Phys. Conf. Ser.	Phonon dispersion and vibronic coupling in carbon nanoribbons
Y. Yamakita, K. Ohno	J. Phys. Chem. **A 113** [40] (2009) 10779–10786	Collision-energy-resolved penning ionization electron spectroscopy of glycine with He(2^3S) metastable atoms: Conformational isomers in collisional ionization
N. Kishimoto, K. Ohno	to be published in J. Phys. Chem. A	Outer valence ionic states of $Cr(CO)_6$ and η^5-$C_5H_5Co(CO)_2$ observed by two-dimensional penning ionization electron spectroscopy
S. Maeda K. Ohno, K. Morokuma	J. Chem. Theory Comput. **5** (2009) 2724	An automated and systematic transition-structure explorer in large flexible molecular systems based on combined global reaction route mapping and microiteration methods
M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, F. Misaizu	to be published in J. Phys. Chem. A	Adsorption of small molecules with hydroxyl group on sodium halide cluster ions
元島栖二, 陳　秀琴	自己組織化ハンドブック (2009) pp.636–639	カーボンマイクロコイル (CMC) に見る自己組織化
M. Jeong, M. Song, T. Ueno, T. Mizusaki, A. Matsubara, S. Lee	J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 075003	^{31}P Nuclear spin dynamics in metallic Si:P at very low temperatures and high magnetic fields
M. Yamashita, K. Izumina, A. Matsubara, Y. Sasaki, O. Ishikawa, T. Takagi, M. Kubota, T. Mizusaki	J. Low Temp. Phys. **158** (2010) 353–363	Texture and vortex of rotating superfluid ^{3}He-A in parallel-plate geometry
M. Jeong, M. Song, T. Ueno, T. Mizusaki, A. Matsubara, S. Lee	J. Low Temp. Phys. **158** (2010) 659–665	Spin coherence time T_2 in metallic P-doped Si at very low temperature
M. Song, M. Jeong, B. Kang, S. Lee, T. Ueno, A. Matsubara, T. Mizusaki, Y. Fujii, S. Mitsudo, M. Chiba	To be published	Spin dynamics of isolated donor electron in Si:P studied by high frequency ESR
T. Tanaka, M. Yatsuya, T. Mizusaki, Y. Sasaki	J. Low Temp. Phys **158** (2010) 737–748	MRI study of nucleation and growth during the field induced first order phase transition between U2D2 and CNAF ^{3}He near absolute zero
M. Irie, M. Morimoto	Pure Appl. Chem **81** (2009) 1655–1665	Photochromic diarylethene molecules and crystals
M. Morimoto, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Irie	J. Am. Chem. Soc **131** (2009) 9823–9835	Coordination assemblies of [Mn-4]single-molecule magnets linked by photochromic ligands: photochemical control of the magnetic properties
T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda	Chemistry-An Asian Journal, **4** (2009) 58-66	Self-assembly of photochromic diarylethenes with amphiphilic side chains: core-chain ratio dependence on supramolecular structures
T. Yamaguchi, W. Taniguchi, T. Ozeki, S. Irie, M. Irie	J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **207** (2009) 282–287	Photochromism of diarylethene oxazole derivatives in a single-crystalline phase

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
M. Saitoh, T. Fukaminato, M. Irie	J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **207** (2009) 28–31	Photochromism of a diarylethene derivative in aqueous solution capping with a water-soluble nano-cavitand
T. Fukaminato, T. Doi, M. Tanaka, M. Irie	J. Phys. Chem. **C 113** (2009) 11623–11627	Photocyclization reaction of diarylethene-perylenebisimide dyads upon irradiation with visible (＞500 nm) light
M. Morimoto, M. Irie	Tetrahedron Lett **50** (2009) 3404-3407	Photochromism of diarylethene derivatives having cyclohexyl and cyclohexenyl groups in single-component crystals and a two-component mixed crystal
Y. Ishibashi, T. Katayama, C. Ota, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, H. Miyasaka	New J. Chem **33** (2009) 140–1419	Ultrafast laser spectroscopic study on photochromic cycloreversion dynamics in fulgide derivatives: one- photon and multiphoton-gated reactions
N. Izumi, N. Nishikawa, S. Yokojima, Y. Kojima, S. Nakamura, S. Kobatake, M. Irie, K. Uchida	New J. Chem **33** (2009) 1324–1326	Photo-induced reversible topographical changes of photochromic dithienylethene microcrystalline surfaces
T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda	New J. Chem **33** (2009) 1332–1334	The photochromic and self-assembling properties of diarylethenes having chiral amphiphilic chains at the reactive carbon atoms
Y. Ishibasi, M. Mukaida, M. Falkenstrom, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie	Phys. Chem. Chem. Phys. **11** (2009) 2640–2648	One-and multi-photon cycloreversion reaction dynamics of diarylethene derivative with asymmetrical structure, as revealed by ultrafast laser spectroscopy
T. Ozawa, Y. Umezawa	Jeffrey E. Gerst (Ed), in press,	Genetically encoded fluorescent probes for imaging endogenous mRNA in living cells
A. Kanno, T. Ozawa, Y. Umezawa	Methods in Molecular Biology series entitled “Heterologous Protein Expression in E. coli” Tom Evans & Ming-Qun Xu (Eds.), in press	Detection of protein-protein interactions in bacteria by GFP-fragment reconstitution
梅澤喜夫, 西野智昭	Frontiers in Optical Science 2「光科学研究の最前線 2」編, 強光子場科学研究懇談会, **191** (2009)	分子間トンネル効果と分子探針
A. Kanno, Y. Umezawa, T. Ozawa	“Bioluminescence” —Methods and Protocols— Second edition Preston B. Rich and Christelle Douillet (Eds.), Humana Press, (2009) 105–114	Detection of apoptosis using cyclic luciferase in living mammals
A. Kanno, T. Ozawa, Y. Umezawa	“Bioluminescence” —Methods and Protocols— Second edition Preston B. Rich and Christelle Douillet (Eds.), Humana Press, (2009) 185–192	Bioluminescent imaging of MAPK function with intein-mediated reporter gene assay

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
S. B. Kim, H. Tao, Y. Umezawa	Cellular and Biomolecular Recognition —Synthetic and Non-Biological Molecules—, Raz Jelinek (Ed.), Wiley-VCH (2009) 299–338	Methods of analysis for imaging and detecting ions and molecules
S. B. Kim, Y. Umezawa, H. Tao	Analytical Sciences, **25** (2009) 1415–1420	Determination of the androgenicity of ligands using a single-chain probe carrying androgen receptor N-Terminal peptides
金　誠培, 梅澤喜夫, 田尾博明	分析科学, 58, **No. 6** (2009) 435-446	生物発光及び蛍光に基づく分子イメージングプローブの開発
Z. Fuadi, K. Adachi, H. Ikeda, H. Naito, K. Kato	Lubrication Science **21** (2009) 27–40	Experimental model for creep groan analysis
Z. Fuadi, K. Adachi, H. Ikeda, H. Naito, K. Kato	Tribology Letters **33** (2009) 169-178	Effect of contact stiffness on creep-groan occurrence on simple caliper-slider experimental model
T. Suzuki, Mark Hughes, Y. Ohishi	J. Lumin. **130** (2010) 121–126	Optical properties of Ni-Doped $MgGa_2O_4$ single crystals grown by floating zone method
Mark A. Hughes, T. Akada, T. Suzuki, Y. Ohishi, Daniel W. Hewak	Opt. Exp. **17** (2009) 19345-19455	Ultrabroad emission from a bismuth doped chalcogenide glass
Xin Yan, Guanshi Qin, Meisong Liao, T. Suzuki, A. Mori, Y. Ohishi	Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 171107-1–3	Soliton source generation in a few-mode tellurite microstructure fiber
Guanshi Qin, T. Sakamoto, N. Yamamoto, T. Kawanishi, H. Sotobayashi, T. Suzuki, Y. Ohishi	Opt. Lett. **34** (2009) 1192–1194	Tunable all-optical pulse compression and stretching via doublet brillouin gain lines in an optical fiber
Guanshi Qin, Xin Yan, C. Kito, Meisong Liao, Chitrarekha Chaudhari, T. Suzuki, Y. Ohishi	Opt. Lett. **34** (2009) 2015–2017	Supercontinuum generation spanning over three octaves from UV to 3.85 μm in fluoride fiber
Guanshi Qin, Xin Yan, C. Kito, Meisong Liao, Chitrarekha Chaudhari, T. Suzuki, Y. Ohishi	Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 161103-1–3	Ultrabroadband supercontinuum generation from ultraviolet to 6.28 μm in a fluoride fiber
Meisong Liao, Chitrarekha Chaudhari, Guanshi Qin, Xin Yan, C. Kito, T. Suzuki, Y. Ohishi, M. Matsumoto, T. Misumi	Opt. Exp. **17** (2009) 21608–21614	Fabrication and characterization of a chalcogenide-tellurite composite microstructure fiber with high nonlinearity
Meisong Liao, Xin Yan, Guanshi Qin, Chitrarekha Chaudhari, T. Suzuki, Y. Ohishi	Opt. Exp. **17** (2009) 15481–15490	A Highly non-Linear tellurite microstructure fiber with multi-ring holes for supercontinuum generation

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
Meisong Liao, Chitrarekha Chaudhari, Guanshi Qin, Xin Yan, T. Suzuki, Y. Ohishi	Opt. Exp. **17** (2009) 12174–12182	Tellurite microstructue fibers with small hexagonal core for supercontinuum generation
Chitrarekha Chaudhari, T. Suzuki, Y. Ohishi	J. Lightwave Technol. **27** (2009) 2095–2099	Design of zero chromatic dispersion chalcogenide As_2S_3 glass nanofibers
H. Fujisawa, R. Kuri, S. Nakashima, M. Shimizu, Y. Kotaka, K. Honda	Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 09KA05-1-4	Synthesis of $PbTiO_3$ nanotubes by metalorganic chemical vapor deposition
A. Arata	Respir Physiol Neurobiol. **168** (2009) 144–152	Respiratory activity of the neonatal dorsolateral pons in vitro
T. Kawamura, K. Saito, S. Kikuchi, M. Takahashi, K. Ito	IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques **57** (2009) 2508–2514	Specific absorption rate measurement of birdcage coil for 3.0-T magnetic resonance imaging system employing thermographic method
菊池　悟, 齊藤一幸, 高橋応明, 伊藤公一	電子情報通信学会論文誌 **J93-B** (2010) 294–302	MRI 用バードケージコイルに挿入された生体内磁界の均一性と SAR 評価
T. Yoshida, T. Yazaki, H. Futaki, K. Hamaguchi, T. Biwa	Applied Physics Letters **95** (2009) 044101	Work flux density measurements in a pulse tube engine
T. Biwa, T. Yazaki	Journal of Acoustical Society of America, accepted Dec. 18 (2009)	Observation of energy cascade creating periodic shock waves in a resonator
T. Biwa, T. Iwase, T. Yazaki	Journal of Applied Physics, accepted Jan. 2 (2010)	Acoustic impedance measurements of pulse tube refrigerators
H. Matsumoto, D. Nagao, M. Konno	Langmuir, in press.	Repetitive heterocoagulation of oppositely charged particles for enhancement of magnetic nanoparticle loading into monodisperse silica particles
D. Nagao, C. van Kats, K. Hayasaka, M. Sugimoto, M. Konno, A. Imhof, A. van Blaaderen	Langmuir, in press.	Synthesis of hollow asymmetric silica dumbbells with a movable inner core
高橋　哲, 臼杵　深, 高増　潔	光学 **38** [7] (2009) 364–372	定在エバネッセント波照明による超解像イメージング
S. Takahashi, S. Minamiguchi, T. Nakao, S. Usuki, K. Takamasu	Int. J of Surface Science and Engineering, **3** [3] (2009) 178–194	Study on resist layer thickness measurement for nanoimprint lithography based on near-field optics
杉村大輔, 木谷クリス真実, 岡部孝弘, 佐藤洋一, 杉本晃宏	電子情報通信学会論文誌 DII (条件付き採録)	歩容特徴と局所的見えを考慮した特徴点軌跡のクラスタリングによる混雑環境下人物追跡
片岡良介, 樋野　励	精密工学会誌 **76** [2] (2010) 掲載予定	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 (製品構成の変化に対する際スケジューリング)

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
J. Matsuno, K. Takenaka, H. Takagi, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki	Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 181904 (3 pages)	Local structure anomaly around Ge dopants in $Mn_3Cu_{0.7}$-$Ge_{0.3}N$ with negative thermal expansion
K. Takenaka, T. Inagaki, H. Takagi	Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 132508 (3 pages)	Conversion of magnetic structure by slight dopants in geometrically frustrated antiperovskite Mn_3GaN
Y. Nakamura, K. Takenaka, A. Kishimoto, H. Takagi	J. Am. Ceram. Soc. **92** (2009) 2999-3003	Mechanical properties of metallic perovskite $Mn_3Cu_{0.5}$-$Ge_{0.5}N$: High-stiffness isotropic negative thermal expansion material
竹　中　康　司	工業材料 **57** (2009) 40–42	単一物質ゼロ膨張セラミックスの開発
D. Kato, K. Sekiyama, T. Fukuda	Journal of Robotics and Mechatronics Special issue on “Machine intelligence for Robotics and Mechatronics” (submitted)	Risk management system based on uncertainty estimation by multi-robot and evaluation method of characteristics
T. Mizutani, O. Nakatsuka, A. Sakai, H. Kondo, M. Ogawa, S. Zaima	Solid-State Electronics **53** [11] (2009) 1198–1201	Novel method to introduce uniaxial tensile strain in Ge by microfabrication of $Ge/Si_{1-x}Ge_x$ structures on Si(001) substrates
T. Hayakawa, M. Koduka, M. Nogami, J.R. Duclere, A.P. Mirgorodsky, P. Thomas	Scripta Mater. accepted (2010)	Metal oxide doping effects on Raman spectra and third-order nonlinear susceptibilities of thallium-tellurite glasses
M. Soulis, J. -R. Duclére, T. Hayakawa, V. Couderc, M. Dutreilh-Colas, P. Thomas	Mater. Res. Bull. accepted (2010)	Second harmonic generation induced by optical poling in new TeO_2-Tl_2O-ZnO glasses
T. Hayakawa, M. Hayakawa, M. Nogami, P. Thomas	Opt. Mater. **32** (2010) 448–455	Nonlinear optical properties and glass structure for MO-Nb_2O_5-TeO_2 (M＝Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) glasses
Y. Kishimoto, X. T. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami	J. Lumin. **129** (2009) 1055-1059	Blue light emission from Eu^{2+} ions in sol-gel-derived Al_2O_3-SiO_2 glasses
X.T. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami	IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engin. **1** (2009) 012021-1-7	Size-dependence of LaF_3:Eu^{3+} nanocrystals on Eu^{3+} photoluminescence intensity
M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Masson, T. Merie-Mejean, C. Lasbrugnas, J.C. Champarnaud-Mesjard, T. Hayakawa	Mater. Res. Bull. **44** (2009) 248–253	Formation domain, characterization of new glass within the Tl_2O-TiO_2-TeO_2 system

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
野上正行, 早川知克	新材料・新素材シリーズ〜先端ガラスの産業応用と新しい加工（シーエムシー出版）第 3 編 第 8 章 pp. 246–255 (分担執筆)	ゾル—ゲル法による光機能ナノガラス
野上正行, 早川知克	マテリアル・インテグレーション 第 23 巻 第 01 号 (2010) 27-33	ユウロピウム (Eu) ドープガラスの発光特性
K. Fujita, T. Ito, Mark Klein	Journal of Intelligent and Fuzzy Systems, (2009)	Secure and efficient protocols for multiple interdependent issues negotiation
N. Fukuta, T. Ito	Web Intelligence and Agent Systems: An International Journal **Vol. 7**, No.1 (2009) pp.43–63, IOS Press	Fine-grained efficient resource allocation using approximated combinatorial auctions
藤田桂英, 伊藤孝行, Mark Klein	電気学会論文誌 (C), **vol. 130**, no. 4 (2010) (採録済)	複数論点交渉問題におけるセキュアでスケーラブルな交渉プロトコルの提案
小林真雄, 安藤哲志, 伊藤孝行	電子情報通信学会論文誌 D-I,「ソフトウェアエージェントとその応用特集号」, 電子情報通信学会, **Vol. J 92-D**, No.11 (2009) pp. 1869-1880	Auction Network Trust: 電子商取引ネットワークにおけるユーザ間の関係を利用した評判メカニズム
H. Sugiura, Bipin Khanal, T. Ito, M. Iwasaki, K. Fujita, M. Kobayashi	Proc. of The 12th International Conference on Principles of Practice in Multi-Agent Systems (PRIMA 2009), (2009) pp. 403–416	Smart contractor: A distributed task assignement system based on the simple contract net protocol
T. Yamamoto, T. Ito	International Workshop on Agent-based Collaboration, Coordination, and Decision Support (ACCDS 2009), Nagoya, Dec 13, (2009)	Verification of the effect of introducing an agent in a prediction market
K. Fujita, T. Ito, Mark Klein	The 2009 IEEE/WIC/ACM International Joint Conference on Intelligent Agent Technology (IAT 2009), Milan, Italy, (2009)	A secure and fair negotiation protocol in highly complex utility space based on cone-constraints
M. Iwakami, T. Ito	NETSCI 09, International Workshop and Conference on Complex Networks and their Applications, (2009)	Analyzing network structure of borrowers and lenders in social lending
Ivan Marsa-Maestre, T. Ito, K. Fujita, Miguel A. Lopez-Carmona, Juan R. Velasco, Mark Klein	In the Proceedings of the Twenty-First International Joint Conference on Artificial Intelligence (IJCAI-09)	Balancing utility and deal probability for negotiations in highly nonlinear utility spaces

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
M. Iwakami, T. Ito, Joaquin Delgado	In the Proceeding of the 22nd International Conference on Industrial, Engineering & Other Applications of Applied Intellitent Systems (IEA/AIE 2009), (2009)	An incentive mechanism for increasing repayment rate for online social lending
K. Fujita, T. Ito, Mark Klein	In the Proceedings of the Eighth International Joint Conference on Autonomous Agents and Multi-Agent Systems (AAMAS 2009), (2009)	A secure protocol with approximated fairness in multiple interdependent issue negotiation
T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani	Anal. Sci. **25** (2009) 1107-1113	Methacrylate-ester-based reversed phase monolithic columns for high speed separation prepared by low temperature UV photo-polymerization
Y. Watanabe, H. Sato, Y. Hirai, Ick-soo Kim, S. Hinata, Joo-Yong Kim	Journal of Hazardous Materials, **161**, Nos. 2–3 (2009) 775-780	Novel method to evaluate the net wear volume of bag-filter by ash dust
E. Akiyama, Zuogui Zhang, Y. Watanabe, K. Tsuzaki	Journal of Solid State Electrochemistry, **13**, No.2 (2009) 277–282	Effects of severe plastic deformation on the corrosion behavior of aluminum alloys
渡辺義見, 佐藤　尚	ケミカルエンジニヤリング, **54**, No.4 (2009) 249–254	遠心力混合粉末法による光触媒傾斜機能材料の製造技術
E. Avtokratova, R. Kaibyshev, O. Sitdikov, Y. Watanabe	The Phys. Met. Metall., **107**, No. 3 (2009) 291–297	Behavior of submicrocrystalline aluminum alloy 1570 under cyclic loading conditions
Y. Watanabe, Y. Iwasa, H. Sato, A. Teramoto, K. Abe	Materials Science Forum, **631–632** (2010) 199–204	Fabrication of titanium/biodegradable-polymer FGM for medical application
Shimaa Hassan El-Hadad, H. Sato, Paulo David Sequeira, Y. Watanabe, Y. Oya-Seimiya	Materials Science Forum, **631–632** (2010) 373–378	Effects of the processing temperature of centrifugal casting on the mechanical properties of Al-Al_3Ti FGMs
Shimaa Hassan El-Hadad, H. Sato, Y. Watanabe	Materials Science Forum, **631–632** (2010) 379–384	Investigation of the mechanical properties in Al/Al_3Zr-FGMs fabricated by centrifugal casting method
Y. Inaguma, H. Sato, Y. Watanabe	Materials Science Forum, **631–632** (2010) 441–447	Fabrication of Al-based FGM Containing TiO_2 Nanoparticles by a centrifugal mixed-powder method
K. Tabushi, H. Sato, Y. Watanabe	Materials Science Forum, **631–632** (2010) 449–454	Effect of casting condition on density and hardness gradients of Al-Al_2Cu alloy FGM fabricated by centrifugal *in-situ* method
K. Kinoshita, H. Sato, Y. Watanabe	Materials Science Forum, **631–632** (2010) 455–460	Development of compositional gradient simulation for centrifugal slurry-pouring methods

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
Y. Watanabe, H. Sato, S. Miura	Proceedings of 17th International Conference on Composite Materials (ICCM-17, Edinburgh), D 8.3 (2009) pp.1–10	Nickel-aluminides long-fiber reinforced nickel matrix composite fabricated by a reaction at narrow holes method
Y. Nishimura, Gwang-Ho Kim, Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino, Hae-Ryong Jung, Chang-Yong Kang, Ick-soo Kim	Mater. Sci. Eng. A, **521–522** (2009) 368–371	Effects of e martensite and dislocation behavior by thermomechanical treatment in Fe-Cr damping alloy
Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino, Ick-soo Kim	Mater. Sci. Eng. A, **521–522** (2009) 376–379	Effects of training temperature on damping capacity in thermally cycled Fe-20 mass%Mn alloy
下平圭太, 渡邊千尋, 門前亮一, 佐藤　尚, 渡辺義見	銅と銅合金, **48**, No. 1, (2009) 135–139	Cu-Ni-Si 及び Cu-Ni-Be 系合金の機械的性質
Y. Watanabe, T. Hotta, H. Sato	Proceedings of the 10th Asian Textile Conference (ATC-10), G 1-P-36 (2009) pp. 1–6	Flexible photonic crystal via alumina ball inserted teflon tube
渡　辺　義　見	日本鋳造工学会東海支部 60 周年記念誌, 夢をかたちに　—東海支部この 10 年の歩み—, (2009) 83	鋳造工学と世界遺産
H. Sato, Stefan Zaefferer, Y. Watanabe	ISIJ International, **49**, No.11 (2009) 1784-1791	*In-situ* observation of butterfly-type martensite in Fe-30 wt.%Ni alloy during tensile test using high-resolution EBSD
Ick Soo Kim, Kai Wei, T. Ohta, Byoung-Suhk Kim, Y. Watanabe	Mater. Sci. Forum, **638–642** (2010) 1719–1724	Fabrication of metallized electrospun copper nanofiber Webs
H. Sato, Y. Inaguma, Y. Watanabe	Mater. Sci. Forum, **638–642** (2010) 2160–2165	Fabrication of Cu-based functionally graded materials dispersing fine SiC particles by a centrifugal mixed-powder method
Y. Watanabe, H. Sato, Y, Nishino, Ick-Soo Kim	Mater. Sci. Forum, **638–642** (2010) 2201–2206	Training effects on damping capacity in Fe-Mn and Fe-Mn-Cr alloys
Y. Watanabe, Saifulnizan Jamian, Eri Miura-Fujiwara, H. Sato	Proc. of 11th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE-11), SMS 4–1 (2009) 1–5	Fabrication of active smart composites by a centrifugal mixed-powder method
K. Matsuda, Y. Watanabe, H. Sato, Ick-soo Kim, Y. Fukui	Inter. J. Materials and Product Technology, **39**, Nos. 1–2 (2010) 108–121	Evaluation of particle size and shape distributions in Al-Al_3 Ni *in-situ* functionally graded materials fabricated by a semi-solid forming
E. Kobayashi, Y. Watanabe, T. Kikuchi, T. Sato	Procedings of Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII (2009) 1215–1220	Development of new composite materials for orthopaedic internal fixation consisting of porous titanium alloys and biode-gradable calcium phosphates

論 文 リ ス ト （平成 21 年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　名
Y. Watanabe, Y. Inaguma, H. Sato, E. Miura-Fujiwara	Materials, **2** (2009) 2510–2525	A Novel fabrication method for functionally graded materials under centrifugal force: The centrifugal mixed-powder method
大矢哲也, 小山裕徳, 川澄正史, 斎藤正男	豊田研究報告 **62** (2009) 253–259	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
野本洋平, 山下和彦, 大矢哲也, 小山裕徳, 川澄正史	電気学会誌 印刷中	主成分分析を用いた高齢者と若年者の下肢機能の評価手法の開発

平成22年5月25日　印　刷
平成22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